

Identyfikacja źródeł emisji zanieczyszczeń powietrza atmosferycznego na podstawie jakościowej i ilościowej charakterystyki substancji węglowej w pyłe zawieszonym

STRESZCZENIE

Przedłożona rozprawa doktorska jest zestawieniem wyników ilościowych i jakościowych badań substancji węglowej zawieszanej w powietrzu atmosferycznym w celu identyfikacji głównych źródeł emisji z uwzględnieniem dwóch lokalizacji w województwie śląskim.

Substancja węglowa jest tak ważnym składnikiem zanieczyszczeń atmosferycznych, że jej badaniu dedykowana jest duża część międzynarodowej infrastruktury do badań aerozolu, chmur i gazów śladowych – ACTRIS (z ang. *Aerosol, Clouds and Trace gases Research Infrastructure*). Z tego powodu priorytetowym działaniem jest wdrażanie pomiarów substancji węglowej w Polsce, zwłaszcza na obszarach silnie zurbanizowanych. Niniejsza rozprawa zapoczątkowuje pomiary w Polsce, a jej wyniki pozwolą na aktualizację brakujących danych w zakresie badań substancji węglowej w powietrzu atmosferycznym na obszarach silnie zurbanizowanych i uprzemysłowionych.

Ze względu na powyższe oraz liczne doniesienia o niedotrzymywaniu standardów jakości powietrza atmosferycznego w południowo-zachodnim obszarze Polski, podjęto jakościowe i ilościowe badania substancji węglowej w celu identyfikacji źródeł emisji zanieczyszczeń atmosferycznych.

Jakościowa i ilościowa analiza substancji węglowej w powietrzu atmosferycznym w celu określenia źródeł jej pochodzenia dotyczyła dwóch stacji monitoringu powietrza w województwie śląskim: 1) stacji tła miejskiego w Zabrzu i 2) stacji tła podmiejskiego w Raciborzu. Obie stacje pomiarowe zlokalizowane są w strefie dużej koncentracji przemysłu i komunalnych źródeł emisji, charakteryzującej się gęstą siecią dróg o dużym natężeniu ruchu i dużą gęstością zaludnienia. Zabrze jest jednym z najbardziej zanieczyszczonych miast w Europie z udziałem źródeł przemysłowych i komunalno-bytowych i jest miejscem reprezentatywnym dla dużej konurbacji górnośląskiej. W przeważającej części miasta Zabrze

(ok. 60%) średnie roczne stężenie PM_{2,5} w powietrzu atmosferycznym waha się od 30 do 35 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, a dla PM₁₀ od 45 do 50 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, co wskazuje na przekroczenie dopuszczalnych poziomów dla średnich rocznych stężeń PM_{2,5} i PM₁₀ (odpowiednio 25 i 40 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$). W Racibórz dominuje emisja komunalno-bytowa, a średnie roczne stężenia pyłu zawieszonego PM_{2,5} w powietrzu wahają się od 20 do 35 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ w około 90% granic miasta Racibórz; natomiast w pozostałej części miasta stężenia te są wyższe i osiągają wartości do 45 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. Badania substancji węglowej wykonano z zastosowaniem metod: optycznej, termicznooptycznej oraz spektroskopowej Ramana. Kluczowym elementem badań była analiza zmienności stężeń i struktury substancji węglowej w odniesieniu do sezonu grzewczego oraz niegrzewczego, a także identyfikacja czynników wpływających na tę zmienność.

Do ilościowych badań substancji węglowej w Zabrze, wykorzystano dwa urządzenia optyczne: etalometr AE33, którym mierzono stężenie równoważnika substancji węglowej eBC (z ang. *equivalent Black Carbon*) w całkowitym pyłe zawieszonym TSP (z ang. *Total Suspended Particles*) w rocznym okresie pomiarowym oraz MAAP 5012 (z ang. *Multi Angle Absorption Photometer*) zastosowany do długoletniego (2009-2020) pomiaru stężeń eBC w drobnej frakcji pyłu PM_{2,5}.

Pomiary z zastosowaniem etalometru AE33 wykorzystującego wiele długości fal umożliwiły oszacowanie stężeń masowych substancji węglowej ze spalania paliw kopalnych – BC_{ff} (z ang. *equivalent Black Carbon from fossil fuels*) oraz biomasy – BC_{bb} (z ang. *equivalent Black Carbon from biomass burning*) w całkowitym stężeniu masowym BC. Stwierdzono, iż zarówno w sezonie grzewczym jak i niegrzewczym udział BC_{ff} w całkowitym stężeniu masowym substancji węglowej (BC) (odpowiednio 73% i 71%) był istotnie wyższy w porównaniu z BC_{bb} (odpowiednio 27% i 29%). Wskazuje to na dominujący wpływ spalania paliw kopalnych – zarówno stałych (gospodarstwa domowe, przemysł), jak i ciekłych (transport drogowy) – na zanieczyszczenie powietrza w Zabrze.

O ile roczny pomiar stężeń eBC z zastosowaniem etalometru AE33 pozwolił na oszacowanie udziału paliw kopalnych i biomasy w bilansie energetycznym Zabrze, o tyle długoletnie pomiary z zastosowaniem MAAP 5012 koncentrowały się przede wszystkim na ocenie zmienności międzyrocznej oraz analizie trendu stężeń eBC. Ponadto przeanalizowano dane

statystyczne opracowane przez Główny Urząd Statystyczny, w tym dane dotyczące emisji pyłowych i gazowych zanieczyszczeń z zakładów uciążliwych, dane dotyczące transportu i łączności (liczba nowo zarejestrowanych pojazdów), ciepłownictwa (długość sieci ciepłowniczej) oraz wydatki na ochronę środowiska.

Uzyskane wyniki wskazują przede wszystkim na bardzo silną ujemną korelację pomiędzy stężeniem eBC a finansowaniem działań związanych z ochroną środowiska, w tym na zagospodarowanie terenów zielonych ($r = -0,94$). Wyniki potwierdzają, iż zieleń miejska może łagodzić niektóre negatywne skutki urbanizacji, poprawiając jakość życia mieszkańców miast (zacienianie, poprawa warunków aerosanitarnych, tereny rekreacyjne). Pomimo wdrażania działań naprawczych dla poprawy jakości powietrza atmosferycznego skutkujących zmniejszeniem stężeń zanieczyszczeń w Zabrzu w ostatnich 11 latach, odnotowano stosunkowo wysokie stężenia eBC w sezonie grzewczym (od 4,77 do 7,37 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) w porównaniu z sezonem niegrzewczym (0,86–2,51 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$).

Wyniki uzyskane z obu urządzeń automatycznych, mierzących dwie różne frakcje (MAAP – $\text{PM}_{2,5}$, AE33 – TSP) wykazały zbliżone poziomy eBC. Stężenia eBC uzyskane z MAAP dla sezonu niegrzewczego 2019 r. oraz sezonu grzewczego 2019/2020 wyniosły odpowiednio 1,57 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ i 4,77 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, podczas gdy z etalometru AE33 odpowiednio 1,75 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ i 4,70 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. Można zatem stwierdzić, iż cząstki BC są skoncentrowane głównie w najdrobniejszej frakcji PM (zwłaszcza $\text{PM}_{2,5}$).

Pomiary metodami optycznymi potwierdzają, że mieszkańcy Zabrze doświadczyli znacznie gorszych warunków życia w sezonie grzewczym. Szczególnie wysokie stężenia substancji węglowej w sezonie grzewczym były uwarunkowane czynnikami meteorologicznymi oraz działalnością człowieka. Wyniki korelacji pomiędzy warunkami meteorologicznymi a stężeniem eBC otrzymanym z etalometru AE33 i MAAP wykazują podobną tendencję.

W obu przypadkach, stężenia eBC wykazywały silną ujemną korelację z temperaturą powietrza (r od $-0,54$ do $-0,63$), przy czym wyższe wartości współczynników korelacji (r) stwierdzono w sezonie niegrzewczym (r od $-0,41$ do $-0,49$). W sezonie grzewczym korelacja stężeń eBC z temperaturą powietrza była niska (MAAP, $r = -0,27$) lub nieistotna statystycznie (AE33, $r = 0$). Wysoka korelacja ujemna stężeń eBC z temperaturą powietrza

dla całego okresu pomiarowego potwierdza dominujący udział emisji z sektora komunalno-bytowego na jakość powietrza w Zabrze. Niskie temperatury powietrza występujące zimą sprzyjają intensywnemu spalaniu paliw stałych i biomasy w celach grzewczych. W sezonie grzewczym nastąpiło wyraźne osłabienie relacji stężeń eBC z temperaturą powietrza. Maksymalne stężenie eBC wystąpiło w listopadzie podczas gdy najniższa temperatura powietrza została odnotowana w styczniu. Niska korelacja stężeń eBC z temperaturą powietrza wskazuje na dominujący wpływ lokalnych źródeł emisji. Niezależnie od temperatury powietrza w zimie, źródła BC pozostają aktywne, szczególnie w godzinach porannych i nocnych. Wysoką korelację odnotowano również pomiędzy prędkością wiatru a stężeniem eBC otrzymanym z AE33 ($r = -0,54$) oraz MAAP ($r = -0,62$), lecz dotyczyło to wyłącznie sezonu grzewczego. W sezonie niegrzewczym korelacje eBC z prędkością wiatru były bardzo niskie lub nieistotne statystycznie. Stężenia eBC wykazywały wahania dobowe zarówno w sezonie grzewczym jak i niegrzewczym. W sezonie grzewczym stężenie eBC w ciągu doby zmniejszało się wraz ze wzrostem prędkości wiatru, a więc w badanym obszarze występowały warunki meteorologiczne sprzyjające dyspersji zanieczyszczeń, tym samym oczyszczaniu powietrza atmosferycznego. Mimo to w sezonie grzewczym utrzymywały się relatywnie wysokie stężenia eBC. Podwyższone wartości stężeń eBC były konsekwencją wyższej emisji zanieczyszczeń z sektora komunalno-bytowego. W sezonie niegrzewczym, mimo dominacji wiatrów o niewielkiej prędkości, czyli w warunkach małej dyspersji zanieczyszczeń powietrza, stężenia eBC były relatywnie niskie, co wynikało z mniejszego spalania paliw i biomasy w celach grzewczych, a przez to z niższej emisji zanieczyszczeń.

Obok źródeł komunalno-bytowych istotnymi sektorami wpływającymi na podwyższone stężenia eBC w Zabrze w ciągu całego okresu pomiarowego były transport samochodowy oraz przemysł, co zostało potwierdzone analizą kierunków napływu mas powietrza oraz wysokimi korelacjami z innymi zanieczyszczeniami powietrza, przypisywanymi konkretnym źródłom emisji.

Na podstawie wyników uzyskanych metodą termiczno-optyczną stwierdzono, iż substancja węglowa była dominującym składnikiem $PM_{2,5}$ na stacji pomiarowej w Raciborzu w 2018 r. Udział substancji węglowej wzrastał systematycznie wraz ze wzrostem stężenia $PM_{2,5}$. Podczas epizodów wysokich stężeń $PM_{2,5}$ ($\geq 50 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$), substancja węglowa stanowiła

średnio ponad połowę (~52%) masy PM_{2.5}, przy czym było to determinowane przede wszystkim wahaniami udziału węgla organicznego OC (z ang. *Organic Carbon*). Gdy stężenia

PM_{2.5} osiągnęły maksymalne wartości ($\geq 70 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$), udział wtórnego węgla organicznego, SOC (z ang. *Secondary Organic Carbon*) drastycznie wzrósł i wyniósł ~25% podczas gdy udział pierwotnego węgla organicznego, POC (z ang. *Primary Organic Carbon*) i węgla elementarnego, EC (z ang. *Elemental Carbon*) zmniejszył się odpowiednio do ~22% i ~6%. W czasie niskiego stężenia PM_{2.5} ($\text{PM}_{2.5} < 10 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$), udział węgla całkowitego, (TC = EC + POC + SOC) (z ang. *Total Carbon*) był mały (~34%), z powodu małej zawartości EC (~5%) i POC (~17%). Uzyskane wyniki sugerują, iż wysokie stężenie PM_{2.5} w Raciborzu powodowane było głównie przez aerozol wtórny, zwłaszcza wtórny węgiel organiczny.

Informacje o strukturze substancji węglowej w PM_{2.5} uzyskano z pomocą spektroskopii Ramana. Badaniom poddano próbki pobrane w 2017 r. na stacji tła podmiejskiego w Raciborzu. Identyfikacja źródeł emisji zanieczyszczeń została przeprowadzona w oparciu o: 1) parametry widm Ramana próbek referencyjnych oraz środowiskowych 2) rozkład korelacji pomiędzy parametrami spektralnymi a poszczególnymi frakcjami temperaturowymi próbek środowiskowych. Stwierdzono, iż najczulszym parametrem spektralnym jest stosunek D_{1A}/G_A (stosunek powierzchni pasma D1 do G), którego wartości były wyższe od 1 dla sadzy z silnika Diesla oraz znacznie niższe od 1 dla sadzy ze spalania węgla i drewna. W sezonie niegrzewczym dominowała sadza z silników Diesla, która jest strukturalnie mniej uporządkowana niż sadza z innych źródeł. Ponadto analizy statystyczne wykazały wysokie korelacje pomiędzy stopniem uporządkowania struktury sadzy a zawartością poszczególnych frakcji węgla. W sezonie grzewczym odnotowano wysokie korelacje pomiędzy stopniem uporządkowania w strukturze sadzy a stężeniem OC i EC (r od -0,76 do -0,78), co wskazuje na znaczny wpływ skumulowanej emisji z lokalnych źródeł (spalanie paliw i biomasy w celach grzewczych, transport samochodowy, przemysł). W sezonie niegrzewczym statystycznie istotna korelacja wystąpiła jedynie między I_D/I_G (stosunek intensywności pasma D do G) a EC4 ($r = -0,74$), co sugeruje wpływ transportu samochodowego jako główne źródła sadzy.

Silne korelacje pomiędzy I_D/I_G a OC i EC potwierdzają wysoką skuteczność spektroskopii Ramana jako metody zgodnej z powszechnie stosowaną w badaniach jakości powietrza metodą termiczno-optyczną.

Wyniki dwóch serii pomiarowych przeprowadzonych w Raciborzu przy użyciu analizatora termiczno-optycznego (2018 r, łącznie 330 próbek $PM_{2,5}$) oraz spektroskopu Ramana (2017 r.,

8 próbek z sezonu grzewczego oraz 8 próbek z sezonu niegrzewczego) były zgodne i tym samym wykazały wpływ skumulowanych źródeł emisji w całym okresie pomiarowym, o czym świadczą z jednej strony znaczne udziały OC i EC w $PM_{2,5}$ a z drugiej strony wysokie korelacje pomiędzy strukturą sadzy a stężeniem OC i EC. Ponadto stwierdzono występowanie maksymalnego stężenia OC i EC w sezonie grzewczym, w którym kluczowym źródłem emisji jest spalanie paliw w celach grzewczych. Jest to zgodne z oczekiwaniami, ponieważ ze względu na charakter obszaru badań (rozproszona zabudowa mieszkaniowa oraz pola uprawne) udział źródeł komunalno-bytowych może być dominujący. Natomiast emisja z transportu jest relatywnie niska, gdyż w najbliższym otoczeniu stacji pomiarowej znajdują się drogi o ograniczonym natężeniu ruchu. Niemniej jednak udział EC w TC był na zbliżonym poziomie w całym zakresie odnotowanych stężeń $PM_{2,5}$ ($10\text{--}70 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$), co sugeruje równomierny wpływ transportu samochodowego na jakość powietrza w ciągu całego okresu pomiarowego. Otrzymane wyniki są zgodne z przeprowadzonymi analizami statystycznymi, które wykazały silne powiązanie pomiędzy strukturą sadzy a stężeniem EC, w całym okresie pomiarowym. Wysoka korelacja pomiędzy strukturą sadzy a frakcją węgla EC4 (frakcja węgla elementarnego uwalniana podczas spalania próbki w temperaturze $850 \text{ }^\circ\text{C}$) w sezonie niegrzewczym wskazuje na zwiększony udział emisji z transportu samochodowego, który został potwierdzony analizą kierunku wiatru w tym okresie. Wyniki przeprowadzonych badań wykazały wysoką efektywność spektroskopii Ramana w badaniach substancji węglowej na stacji tła podmiejskiego. Metoda termiczno-optyczna dostarcza informacji o procesach powstawania węgla organicznego, podczas gdy zastosowanie spektroskopii Ramana umożliwia wskazanie źródeł emisji sadzy w sezonie grzewczym i niegrzewczym niezależnie od zawartości węgla organicznego w próbkach.

Aby lepiej zrozumieć czynniki prowadzące do występowania okresów o podwyższonym poziomie zanieczyszczeń w badanych miejscach województwa śląskiego analizowano godzinowe, dobowe, miesięczne oraz roczne pomiary substancji węglowej. Stężenia substancji węglowej, niezależnie od zastosowanej metody pomiarowej oraz lokalizacji wykazują charakterystyczne sezonowe wahania związane ze zmianami intensywności emisji zanieczyszczeń oraz zmianami warunków meteorologicznych. Zmienność sezonowa została również zauważona w przypadku parametrów strukturalnych substancji węglowej.

Realizacja pracy doktorskiej pozwoliła na włączenie Polski w główny nurt światowych badań w zakresie chemii atmosfery, obejmujący ocenę roli substancji węglowej w kształtowaniu jakości powietrza w południowej Polsce. Przeprowadzone badania dostarczają cennych danych

do opracowania strategii oraz programów ochrony jakości powietrza, zwłaszcza w aglomeracjach miejskich. Jest to szczególnie istotne w Polsce, – gdzie notuje się wysokie stężenia pyłu zawieszonego w porównaniu z wieloma krajami europejskimi. Wskazane jest kontynuowanie prowadzonych badań, w związku z rozszerzeniem zakresu pomiarów parametrów meteorologicznych, w tym oceny wysokości warstwy mieszania.