

УТВЪРЖДАВАМ:

Министър на околната среда
и водите:

ИВЕЛИНА ВАСИЛЕВА



МЕТОДИКА

ЗА

ОПРЕДЕЛЯНЕ НА ПРЕВИШЕНИЯТА НА СРЕДНОДЕНОНОЩНАТА НОРМА НА ФПЧ₁₀, КОИТО МОГАТ ДА СЕ ОТДАДАТ НА ЗИМНОТО ОСОЛЯВАНЕ НА ПЪТИЩАТА

1. Предговор

Настоящата методика се основава на Директива 2008/50/ЕС, чл.21, според който: Държавите-членки могат да посочат зони или агломерации, в които пределно допустимите стойности за ПЧ₁₀ са превишени в атмосферния въздух поради повторното суспендиране на частици при зимното опесъчаване или осоляване на пътищата.

Цел на методиката е да се определят необходимите стъпки и действия, за изготвяне на годишни доклади до ЕК относно редукцията на превишенията на пределно допустимите стойности за ПЧ₁₀ във връзка с чл.21.

2. Позоваване

Commission staff working paper establishing guidelines for determination of contributions from the re-suspension of particulates following winter sanding or salting of roads under the Directive 2008/50/EC on ambient air quality and cleaner air for Europe

БДС EN 12341:2014 - Атмосферен въздух. Стандартен гравиметричен метод за измерване за определяне на концентрацията по маса на PM₁₀ или PM_{2,5} на суспендирани прахови частици

СД CEN/TR 16269 - Околен въздух. Ръководство за определяне на аниони и катиони в PM_{2,5}

3. Обхват на приложение

Методиката е приложима за превишенията на СДН на ФПЧ₁₀ измерени:

- **КЪДЕ?**
 - само в транспортно ориентирани пунктове за мониторинг на КАВ, намиращи се на най-малко 30 km разстояние от морския бряг;
 - пътищата за които е представителен пунктът се осоляват.
- **КОГА?**
 - Слазена е следната последователност от събития:
 - Снеговалеж ⇒ осоляване ⇒ измерените концентрации на хлорни иони са по-високи от фоновите нива;

Методиката не е приложима за крайморски райони.

4. Описание на метода

На основата на химичния състав на използваната сол може да се определи общата концентрация на солта чрез концентрацията на хлорид във ФПЧ₁₀. Методът изисква ежедневен химичен анализ на пробите, съдържащи ФПЧ₁₀, от дните, за които ще се прилага редуциране на превишенията в следствие на зимно осоляване. Анализът цели откриване на веществата, свързани с дейностите по зимно осоляване. В повечето случаи това е вещество, съдържащо хлор. Необходима е информация относно химичния състав на солта, която е разпръсната върху пътната настилка. Трябва да се гарантира, че никакви други източници на сол не са причина за повишаването на концентрацията на ФПЧ₁₀, например пръски от морето. По тази причина методиката не е приложима за крайморските райони. С цел да бъде изключен приносът на други природни източници на хлорид, в пробите (от извънградски фонов ПМ, представителен за страната), съдържащи ФПЧ₁₀, се определя концентрацията на хлорни иони чрез измерване на случаен принцип всяка седмица в продължение на едно денонощие, равномерно разпределено в рамките на годината, или 8 седмици, равномерно разпределени през годината. Резултатите се осредняват, за да се получи фоновото ниво на хлорид в преби, съдържащи ФПЧ₁₀.

За да се определи каква част от хлорида в дадена зимна преба, съдържаща ФПЧ₁₀, се дължи на осоляващия материал, от общото количество хлорид в нея се изважда фоновото ниво. Остатъкът се дължи на осоляващия материал и се приспада от концентрацията на ФПЧ₁₀.

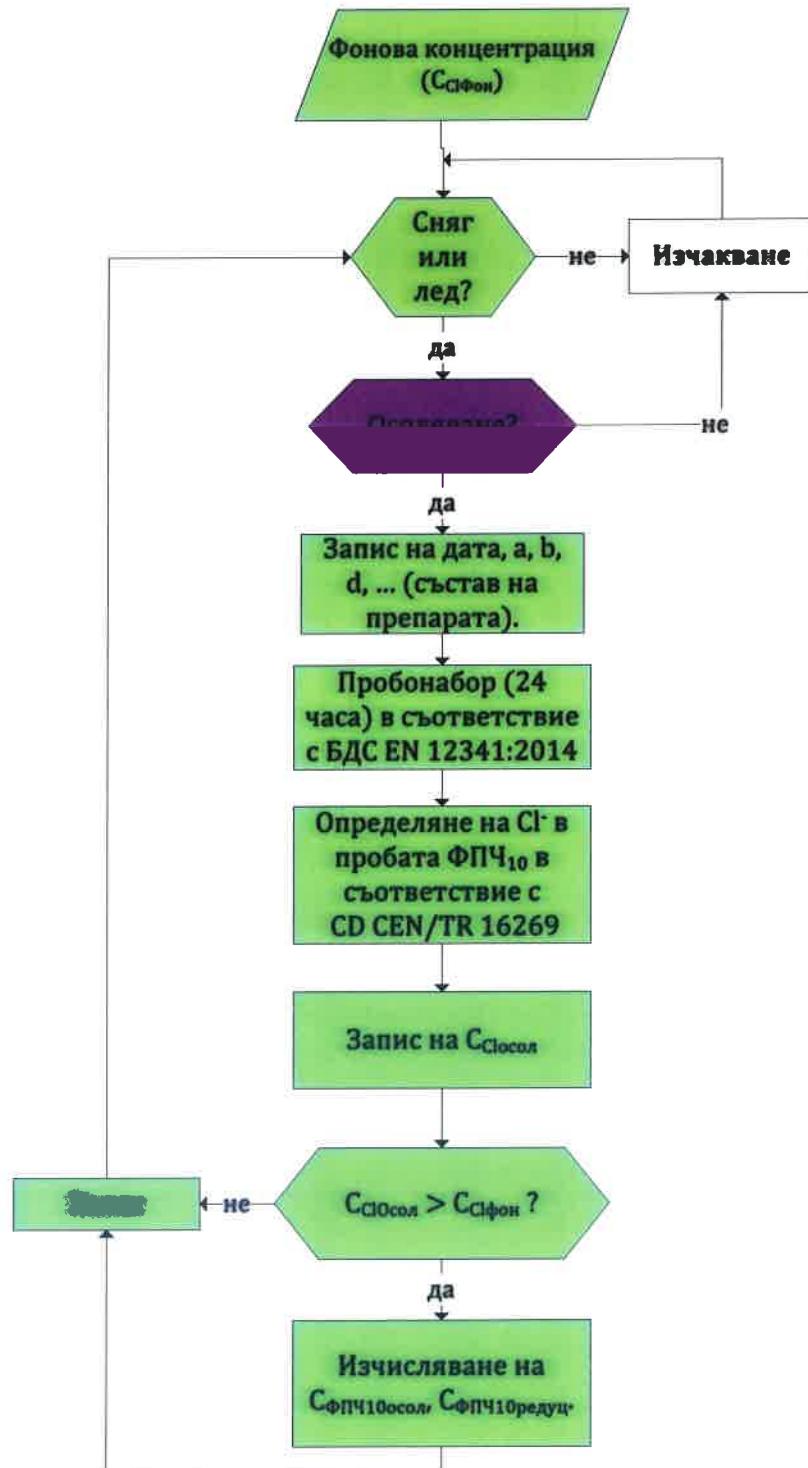
Прилагането на химичния анализ за определяне на приноса на зимното осоляване се състои в:

- Събиране на информация относно химичните свойства на солта, разпръсната върху пътна настилка в близост до мониторинговия пункт;
- Химичен анализ на хлорид или други химични елементи от пробите, съдържащи ФПЧ₁₀, които съответстват на разпръснатата сол;
- Гарантиране на това, че високите концентрации на тези елементи не са в резултат на други източници;
- Изваждане на фракцията, получена от осоляващия материал, от концентрацията на ФПЧ₁₀.

На блок-схемата по-долу (фигура 1), е представена последователността от събития и действия, които да доведат до коректни записи на данни и последващо

изготвяне на годишен доклад до ЕК. Блоковият алгоритъм се отнася за един период от време, който започва с осоляване на пътната настилка и приключва когато измерената концентрация на хлорни иони спадне до нивото на фоновата. Процедурата се повтаря за всеки нов такъв период, като в края на годината от записите и протоколите се оформя годишен доклад.

Забележка: Запис представлява един ред от протокола.



Фигура 1. Блоков алгоритъм на методиката

Легенда:

Съответната РИОСВ отговаря за събитие/действие, описано в зелен блок;

Съответната община отговаря за събитие/действие, описано в лилав блок -
Съответната община изпраща информация до съответната РИОСВ относно
това кога е извършена зимна обработка на пътищата чрез осоляване.

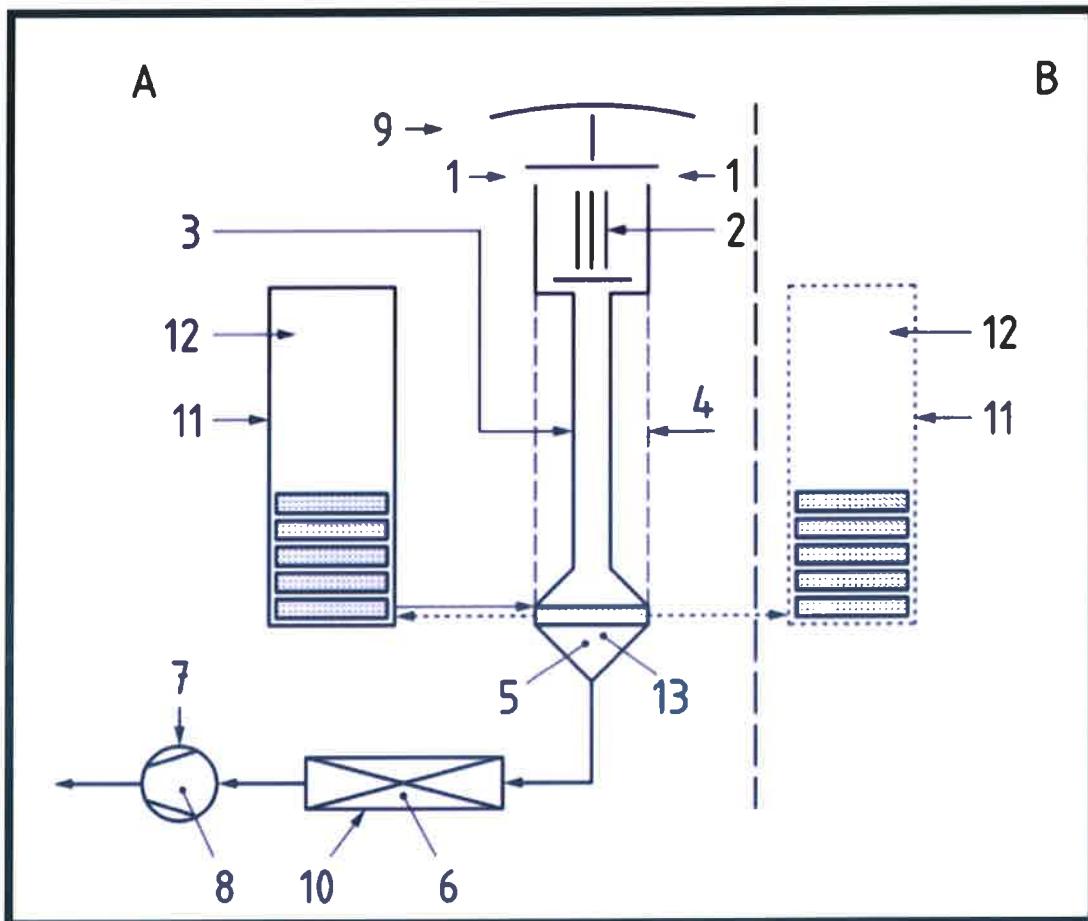
4.1. Апаратура за вземане на преби

Апаратурата за вземане на преби е в съответствие с БДС EN 12341:2014.

Системите за последователен пробонабор за стандартните измервателни методи за ФПЧ₁₀ и ФПЧ_{2,5} обикновено се състоят от следните елементи:

- Сепаратор на частици;
- Пробовземна линия;
- Държач на филтър и филтър;
- Система за регулиране на дебита;
- Устройство за автоматична смяна на филтъра;
- Съоръжения за съхранение на филтри в пробовземното устройство.

На фиг. 2 е представена схема на стандартно пробовземно устройство за ФПЧ.



Фигура 2. Схема на стандартно пробовземно устройство за ФПЧ

Легенда към фиг. 2:

- Кожух (опция);
----- Път на празен - пълен филтър;
1. Проба въздух (T_a , P_a);
2. Импактор;
3. Пробовземна линия;
4. Кожух (опция);
5. Държач за филтър;
6. Съоръжение за измерване на дебита;
7. Помпа;
8. Система за регулиране на дебита;
9. Измерване на температурата T_a и налягането P_a ;
10. Измерване на температурата T и налягането P ;
11. Устройство за автоматична смяна на филтъра и съоръжения за съхранение на филтри в пробовземното устройство;
12. Измерване на температурата на съхранение;
13. Измерване на температурата на въздуха около филтъра.

Импакторът трябва да бъде изработен от инертен, корозионно-устойчив, електропроводим материал като неръждаема стомана или анодизиран алуминий, или алуминиева сплав.

Пробовземната линия трябва да бъде изработена от инертен, корозионно-устойчив, електропроводим материал като неръждаема стомана или анодизиран алуминий. Не трябва да има извивки и трябва да бъде вертикална. Дължината на свързващата пробовземна линия между импактора и държача на филтъра не трябва да бъде повече от 3 m. Пробовземната линия трябва да бъде проектирана така че да минимизира ефекта на слънчевото нагряване, за да може температурата на пробата въздух да бъде възможно най-близка до тази на околната среда. Температурата на свързващата пробовземна линия трябва да бъде запазена възможно най-близка до околната температура, за да се избегне контактът на взетия въздух със студени повърхности, което може да доведе до кондензация, например чрез обдухване с въздух от околната среда покрай пробовземната линия.

Филтърният държач трябва да бъде изработен от инертен, корозионно-устойчив материал като неръждаема стомана или анодизиран алуминий. Могат да бъдат използвани полимерни материали като поликарбонат, РОМ (polyoxymethylene) или PTFE (polytetrafluoroethylene).

За да се минимизира замърсяването на пробите, всички компоненти на държача на филтъра, които са в контакт с него, трябва да бъдат изработени от подходящ материал с възможно най-ниско съдържание на метал и сол, като polytetrafluoroethene (PTFE), стъкло, кварц и т.н.

Филтърният държач трябва да бъде подходящ за поставяне на кръгли филтри, с диаметър на експонираната площ, през която преминава пробата въздух, е между 34 mm и 44 mm.

Основата на филтърния държач трябва да бъде мрежа, изработена от неръждаема стомана, поликарбонат, РОМ или PTFE.

Температурата на филтърния държач и на филтъра трябва да бъде възможно най-близка до околната температура.

Филтрите трябва да имат разделителна ефективност поне 99.5 % за частици с аеродинамичен диаметър $0.3 \mu m$.

Филтрите трябва да са изработени от стъклени или кварцови нишки, PTFE или стъклени нишки покрити с PTFE.

Пробовземното устройство трябва да може да предостави информация относно времената на начало и край на пробовземане за всеки отделен филтър.

4.2. Пробовземане

Вземането на преби, съдържащи ФПЧ₁₀, се извършва в съответствие с БДС EN 12341:2014.

Пробовземните устройства са с нормален дебит от $2.3 m^3/h$, а пробовземният период трябва да бъде (24 ± 1) часа и трябва да бъде записан с точност от ± 5 минути.

Филтърните държачи трябва да бъдат заредени със стандартизиранi празни филтри в незамърсена среда, подсигурявайки проследяемостта на филтъра и неговата позиция в касетата за филтри за последователно пробовземане.

4.3. Определяне на аниони и катиони във ФПЧ₁₀

След пробовземането филтърът се транспортира до лабораторията, където катионите и анионите се привеждат в разтвор чрез ултразвукова екстракция с дейонизирана вода. Полученият екстракт се анализира отделно за аниони и катиони чрез йонообменна хроматография (за всички йони) или чрез ICP-OES (за катиони с изключение на амониевия).

4.3.1. Анализ

За екстрагиране на водоразтворими съставки от филтрите с ФПЧ₁₀ може да бъде използван целият филтър или част от него, представляваща филтъра като цяло. Това може да бъде направено чрез използване на подходящо режещо приспособление за получаване на точно определена част от експонираната площ на филтъра.

4.3.2. Екстракция на проба

Филтрите се поставят в епруветка и се добавя дейонизирана вода. Обемът на екстрактът трябва да бъде, колкото се може по-малък, но достатъчен за пълното покриване на пробата, обикновено поне $10 ml$ за $47 mm$ филтри.

Епруветките трябва да бъдат експонирани в ултразвукова вана за поне 30 минути за достигане на пълна екстракция.

4.3.3. Подготвяне на пробата

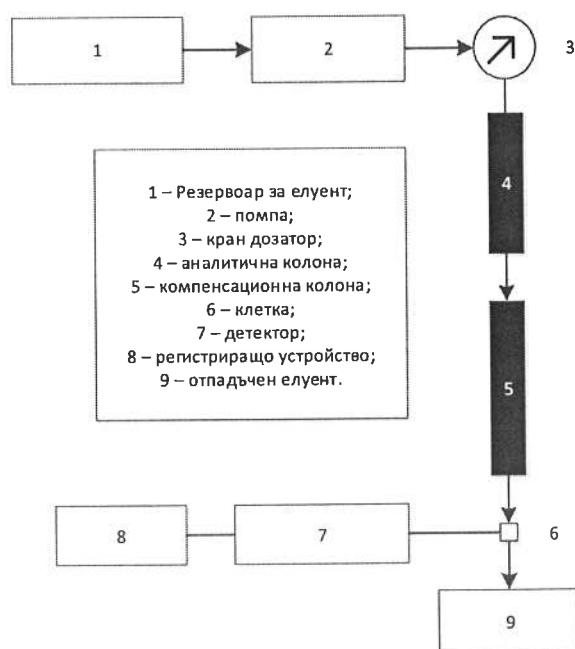
Ако се очаква наличие на някакъв филтърен материал в екстракта, екстрактиите трябва да бъдат филtrувани или центрофугирани преди анализа.

4.3.4. Анализ на екстракти

Анализът на NO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- , NH_4^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} трябва да съответства на БДС EN ISO 10304-1:2009 и БДС EN ISO 14911:2002 за йонообменна хроматография или процедурата описана в глава 4.1 на ръководството ЕМЕР.

Малък обем от пробата, обикновено по-малко от 0,5 ml, се въвежда в системата за впръскване на йонообменния хроматограф. Пробата се смесва с елуент и се изпомпва през резервоар за елуент, колона за разделяне, компенсационна колона и детектор.

Йонообменният хроматограф трябва да бъде калибриран със стандартни разтвори, съдържащи известни концентрации на йоните. Необходими са поне 5 калибриращи разтвора и един нулев стандарт (празна проба – дейонизирана вода) за съставяне на подходяща калибровъчна крива. Концентрационния диапазон зависи от пробата. Калибровъчната крива трябва да обхваща стойности на концентрацията по-ниски и по-високи от измерената.



Фигура 3. Блок-схема на йонен хроматограф

На фиг. 3 е представена блок-схема на принципното устройство на йонен хроматограф.

Стандартите за калибриране могат да съдържат 0, 0.5, 1.0, 2.5, 5.0 и 10.0 mg/l от различните йони.

Трябва да се обърне особено внимание на контролирането на замърсяването на лабораторния въздух с амоняк. Всички реактиви трябва да бъдат с доказано аналитично качество. Водата, използвана за разреждане, трябва да бъде дейонизирана и филтрирана.

4.3.5. Изчисляване на масата на анионите и катионите в околнния въздух

Масовата концентрация на аниони и катиони във ФПЧ₁₀ от околния въздух може да се опише, използвайки стандартния метод, чрез следното уравнение:

$$\gamma_{amb} = \frac{m_{ion}}{V_{amb}}, \quad (1)$$

където γ_{amb} е масовата концентрация на аниони и катиони в атмосферния въздух, $\mu g/m^3$;

V_{amb} – обемът на атмосферния въздух, преминал през филтъра при пробовземането, m^3 ;

m_{ion} – коригирана по празен филтър маса на катиони или аниони, измерени в проби от ФПЧ, μg .

Масата на анионите и катионите, измерена в пробата събрана на филтъра, може да бъде изчислена чрез:

$$m_{ion} = \frac{m_{ext}x_{ext}}{r}, \quad (2)$$

където x_{ext} е коригирана по празен филтър масова част на аниони или катиони в екстракта от ФПЧ, $\mu g/g$;

m_{ext} – масата на екстракционния разтвор, g ;

r – отношението на частта от филтъра отделена за екстракция към общата площ на филтъра, m^2/m^2 .

Когато е използван целият филтър за екстракция, а не част от него, r ще бъде равно на единица без неопределеност и може да бъде пренебрегнато.

Масата на фракцията от аниони и катиони в екстрактът от ФПЧ може да бъде изчислена чрез:

$$x_{ext} = \frac{I_{sam} - \bar{I}_{blk}}{\dot{V}_{cal}}, \quad (3)$$

където I_{sam} е площта на пика на йонната хроматограма за съответния ион, измерен на филтърната проба;

\bar{I}_{blk} – средната площ на пика на йонната хроматограма за съответния ион, измерена на определен брой празни филтри;

\dot{V}_{cal} – градиентът на калибровъчната крива (чувствителност) от йонообменният хроматограф, $g/\mu g$.

Уравнение (3) предполага, че за екстрагирането на филтъра с пробата и празния филтър е използвана едно и също количество разтвор. Ако това не е така, трябва да се направи подходяща корекция, базирана на разликата в масата на разтвора, в уравнение (3).

За целите на методиката величината γ_{amb} представлява концентрацията на хлорните аниони в пробите от ФПЧ₁₀, поради което по-нататък в настоящата методика ще бъде означавана с C_{Cl} .

4.3.5.1. Корекция за съдържание на иони във филтърния материал

Не е възможно да се измери съдържанието на иони във филтрите, използвани при пробовземане преди да се извърши то. По тази причина е важно да се измери съдържанието на иони в няколко празни филтъра от една и съща партида, за да се получат средната стойност и дисперсията им.

Определянето на масата на йони в празния филтър може да се извърши чрез използване на аналогични взаимовръзки на уравнения (2) и (3), но в този случай празният филтър се разглежда като проба, а екстрагиращият агент като празна проба.

5. Изчисления

Фоновата концентрация на хлорните йони ($C_{Cl_{фон}}$) от пробите на ФПЧ₁₀ (от извънградски фонов ПМ, представителен за страната) може да се определя чрез измерване на случаен принцип всяка седмица в продължение на едно денонощие, равномерно разпределено в рамките на годината, или 8 седмици, равномерно разпределени през годината.

$$C_{Cl_{фон}} = \frac{\sum_{i=1}^n C_{Cl_i}}{n}, \mu\text{g}/\text{m}^3, \quad (4)$$

където

n – броят на измерванията.

C_{Cl_i} – измерената концентрация на хлорни йони в ден i.

Изчисляване на концентрацията на хлорните йони дължаща се на зимно осоляване на пътищата:

$$C_{Cl_{осол}} = C_{Cl} - C_{Cl_{фон}}, \mu\text{g}/\text{m}^3, \quad (5)$$

където

$C_{Cl_{осол}}$ – концентрацията на хлорни йони дължаща се на осоляване.

C_{Cl} – концентрацията на хлорни йони в пробата от ФПЧ₁₀, събрана в пункт XX

От изчислената концентрация $C_{Cl_{осол}}$, в зависимост от химичния състав на използваната сол се изчислява масовата концентрация на $C_{ФПЧ_{10} осол}$ от осоляване в $\mu\text{g}/\text{m}^3$ по формула:

$$C_{ФПЧ_{10} осол} = a \frac{110}{70} C_{Cl_{осол}} + b \frac{58}{35} C_{Cl_{осол}} + d \frac{94}{70} C_{Cl_{осол}}, \mu\text{g}/\text{m}^3, \quad (6)$$

където

a,% - съдържание на $CaCl_2$ в препарата за осоляване;

b,% - съдържание на $NaCl$ в препарата за осоляване;

d,% - съдържание на $MgCl_2$ в препарата за осоляване;

$\frac{110}{70}, \frac{58}{35}, \frac{94}{70}$ – стехиометрични съотношения на молекулната маса на съответната сол към масата на хлора в съответната сол.

От изчислената масова концентрация на $C_{ФПЧ_{10} осол}$ се изчислява $C_{ФПЧ_{10} редуцирана}$

$$C_{ФПЧ_{10} редуцирана} = C_{ФПЧ_{10}} - C_{ФПЧ_{10} осол}, \quad (7)$$

където:

$C_{\text{ФПЧ}_{10} \text{ осол}}$ е концентрация на ФПЧ₁₀, дължаща се на зимно осоляване, в пункт XX, $\mu\text{g}/\text{m}^3$;

$C_{\text{ФПЧ}_{10}}$ – измерена концентрация на ФПЧ₁₀ в пункт XX, $\mu\text{g}/\text{m}^3$;

$C_{\text{ФПЧ}_{10} \text{ редуцирана}}$ е концентрацията на ФПЧ₁₀ в XX след редуциране на превищението на средноденонощната норма за ФПЧ₁₀ в следствие на зимно осоляване, $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

6. Форма на протокола

В таблици 1 и 2 са представени формите на протоколите със записи доказващи, че част от концентрацията на ФПЧ₁₀, измерена съответно в МП „РИОСВ гр. В. Търново“ и МП „РИОСВ гр. Хасково“ се дължи на зимното осоляване на пътищата. Такъв протокол се изготвя за всеки транспортно ориентиран пункт за мониторинг на КАВ, когато пътищата за които е представителен пунктът се осоляват и той се намира на най-малко 30 km разстояние от морския бряг В края на годината протоколите се предават в ИАОС и се прилагат към годишния доклад на Р. България до ЕК.

Габлица 1. Форма на протокола със записи доказващи, че част от концентрацията на $\Phi\text{Ч}_{10}$, измерена в МП „РИОСВ гр. В. Търново“ се дължи на зимното осоляване на пътищата.

(1) Месец	(2) Ден от месеца	(3) Измерена концентрация на ФПЧ ₁₀ в РИОСВ гр. В. Търново, µg/m ³	(4) Осоляване на пътната настилка	(5) Състав на използванието препарати	(6) Фонова концентрация на хлор, µg/m ³ $C_{Cl_{фон}}$	(7) $C_{Cl_{осол}} >$ $C_{Cl_{фон}}$? ?	(8) Дни, отоварячи на условията за приспадане	(9) Концентраци- я на хлорни йони	(10) Изчислена концентрация на ФПЧ ₁₀	(11) Редуцирана концентрация на ФПЧ ₁₀ , за пункт РИОСВ гр. В. Търново, µg/m ³ $C_{ФПЧ_{10,редуцирана}}$
1	15	45.8	Да	100% NaCl	0.0085	Да	Да	0.0121	2.0082	43.79
1	16	62.9	Да	100% NaCl	0.0085	Да	Да	0.0615	10.1995	52.70
1	17	82.6	Да	100% NaCl	0.0085	Да	Да	0.0305	5.0497	77.55

Задележка: Записите в колона (б) са јзг основа на химически анализи на проби от крајградски фонови пункти „Копитото“.

Таблица 2. . Форма на протокола съз записи доказаващи, че част от концентрацията на $\Phi\text{Ч}_{10}$, измерена в МП „РИОСВ гр. Хасково“ се дължи на зимното осоляване на пътищата.

(1) Месец	(2) Ден от месеца	(3) Измерена концентрация на ФПЧ в РИОСВ гр. Хасково, $\mu\text{g}/\text{m}^3$	(4) Осоляване на пътната настилка	(5) Състав на използваниите препарати	(6) Фонова концентрация на хлор, ng/m^3 $C_{CL_{фон}}$	(7) $C_{CL_{осол}} >$ $C_{CL_{фон}}$? ?	(8) Дни, отговарящи на условията за припадане	(9) Концентрация на хлорни йони дължаща се на осоляване в пробата от ФПЧ ₁₀ в пункт РИОСВ гр. Хасково, $\mu\text{g}/\text{m}^3$ $C_{CL_{осол}}$	(10) Изчислена концентрация на ФПЧ ₁₀ , за пункт РИОСВ гр. Хасково, $\mu\text{g}/\text{m}^3$ $C_{ФПЧ_{10,редуцирана}}$	(11) Редуцирана концентрация на ФПЧ ₁₀ , за пункт РИОСВ гр.
1	15	84.7	Да	100% NaCl	0.0085	Да	Да	0.0201	3.3306	81.37
1	16	131	Да	100% NaCl	0.0085	Да	Да	0.0398	6.5999	124.40
1	17	117.3	Да	100% NaCl	0.0085	Да	Да	0.0945	15.6619	101.64
								0.0085		

Задание 2: Запишите в колонки (а) и (б) суть основы на химически анализе на пробах от краинградски фонови пункти „Копитото“.