

SEZONOWA ZMIENNOŚĆ ŹRÓDEŁ PYŁÓW ZAWIESZONYCH NA PRZYKŁADZIE KRAKOWA

SEASONAL VARIABILITY OF PARTICULATE MATTER SOURCES ON THE EXAMPLE OF KRAKOW

**Alicja Skiba^{1,*}, Katarzyna Styszko¹, Lucyna
Samek¹, Zbigniew Gorczyca¹, Mirosław Zimnoch¹,
Kazimierz Róžański¹**

¹*AGH Akademia Górniczo-Hutnicza*
**e-mail: skiba@agh.edu.pl*

Abstract

Wykaz stosowanych symboli i oznaczeń

Wprowadzenie


1. Aerozole atmosferyczne: rodzaje i źródła emisji
2. Charakterystyka obszaru badań
3. Metodyka pomiarów i baza aparaturowa
4. Metody interpretacji wyników
5. Dyskusja wyników badań
6. Podsumowanie

Podziękowania

Piśmiennictwo cytowane


Dr inż. Alicja Skiba – adiunkt na Wydziale Fizyki i Informatyki Stosowanej Akademii Górniczo-Hutniczej, w swojej pracy naukowej skupia się na zagadnieniach jakości powietrza, w szczególności na analizie chemicznej i izotopowej pyłów zawieszonych i gazów cieplarnianych.



 <https://orcid.org/0000-0002-7346-8267>


Dr hab. inż. Katarzyna Styszko, prof. AGH – profesor uczelni na Wydziale Energetyki i Paliw, Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie. Prowadzi prace badawcze związane z emisją do środowiska mikrozanieczyszczeń, między innymi pozostałości farmaceutyków, środków pielęgnacji osobistej oraz mikroplastiku. Procesów przemian zachodzących z ich udziałem oraz zastosowania epidemiologii opartej na analizie ścieków jako źródła informacji o jakości życia i narażenia na zanieczyszczenia środowiska. Ponadto prowadzi prace badawcze z zakresu składu chemicznego pyłu zawieszzonego i jego wpływu na zdrowie.



 <https://orcid.org/0000-0003-0092-3772>


Dr hab. inż. Lucyna Samek, prof. AGH – Profesor AGH na Wydziale Fizyki i Informatyki Stosowanej Akademii Górniczo-Hutniczej. Specjalista w zakresie analizy składu pierwiastkowego metodą fluorescencji rentgenowskiej różnych materiałów (środowiskowych, obiektów ceramiki zabytkowej). Zajmuje się badaniami jakości powietrza, analizą składu pyłów powietrza oraz określaniem źródeł emisji i ich udziału w zanieczyszczeniach. Badania dotyczą pyłów na zewnątrz jak i wewnątrz pomieszczeń np. w uzdrowiskach. Badania ceramiki zabytkowej obejmują obiekty z Muzeum Zamku Królewskiego na Wawelu.



 <https://orcid.org/0000-0001-8636-2771>


Dr inż. Zbigniew Gorczyca - adiunkt na Wydziale Fizyki i Informatyki Stosowanej Akademii Górniczo-Hutniczej, w pracy naukowej stosuje spektrometrię mas stosunków izotopowych (IRMS) w badaniach składu izotopowego wodoru ($\delta^2\text{H}$) i tlenu ($\delta^{18}\text{O}$) w wodach opadowych, podziemnych i powierzchniowych oraz węgla ($\delta^{13}\text{C}$) w atmosferycznym dwutlenku węgla i w pyłach zawieszonych.



 <https://orcid.org/0000-0002-1643-4589>

Dr hab. inż. Mirosław Zimnoch, prof. AGH - Prodziekan ds. Nauki i Współpracy na Wydziale Fizyki i Informatyki Stosowanej Akademii Górniczo-Hutniczej, w swojej pracy naukowej zajmuje się badaniem obiegu węgla, pomiarami gazów cieplarnianych, modelowaniem atmosfery oraz wykorzystaniem naturalnych znaczników izotopowych w badaniach atmosferycznych.



 <https://orcid.org/0000-0002-0594-9376>

Prof. dr hab. inż. Kazimierz Różański - emerytowany profesor na Wydziale Fizyki i Informatyki Stosowanej Akademii Górniczo-Hutniczej. Zajmuje się zastosowaniami metod izotopowych w Naukach o Ziemi.



 <https://orcid.org/0000-0003-4704-0379>

ABSTRACT

We are observing a long-term trend, which is the growing interest of scientists and the general public, in air quality and air pollution, both in Poland and around the world.

The deterioration of air quality is influenced by both anthropogenic and natural factors. The most well-known sources of anthropogenic emissions into the atmosphere include the combustion of fossil fuels and biomass, transportation, industry, as well as agricultural activities. Natural sources include, for example, grass pollen, soil erosion, wildfires, and volcanic emissions.

One of the primary pollutants emitted into the atmosphere is particulate matter (PM) – an aerosol with a complex composition. It may contain chemical compounds considered carcinogenic, and long-term exposure to high concentrations can lead to adverse health effects. Therefore, in 2021, the World Health Organization (WHO) published recommended limits for particulate matter fractions PM_{10} and $PM_{2.5}$.

In the doctoral dissertation of Alicja Skiba entitled „Seasonal variability of air pollution sources in Kraków during the period of 2018-2019, based on analyses of chemical and isotopic composition”, the sources of particulate matter in a major urban center – Krakow, were studied. Two particulate matter fractions (PM_1 and PM_{10}) were analyzed, with daily samples collected between April 21, 2018, and March 19, 2019. These samples underwent the following analyses: ion chromatography, high-performance anion-exchange chromatography with pulsed amperometric detection, energy-dispersive X-ray fluorescence spectrometry, thermo-optical analysis of OC/EC, and mass spectrometry (AMS and IRMS). The results were interpreted using methods such as positive matrix factorization (PMF).

The application of PMF revealed five emission sources: coal and biomass (solid fuel) combustion, secondary inorganic aerosols, road emissions, soil matter, industry and other unidentified sources. The results showed significant variability in emissions from coal and biomass combustion between the heating and non-heating seasons (a substantial increase from several percent to as much as 41%). Industrial emissions exhibited a relatively stable contribution throughout the year, ranging from approximately 14% to 24%, depending on the fraction and season.

Keywords: air quality, air pollution, smog, Krakow, particulate matter

Słowa kluczowe: jakość powietrza, zanieczyszczenie powietrza, smog, Kraków, pył zawieszony

WYKAZ STOSOWANYCH SKRÓTÓW

PM ₁ , PM _{2.5} , PM ₁₀	– pył zawieszony (ang. particulate matter) o średnicy aerodynamicznej odpowiednio: mniejszej lub równej 1 μm, 2,5 μm, 10 μm
WHO	– Światowa Organizacja Zdrowia (ang. World Health Organization)
PMF	– dodatnia faktoryzacja macierzy (ang. positive matrix factorization)
EF	– współczynnik wzbogacenia (ang. enrichment factor)
WFiIS	– Wydział Fizyki i Informatyki Stosowanej
OC, EC	– węgiel organiczny (ang. organic carbon), węgiel elementarny (ang. elemental carbon)
GIOŚ	– Główny Inspektorat Ochrony Środowiska
SIA	– wtórne aerozole nieorganiczne (ang. secondary inorganic aerosols)

WPROWADZENIE

Obserwujemy wieloletni trend, jakim jest utrzymujący się zarówno w Polsce jak i na świecie wzrost zainteresowania zarówno naukowców, jak i pozostałych mieszkańców globu tematyką jakości oraz zanieczyszczenia powietrza.

Na pogorszenie jego jakości mają wpływ zarówno czynniki antropogeniczne jak i naturalne. Do najbardziej znanych źródeł emisji zanieczyszczeń antropogenicznych do atmosfery należy spalanie paliw kopalnych i biomasy, transport, przemysł, ale także zanieczyszczenia związane z działalnością rolniczą. Do źródeł naturalnych możemy zaliczyć np. pylenie traw, erozje gleby, pożary oraz emisje wulkaniczne.

Jednym z podstawowych zanieczyszczeń emitowanych do atmosfery jest pył zawieszony (PM, ang. particulate matter) – jest on aerozolem o kompleksowym składzie. W jego skład wchodzić mogą związki chemiczne uważane za rakotwórcze, stąd długotrwałe narażenie na jego wysokie stężenia, może nieść za sobą negatywne konsekwencje zdrowotne. Dlatego też w 2021 roku Światowa Organizacja Zdrowia w opublikowała zalecane limity dla pyłu zawieszonego frakcji PM_{10} i $PM_{2.5}$.

W rozprawie doktorskiej dr inż. Alicji Skiby pt. „Zmienność sezonowa źródeł zanieczyszczeń pyłowych powietrza w Krakowie w okresie 2018-2019 w oparciu o badania składu chemicznego i izotopowego”, pokazano jakie są źródła pyłów zawieszonych na przykładzie dużego ośrodka miejskiego - Krakowa. Przebadano dwie frakcje pyłu zawieszonego (PM_1 i PM_{10}), pobrane dobowe próbki pochodziły z okresu 21.04.2018-19.03.2019. Zostały one poddane następującym analizom: chromatografii jonowej, wysokosprawnej chromatografii anionowymiennej z pulsacyjnym detektorem amperometrycznym, spektrometrii fluorescencji rentgenowskiej, analizie termooptycznej OC/EC oraz spektrometrii masowej (AMS i IRMS). Następnie otrzymane wyniki poddano interpretacji wykorzystując m.in. metodę dodatniej faktoryzacji macierzy (ang. PMF, positive matrix factorization). W wyniku zastosowania PMF uzyskano 5 źródeł emisji: spalanie węgla i biomasy (paliw stałych), wtórne aerozole nieorganiczne, emisje drogowe, materię glebową, przemysł i pozostałe niezidentyfikowane źródła pyłu. Wyniki pokazują m.in. znaczną zmienność źródła związanego ze spalaniem węgla i biomasy pomiędzy sezonem niegrzewczym i grzewczym (znaczący wzrost od kilkunastu do nawet 41%), z kolei źródła związane m.in. z przemysłem przejawiały stały poziom w ciągu roku ok. 14-24% w zależności od frakcji i pory roku.

1. AEROZOLE ATMOSFERYCZNE: RODZAJE I ŹRÓDŁA EMISJI

Aerozole, czyli koloidy, których fazą dyspergującą jest powietrze, a fazą zdyspergowaną cząstki ciekłe lub stałe, wchodzą, obok gazów, w skład atmosfery ziemskiej. Standardowo dzieli się je na aerozole pierwotne (emitowane bezpośrednio ze źródeł do atmosfery cząstki stałe/ciekłe np. pył zawieszony, sól morską) i wtórne (należą tutaj np. azotany, siarczany - powstają na skutek reakcji i przemian gazów takich jak SO_2 , NH_3 , czy NO_x w atmosferze). Skład chemiczny aerozoli jest zróżnicowany, zawartość poszczególnych składników różni się w odmiennych porach roku, a nawet porach dnia, silnie zależy od występujących w pobliżu źródeł emisji, a także od warunków meteorologicznych.

Pył zawieszony (PM, ang. particulate matter) jest aerozolem o kompleksowym składzie, wśród jego składników możemy wymienić szereg jonów (np. NO_3^- , SO_4^{2-} , K^+ , NH_4^+ , Cl^- , Na^+), metali (np. K, Fe, Mn, Ni), niemetalu (np. Cl, S), składową węglową (w tym węgiel organiczny, w którego skład wchodzi szereg związków organicznych oraz węgiel elementarny) – niebagatelną rolę w określaniu źródeł emisji PM stanowi także zróżnicowany skład izotopowy węgla we wspomianej składowej węglowej (w szczególności stosunek $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ oraz $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$).

Jednoznacznie wykazano negatywny wpływ pyłów zawieszonych na zdrowie człowieka. Do negatywnych skutków zdrowotnych związanych z ekspozycją na pył zawieszony należą m.in. choroby układu oddechowego (np. astma, przewlekłe zapalenie oskrzeli) i układu sercowo-naczyniowego (np. choroba niedokrwienna serca, zwiększone ryzyko arytmii) [1], stanowią one zagrożenie także dla wielu innych układów organizmu, w tym moczowego, rozrodczego, czy nerwowego [1]–[3]. W związku z powyższym, Światowa Organizacja Zdrowia (WHO, ang. World Health Organization) opublikowała w 2021 roku nowe globalne rekomendacje dotyczące limitów stężeń kluczowych zanieczyszczeń powietrza, w tym pyłów zawieszonych o średnicy aerodynamicznej mniejszej niż $2,5\ \mu\text{m}$ ($\text{PM}_{2.5}$) i o średnicy aerodynamicznej mniejszej niż $10\ \mu\text{m}$ (PM_{10}) [4]. Wyszczególniono je poniżej:

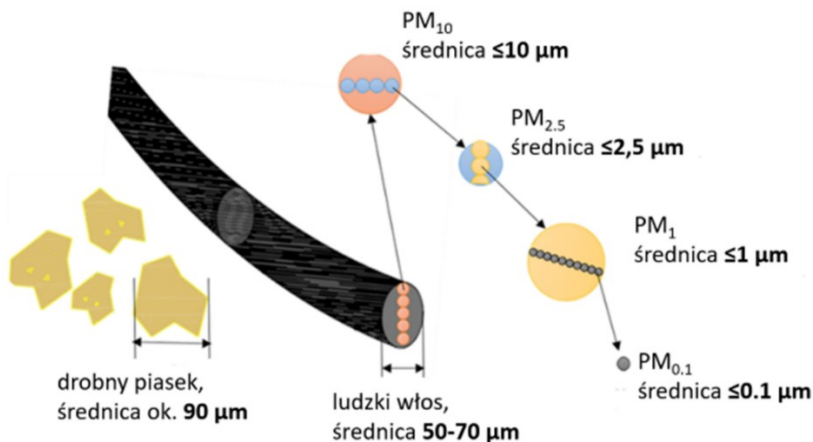
a) $\text{PM}_{2.5}$:

- Średnia roczna: $5\ \mu\text{g}/\text{m}^3$
- Średnia dzienna (24 godziny): $15\ \mu\text{g}/\text{m}^3$

b) PM_{10} :

- Średnia roczna: $15\ \mu\text{g}/\text{m}^3$
- Średnia dzienna (24 godziny): $45\ \mu\text{g}/\text{m}^3$

Warto zauważyć, że rozróżniamy także PM o średnicy aerodynamicznej mniejszej niż $2,5 \mu\text{m}$, jednak tak małe średnice nie zostały ujęte w rekomendacjach przedstawionych przez WHO. Na Rysunku 1 ukazano średnice poszczególnych frakcji pyłu zawieszzonego na tle ludzkiego włosa i ziarenka piasku.



Rysunek 1. Porównanie rozmiaru pyłu zawieszzonego różnych frakcji na tle średnicy ludzkiego włosa i ziarenka piasku ([5], zmodyfikowano).

Figure 1. Comparison of the size of particulate matter of different fractions against human hair and fine beach sand ([5], modified).

Źródła aerozoli atmosferycznych możemy podzielić na antropogeniczne i naturalne, przykład takiego podziału zilustrowano na Rysunku 2.

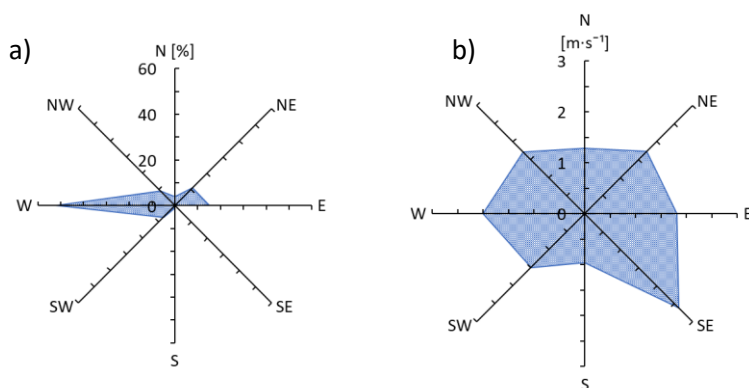


Rysunek 2. Podział źródeł aerozoli ze względu na pochodzenie ([6], zmodyfikowano).

Figure 2. Division of aerosol sources by their origin ([6], modified).

2. CHARAKTERYSTYKA OBSZARU BADAŃ

Kraków jest miastem położonym w Małopolsce na terenie 5 makroregionów geograficznych, jest stolicą regionu, a także drugim co do wielkości i liczby ludności miastem Polski. Liczba mieszkańców w 2019 roku wynosiła 779115, a jego łączna powierzchnia 327 km² [7]. Kraków jest usytuowany w nieszczęśliwej dolinie Wisły i otoczony terenem wyżynnym, co negatywnie wpływa na możliwości naturalnego przewietrzania miasta. W Krakowie dominują wiatry bardzo słabe (<2 m·s⁻¹) i słabe (2-4 m·s⁻¹) [8]–[10]. Rozkład kierunków i prędkości wiatrów dla badanego (24.04.2018 – 19.03.2019 wyj. okres 28.09.2018 – 25.10.2018). został zobrazowany na Rysunku 3 (a-b).



Rysunek 3. (a-b). Rozkład kierunków (a) i średnich prędkości (b) wiatrów w Krakowie w okresie, w którym prowadzono badania; sumaryczna liczba dni wzięta pod uwagę wyniosła 318*[6].

*Przedstawione dane meteorologiczne pochodzą ze stacji meteorologicznej Zespołu Fizyki Środowiska WFiIS AGH oraz z bazy danych meteorologicznych dostępnych na stronie Instytutu Meteorologii i Gospodarki Wodnej - Państwowego Instytutu Badawczego.

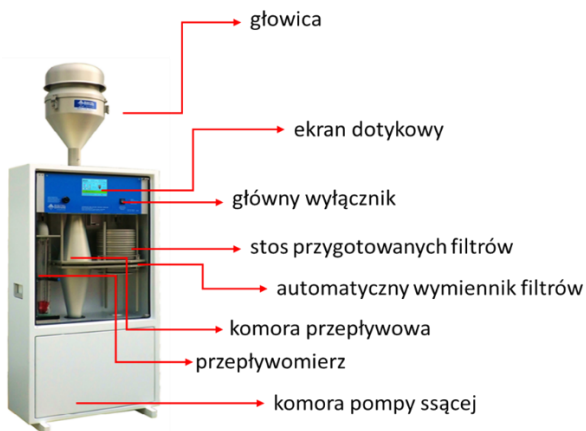
Figure 3. (a-b) Distribution of wind directions (a) and average speeds (b) in Kraków during the period of the study; the total number of days taken into account was 318*[6].

* The presented meteorological data come from the meteorological station of the Environmental Physics Team from the AGH University of Krakow and from meteorological database available on the website of the Institute of Meteorology and Water Management - National Research Institute.

Warto zaznaczyć, że odnotowane prędkości wiatru w całym okresie, nie przekroczyły skali dla wiatrów umiarkowanych (>4-7 m·s⁻¹), a najczęściej notowano wiatr zachodni (52%). Roczne sumy opadów atmosferycznych w Krakowie zawierają się zazwyczaj w przedziale 650 - 700 mm, a średnia miesięczna temperatura niższa niż 0 °C notowana może być od listopada do marca, w pozostałych miesiącach jest ona dodatnia [8].

3. METODYKA POMIARÓW I BAZA APARATUROWA

Dobowe próbki pyłu zawieszonego (PM_{10} i $PM_{2.5}$) pobierano w okresie 24.04.2018 – 19.03.2019 (z wyjątkiem okresu 28.09.2018 – 25.10.2018). Poborniki pyłu typu DHA-80 firmy DIGITEL (przepływ powietrza $720 \text{ m}^3 \cdot \text{doba}^{-1}$) zostały ustawione na dachu budynku D10 Akademii Górniczo-Hutniczej ($50^\circ 04' \text{ N } 19^\circ 55' \text{ E}$, wys. 220 m n.p.m.) na wysokości ok. 20 metrów nad powierzchnią gruntu. Schemat pobornika wysokoobjętościowego DHA-80 firmy DIGITEL został przedstawiony na Rysunku 4.



Rysunek 4. Pobornik wysokoobjętościowy DHA-80 ([6], www.digitel-ag.com, zmodyfikowano).

Figure 4. High-volume sampler DHA-80 ([6], www.digitel-ag.com, modified).

By określić źródła emisji pyłów zawieszonych, najpierw wytypowano niezbędne pierwiastki i związki chemiczne, które następnie oznaczano w zgromadzonych próbkach pyłów. Zebrany materiał badano pod kątem występowania: węgla organicznego i elementarnego, cukrów, jonów (w szczególności SO_4^{2-} , NH_4^+ oraz NO_3^-) oraz izotopów węgla ^{14}C i ^{13}C . Zastosowane metody analityczne oraz wykorzystana aparatura zostały przedstawione poniżej na Rysunkach 5-10.



Rysunek 5. Termo-optyczna analiza OC/EC (analizator OC/EC Sunset Laboratory Inc. – do określania zawartości węgla organicznego i elementarnego).

Figure 5. Thermal-optical OC/EC analysis (Sunset Laboratory OCEC Lab Aerosol Analyzer– for determining organic and elemental carbon concentration).



Rysunek 6. Izokratyczna chromatografia jonowa z detektorem konduktometrycznym [chromatograf jonowy ICS-1100 (Thermo Scientific)], mierzono jony: Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , F^- , Cl^- , NO_2^- , NO_3^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} .

Figure 6. Isocratic ion chromatography with conductometric detector [performed with ICS-1100 instrument (Thermo Scientific)], measured ions: Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , F^- , Cl^- , NO_2^- , NO_3^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} .



Rysunek 7. Wysokosprawna chromatografia anionowymienna z pulsacyjnym detektorem amperometrycznym (Dionex ICS 3000), mierzono zawartość 14 związków organicznych, w tym lewoglucozanu.

Figure 7. High-performance anion-exchange chromatography with pulsed amperometric detection (Dionex ICS 3000), a presence of 14 organic compounds was measured, including levoglucosan.



Rysunek 8. Spektrometria fluorescencji rentgenowskiej z dyspersją energii (EDXRF) (aparat zaprojektowany przez pracowników WFiIS AGH), badano zawartość następujących pierwiastków w próbkach: Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Br, Rb, Sr, As, Pb.

Figure 8. Energy dispersive X-ray fluorescence (EDXRF) method, (the instrument was designed by employees of WFiIS AGH), the content of the following elements was analyzed: Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Br, Rb, Sr, As, Pb.



Rysunek 9. Spektrometria masowa stosunków izotopowych (IRMS) (spektrometr masowy Finnigan Delta-S), analiza próbek pod kątem zawartości izotopu $\delta^{13}\text{C}$ w ich frakcji węglowej.

Figure 9. Isotope ratio mass spectrometry (IRMS) (Finnigan Delta-S mass spectrometer), analysis of samples for the content of the $\delta^{13}\text{C}$ isotope in their carbonaceous fraction.



Rysunek 10. Akceleracyjna spektrometria mas (AMS) (spektrometr „Compact Carbon AMS”) do analizy zawartości ^{14}C w próbkach (źródło: www.radiocarbon.pl).

Figure 10. The accelerator mass spectrometry (AMS) (“Compact Carbon AMS” spectrometer) to analyse the ^{14}C content in samples (source: www.radiocarbon.pl).

4. METODY INTERPRETACJI WYNIKÓW

Zgromadzone wyniki badań składu chemicznego, pierwiastkowego i izotopowego pobranych próbek PM_{10} i $\text{PM}_{2.5}$, zostały następnie poddane interpretacji, poprzez wykorzystanie kilku wybranych metod badawczych. Były to:

- Dodatnia faktoryzacja macierzy (PMF) – z ang. positive matrix factorization, należy do grupy modeli receptorowych tj. pozwala na bazie zgromadzonych parametrów, za pomocą narzędzi statystycznych, określić profile i udziały źródeł emisji aerozoli atmosferycznych [12]–[14],
- Metoda rekonstrukcji masy pyłu zawieszonego – z ang. mass closure, jest metodą półilościową, polega na porównaniu wyznaczonego grawimetrycznie stężenia masowego rozważanej frakcji PM z sumą stężeń składników tego pyłu ([15],

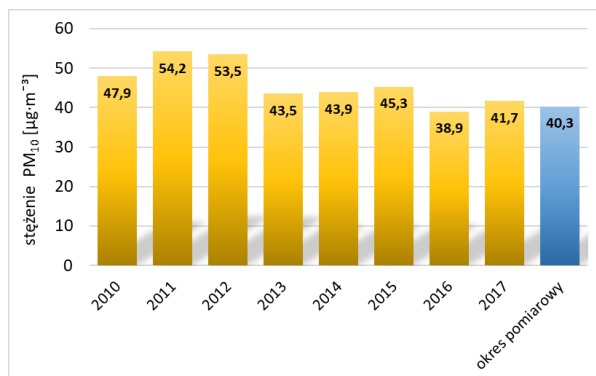
- Współczynnik wzbogacenia – z ang. enrichment factor, to wskaźnik pozwalający na określenie 3 możliwych źródeł pochodzenia pierwiastków wchodzących w skład pyłu zawieszzonego (wyróżniamy pochodzenie ze skorupy ziemskiej, związane z aktywnością człowieka oraz mieszane) [16].
- Bilans masowo-izotopowy – pozwala zidentyfikować i określić udziały źródeł węgla we frakcji węglowej pyłu zawieszzonego. Oparty jest on na danych

dotyczących masy frakcji węglowej, pomiarach zawartości izotopów ^{13}C oraz ^{14}C w badanych próbkach oraz sygnaturach izotopowych różnych źródeł węgla [17].

Szczegółowy opis wyżej wymienionych metod badawczych znajduje się w rozprawie doktorskiej dr inż. Alicji Skiby [6]. W dyskusji wyników badań przedstawiono wyniki uzyskane w wyniku zastosowania metody dodatkowej faktoryzacji macierzy (PMF).

5. DYSKUSJA WYNIKÓW BADAŃ

Uzyskane w ramach przeprowadzonej kampanii pomiarowej średnie stężenie frakcji PM_{10} zestawiono ze średniorocznymi stężeniami ze stacji tła miejskiego przy ul. Bujaka w Krakowie pozyskanymi przez GIOŚ w latach 2010-2017, wyniki przedstawiono na Rysunku 11.



Rysunek 11. Porównanie średniego stężenia PM_{10} w badanym okresie ze średniorocznymi stężeniami otrzymanymi w latach 2010-2017 przez GIOŚ na stacji monitoringu powietrza przy ul. Bujaka (źródła: <https://powietrze.gios.gov.pl/pjp/archives>, [6]).

Figure 11. Comparison of the average PM_{10} concentration in the studied period with the average annual concentrations obtained in 2010-2017 by GIOŚ at the air monitoring station at Bujaka Street (sources: <https://powietrze.gios.gov.pl/pjp/archives>, [6]).

Na Rysunku 11 możemy zaobserwować zmienne średnioroczne stężenie PM_{10} notowane na stacji przy ul. Bujaka w Krakowie, które wynosiło od $54,2 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ w 2011 roku do $38,9 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ w 2016 roku. Jak widać, średnia dla okresu pomiarowego jest wyższa jedynie od średniej notowanej w 2016 roku.

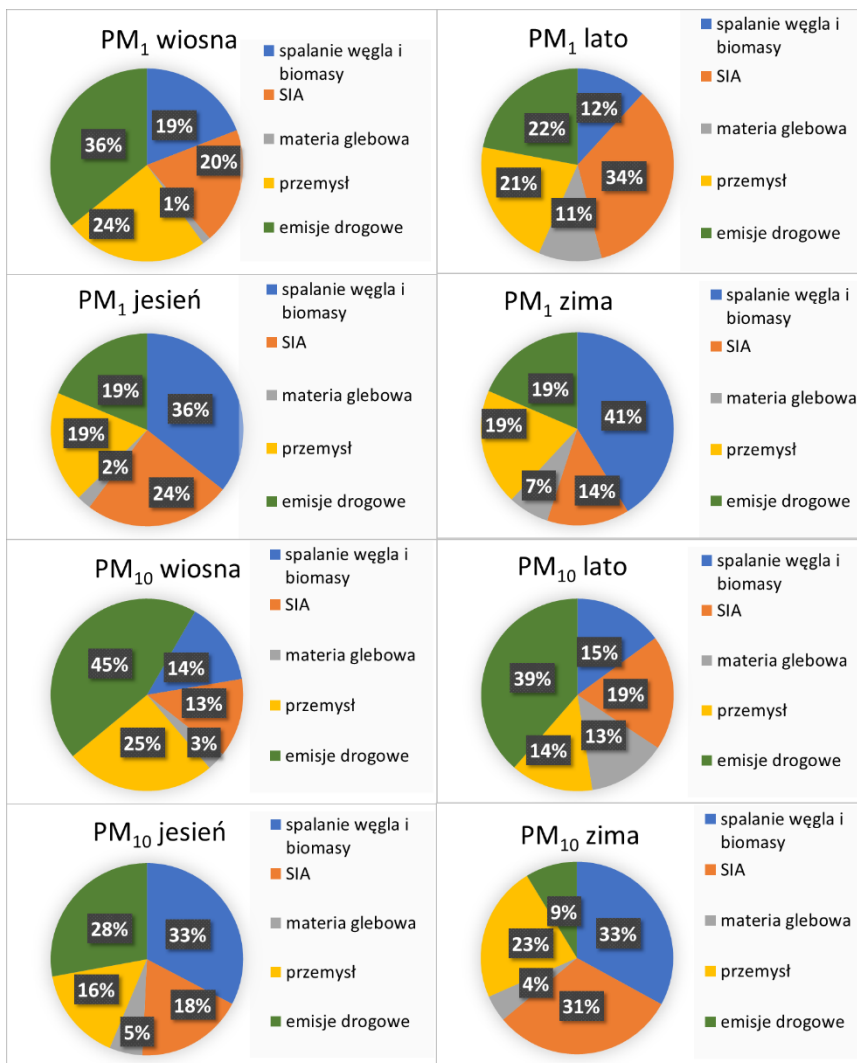
W wyniku zastosowania dla zgromadzonych danych metody dodatniej faktoryzacji macierzy, otrzymano 5 czynników tj. źródeł emisji pyłu zawieszonego. Wśród źródeł wymienić możemy: spalanie paliw stałych (WB), wtórne aerozole nieorganiczne (SIA), emisje drogowe (EK), emisje glebowe (CM), przemysł i pozostałe niezidentyfikowane źródła pyłu (PP). Źródła te są identyfikowane w metodzie PMF na podstawie wysokich udziałów poszczególnych składników przedstawionych szczegółowo w Tabeli 1.

Tabela 1. Charakterystyka źródeł otrzymanych poprzez analizę PMF ([6], zmodyfikowano).

Table 1. Characterization of sources obtained by PMF analysis ([6], modified).

Oznaczenie źródła	Rodzaj źródła	Podstawowe składniki wskazujące na rodzaj źródła
WB	Spalanie węgla i biomasy (paliw stałych)	OC, EC, lewoglukoza, Cl, NO ₃ ⁻ , SO ₄ ²⁻ , K, Na ⁺
SIA	Wtórne aerozole nieorganiczne	NO ₃ ⁻ , SO ₄ ²⁻ , NH ₄ ⁺
EK	Emisje drogowe	OC, EC, NO ₃ ⁻ , SO ₄ ²⁻ , Cu, Fe, Zn
CM	Materia glebowa	K, Ca, Na ⁺ , Cl, Fe, As, Ti, Pb, Ni
PP	Przemysł i pozostałe niezidentyfikowane źródła pyłu	Co, Cr, Fe, Zn, Cu, As, Pb

Na Rysunku 12 przedstawione zostały udziały wyszczególnionych powyżej źródeł emisji (dla PM_1 i PM_{10}) w Krakowie w różnych porach roku, dla rozpatrywanego okresu pomiarowego. Udziały te zostały określone za pomocą metody dodatniej faktoryzacji macierzy.



Rysunek 12. Procentowe udziały źródeł emisji pyłu zawieszonego (PM_1 i PM_{10}) w Krakowie w różnych porach roku, zidentyfikowane na podstawie modelowania PMF (źródło: [6]).

Figure 12. Percentage shares of particulate matter emission sources (PM_1 and PM_{10}) in Kraków in different seasons, based on PMF modelling (source: [6]).

Wyniki modelowania PMF wykazały, co następuje: jesienią i zimą źródła związane ze spalaniem węgla i biomasy stanowiły odpowiednio 36% i 41% w przypadku PM_1 oraz 33% w przypadku PM_{10} , natomiast wiosną i latem odpowiednio: 19% i 12%

dla PM_1 oraz 14% i 15% dla PM_{10} . Udział SIA w PM_{10} wynosił od 13% wiosną do 31% zimą, a w PM_1 od 14% zimą do 34% latem. Emisje drogowe w PM_{10} stanowiły od 9% zimą do 45% wiosną, a w PM_1 od 19% jesienią i zimą do 36% wiosną. Materia glebowa maksymalnie wynosiła 13% dla PM_{10} i 11% dla PM_1 latem. Udział źródeł związanych z przemysłem i pozostałymi niezidentyfikowanymi źródłami (PP) wynosił dla PM_{10} od 14% latem do 25% wiosną, a dla PM_1 od 19% jesienią i zimą do 24% wiosną.

Wyniki jednoznacznie pokazują dominację spalania paliw stałych (węgla i biomasy) jako źródła emisji pyłów zawieszonych w sezonie jesienno-zimowym dla obu frakcji. Z kolei udział wtórnych aerozoli nieorganicznych (SIA) zmieniał się w zależności od pory roku i frakcji. Wysoki udział SIA zimą dla PM_{10} (23%) wynikał z wyższych stężeń prekursorów w powietrzu, który związany jest ze spalaniem paliw stałych oraz notowanym niższym temperaturą powietrza i wysokiej wilgotności w tym okresie, natomiast latem ich wysoki udział w PM_1 (21%) był związany z procesami fotochemicznymi, którym sprzyja wysoka temperatura powietrza.

Emisje drogowe, obejmujące spalanie paliw ciekłych oraz ścieranie elementów pojazdów wykazywały tendencję odwrotną do spalania paliw stałych – ich stężenie było niższe w miesiącach chłodniejszych. Możliwe, że jest to związane z tym, że emisje związane ze spalaniem paliw stałych (węgla kamiennego i biomasy), dominują jesienią i zimą, przez co udział procentowy emisji drogowych w tych porach roku jest nieco niższy.

Materia glebowa, związana z resuspensją pyłów ulicznych i użyciem soli drogowej, pozostawała na niskim poziomie przez cały rok, osiągając maksimum latem: 13% dla PM_{10} i 11% dla PM_1 . Pierwiastki związane z glebą wykazywały niewielkie zmiany sezonowe, choć niektóre (np. brom, chlor) miały wyższe stężenia zimą z powodu spalania węgla, czy jak w przypadku chloru, przez stosowania soli drogowej do odładzania ulic.

Emisje przemysłowe i niezidentyfikowane źródła (PP) nie wykazywały wyraźnej zmienności sezonowej, co jest uzasadnione stałą, całoroczną produkcją z pobliskich zakładów przemysłowych.

Szczegółowa dyskusja danych przedstawionych w rozdziale 4 została przeprowadzona w rozprawie doktorskiej dr inż. Alicji Skiby pt. „Zmienność sezonowa źródeł zanieczyszczeń pyłowych powietrza w Krakowie w okresie 2018-2019 w oparciu o badania składu chemicznego i izotopowego” [6].

6. PODSUMOWANIE

Badania nad składem i pochodzeniem aerozoli atmosferycznych są niezwykle istotne m.in. ze względu na ich znaczący wpływ na zdrowie ludzkie. Istnieje wiele metod pozwalających określić źródła emisji pyłów. Na przykładzie zastosowanej metody PMF możemy zaobserwować zmienność sezonową tych źródeł w Krakowie i zależność procentowego udziału tych źródeł od frakcji pyłu zawieszzonego. Widoczne jest to np. dla

źródła zidentyfikowanego jako spalanie paliw stałych (WB), które wzrasta od 12-19% dla PM_1 w sezonie wiosenno-letnim do 36-41% w sezonie jesienno-zimowym, a dla PM_{10} odpowiednio od 14-15% do 33% - zauważalny jest wzrost udziału źródła związany z sezonem grzewczym w Krakowie. Źródło rozpoznane jako materia glebowa pozostało na niskim poziomie przez cały rok, wahania stężeń poszczególnych pierwiastków glebowych mogą się wiązać z użyciem soli drogowej, czy spalaniem węgla do celów grzewczych. Emisje przemysłowe pozostawały w przypadku obu frakcji na stałym poziomie przez cały rok. Zaś emisje drogowe przejawiały odwrotną tendencję do czynnika WB. Udział czynnika SIA był zróżnicowany w zależności od frakcji, na jego wartość wpływały inne czynniki w zależności od pory roku.

Wyniki te mogą stanowić cenny materiał odniesienia, w kontekście walki Władz Miasta Krakowa ze złej jakości powietrzem. Obecnie Kraków znajduje się w innej sytuacji prawnej niż w latach 2018-2019, które objęły przedstawione badania. Charakteryzują one bowiem źródła emisji pyłu zawieszonego jeszcze sprzed wprowadzenia przez Sejmik Województwa Małopolskiego zakazu spalania paliw stałych, który wszedł w życie 1 września 2019 roku [18]. Ponadto 30 kwietnia 2024 roku upłynął termin na wymianę tzw. kotłów bezklasowych, niespełniających norm emisyjnych na terenie województwa małopolskiego [19]. Wskazaniem na przyszłość byłoby powtórzenie przedstawionych w niniejszym artykule badań, by móc ocenić wpływ wprowadzonych zmian prawnych, na faktyczną zmianę struktury źródeł emisji na terenie miasta.

PODZIĘKOWANIE

Autorzy dziękują za finansowe wsparcie uzyskane na poczet realizacji projektu badawczego nr 2019/33/N/ST10/02925, finansowanego ze środków Narodowego Centrum Nauki, którego wyniki przedstawiono w niniejszym artykule. Podziękowania kierujemy także do kolegów z Akcji COST „COLOSSAL” (nr CA16109), dzięki którym wsparciu udało się zrealizować niniejsze badania.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] C. Zhu, K. Maharajan, K. Liu, Y. Zhang, *Environ. Res.* 2021, **198**, 111281.
- [2] H. Li, J. E. Hart, S. Mahalingaiah, R. C. Nethery, E. Bertone-Johnson, F. Laden, *Environ. Pollut.*, 2021, **269**, 116216.
- [3] J. Oh, S. Ye, D.-H. Kang, E. Ha, *Environ. Res.* 2022, **212**, 113080.
- [4] WHO global air quality guidelines. Particulate matter (PM_{2.5} and PM₁₀), ozone, nitrogen dioxide, sulfur dioxide and carbon monoxide. Geneva: World Health Organization; 2021.
- [5] M. Li, Y. Feng, K. Wang, W. F. Yong, L. Yu, T. S. Chung, *Environ. Sci. Technol.*, 2017, **51**, 10041.
- [6] A. Skiba, “Seasonal variability of air pollution sources in Kraków during the period of 2018-2019, based on analyses of chemical and isotopic composition,” AGH University of Krakow, 2022.

- [7] Urząd Statystyczny w Krakowie, "Statystyczne Vademecum Samorządowca" Kraków, 2020.
- [8] D. Matuszko, "Climate of Krakow in the 20th century". Krakow: Institute of Geography and Spatial Management of the Jagiellonian University, Kraków, 2007.
- [9] A. Bokwa, "Wieloletnie zmiany struktury mezoklimatu miasta na przykładzie Krakowa". Kraków: Instytut Geografii i Gospodarki Przestrzennej Uniwersytetu Jagiellońskiego, 2010.
- [10] A. Bokwa, *Acta Geogr. Lodz.* 2019, **108**, 2019.
- [11] www.digitel-ag.com
- [12] U.S. Environmental Protection Agency, "EPA Positive Matrix Factorization (PMF) 5.0 Fundamentals and User Guide," Washington, 2014.
- [13] P. Paatero, U. Tapper, *Environmetrics*, 1994, **5**, 111.
- [14] Y. Zhang, R. J. Sheesley, M. Bae, J. J. Schauer, *Atmos. Environ.* 2009, **43**, 4951.
- [15] J. C. Chow, D. H. Lowenthal, L. W. A. Chen, X. Wang, J. G. Watson, *Air Qual. Atmos. Health*, 2015, **8**, 243.
- [16] C. A. Belis, F. Karagulian, B. R. Larsen, P. K. Hopke, *Atmos. Environ.* 2013, **69**, 94.
- [17] M. Zimnoch, L. Samek, L. Furman, K. Styszko, A. Skiba, Z. Gorczyca, M. Galkowski, K. Rozanski, E. Konduracka, *Sustainability*, 2020, **12**,1.
- [18] Parliament of the Lesser Poland Voivodeship, "Uchwała Nr XVIII/243/16 w sprawie wprowadzenia na obszarze Gminy Miejskiej Kraków ograniczeń w zakresie eksploatacji instalacji, w których następuje spalanie paliw", nr 243, 2016.
- [19] Parliament of the Lesser Poland Voivodeship, "Uchwała NR LIX/842/22 Sejmiku Województwa Małopolskiego z dnia 26 września 2022 roku w sprawie zmiany uchwały Nr XXXII/452/17 Sejmiku Województwa Małopolskiego z dnia 23 stycznia 2017r.", nr 6497. 2022.

Praca wpłynęła do Redakcji 7 listopada 2024 r.

