

POLITECHNIKA WROCŁAWSKA

Wydział Inżynierii Środowiska

Katedra Inżynierii Ochrony Środowiska

ROZPRAWA DOKTORSKA

mgr inż. Anna Chlebowska-Styś

**Identyfikacja źródeł emisji pyłu
zawieszonego na terenie Poznania**

Promotor:

Dr hab. inż. Izabela Sówka, prof. uczelni

Wrocław, 2020

Chciałabym wyrazić moją wdzięczność:

Pani Profesor Izabeli Sówce,

*mojej Pani Promotor, za to że zawsze miała dla mnie czas na naukowe dyskusje;
dziękuję za wskazanie mi ścieżki badawczej i nieocenioną pomoc,
w szczególności za nieustanne motywowanie oraz wykreowanie
i podtrzymywanie przyjacielskiej atmosfery do pracy;*

Koleżankom i Kolegom z Katedry Inżynierii Ochrony Środowiska;

*za wsparcie, motywację i pomoc, którą mi okazali na każdym etapie
przygotowywania niniejszej pracy, w szczególności dziękuję dr inż. Urszuli
Miller, mgr inż. Yaroslawowi Bezykowi, mgr inż. Agnieszce Grzelce oraz dr
inż. Łukaszowi Pachurce*

Składam również serdeczne podziękowania:

*Pracownikom Instytut Podstaw Inżynierii Środowiska PAN w Zabrze, w szczególności Pani dr.
hab. inż. Wioletcie Roguli-Kozłowskiej oraz Pani dr inż. Barbarze Mathews za pomoc w
wykonaniu analiz chemicznych jonów, OC i EC zebranych w pyłe zawieszonym oraz cenne
dyskusje naukowe.*

*Dr inż. Barbarze Toczko za wyrażenie zgody na wykorzystanie danych pozyskiwanych w ramach
pracy GIOŚ do przygotowania rozprawy doktorskiej.*

*Dr inż. Magdalenie Reizer z Katedry Ochrony i Kształtowania Środowiska Politechniki
Warszawskiej za poszerzenie horyzontów z dziedziny analizy PMF oraz dyskusje naukowe.*

*Zdzisławowi W. Krajewskiemu – ówczesnemu Wielkopolskiemu Wojewódzkiemu Inspektorowi
Ochrony Środowiska - za wyrażenie zgody na realizację studiów doktoranckich przy
jednoczesnej pracy zawodowej w WIOŚ w Poznaniu, udostępnienie pokoju wagowego wraz z
wyposażeniem w celu przeprowadzenia pomiarów pyłu zawieszzonego oraz filtrów ze stanowisk
pomiarowych WIOŚ w Poznaniu do dalszych analiz. Dziękuję również za możliwość korzystania
ze wszystkich zasobów naukowych i bazodanowych WIOŚ w Poznaniu oraz za chęć współpracy
z jednostkami naukowymi w celach realizacji podjętego tematu badawczego. Dziękuję za
życzliwość i motywację okazaną podczas pracy w WIOŚ w Poznaniu.*

*Pracownikom Pionu Zastosowań Poznańskiego Centrum Superkomputerowo-Sieciowego, w
szczególności Tomaszowi Piontkowi za udostępnienie miejsca oraz zorganizowanie zaplecza
technicznego do stanowiska pomiarowego na terenie PCSS tym samym za możliwość
przeprowadzenia pomiarów stężeń pyłu zawieszzonego w ramach prowadzonych badań
własnych.*

*Szczególnie dziękuję:
moim Rodzicom, Mężowi, Córce i Braciom
za nieustanne wsparcie, wiarę i wyrozumiałość*

Źródła finansowania

Przeprowadzenie badań było możliwe dzięki środkom z projektu Narodowego Centrum Nauki (NCN) nr 2012/07/D/ST10/02895 (ID:20231) oraz dotacji celowej przyznawanej dla Wydziału Inżynierii Środowiska Politechniki Wrocławskiej (W-7) przez Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego na prowadzenie badań naukowych lub prac rozwojowych oraz zadań z nimi związanych służących rozwojowi młodych naukowców oraz uczestników studiów doktoranckich w roku 2016/2017 – zlecenie nr 0402/0088/16.

Dedykuje Mojej Mamie

SPIS TREŚCI

WYKAZ STOSOWANYCH SKRÓTÓW I OZNACZEŃ.....	11
STRESZCZENIE	13
ABSTRACT	15
1. Wprowadzenie	17
2. Cel, tezy i zakres pracy	22
I. CZĘŚĆ TEORETYCZNA	27
3. Pyły w atmosferze.....	27
3.2. Właściwości fizyczne pyłów.....	28
3.3. Skład chemiczny pyłów.....	33
3.3.1. Związki węgla	35
3.3.2. Pierwiastki śladowe	35
3.3.3. Sól morską	36
3.3.2. Materiał mineralny	36
3.3.3. Materiał biologiczny	37
3.3.4. Wtórne aerozole nieorganiczne SIA	37
3.3.5. Aerozole organiczne.....	39
3.3.6. Charakterystyka składu frakcji pyłu PM _{2,5} i PM ₁₀ w wybranych regionach Europy.....	40
3.4. Źródła emisji pyłów.....	47
3.4.1. Źródła pyłu w zależności od pochodzenia	48
3.4.2. Emisja pyłów z procesów spalania.....	51
3.4.3. Emisja pyłów niezwiązana z procesami spalania.....	63
3.4.4. Źródła emisji pyłów w Polsce oraz w wybranych rejonach świata.....	67
3.5. Wpływ warunków atmosferycznych na zanieczyszczenie powietrza pyłem	75
3.6. Oddziaływanie pyłów zawieszonych.....	76
3.6.1. Oddziaływanie pyłów zawieszonych na zdrowie.....	76
3.6.2. Oddziaływanie pyłów zawieszonych na klimat, środowisko i ekosystemy.....	81
3.7. Metody identyfikacji pyłów zawieszonych	86
3.8. Przegląd modeli receptorowych	91
3.8.1. Metody eksploracyjne	93
3.8.2. Eksploracyjna analiza czynnikowa	96
3.8.3. Chemiczny bilans masy CMB.....	102
3.8.4. Metody hybrydowe	103
3.9. Pakiet Openair	105
4. System zarządzania jakością powietrza w Polsce.....	107
4.1. Przepisy prawne dotyczące jakości powietrza w Polsce	108
4.1.1. Pułapy emisji zanieczyszczeń	108
4.1.2. Standardy emisyjne	109
4.1.3. Normy jakości powietrza dla pyłu zawieszonego	113
4.2. Monitoring powietrza	116
5. Krótka charakterystyka jakości powietrza w Europie i Polsce.....	121

5.1.	Jakość powietrza w Europie.....	121
5.2.	Zanieczyszczenie powietrza pyłami w wybranych miastach Polski	124
5.3.	Jakość powietrza w Poznaniu.....	133
II.	CZĘŚĆ BADAWCZA	137
6.	Obszar i metodyka badań.....	137
6.1.	Charakterystyka obszaru badań	137
6.2.	Charakterystyka stanowisk pomiarowych	139
6.3.	Terminy badań i charakterystyka warunków meteorologicznych.....	146
6.3.1.	Terminy sesji pomiarowych	146
6.3.2.	Warunki meteorologiczne w roku 2016 i 2017	146
6.3.3.	Warunki meteorologiczne podczas sesji pomiarowych	149
6.4.	Pobór pyłu.....	150
6.5.	Metodyka analiz chemicznych	153
6.6.	Metody i narzędzia informatyczne	156
7.	Wyniki badań wraz z ich dyskusją.....	159
7.1.	Stężenia pyłu zawieszonego	159
7.1.1.	Stężenia pyłów PM ₁₀ , PM _{2,5} i PM ₁ w trakcie dwóch kampanii pomiarowych	159
7.1.2.	Średnie roczne stężenia PM _{2,5} i PM ₁₀ w roku 2016 i 2017	165
7.1.3.	Stężenia pyłów PM ₁₀ , PM _{2,5} i PM ₁ podczas dwóch sesji pomiarowych w zależności od panujących warunków meteorologicznych	168
7.1.4.	Udział frakcji drobnej w stężeniach pyłu PM ₁₀ podczas dwóch kampanii pomiarowych.....	174
7.2.	Charakterystyka pierwiastków śladowych w PM ₁₀	177
7.2.1.	Przebieg stężeń pierwiastków śladowych w PM ₁₀ podczas dwóch kampanii pomiarowych.....	182
7.3.	Charakterystyka jonów rozpuszczalnych w wodzie	189
7.3.1.	Przebieg stężeń jonów rozpuszczalnych w wodzie w PM _{2,5} i PM ₁₀ podczas dwóch kampanii pomiarowych	193
7.3.2.	Wtórny aerozol nieorganiczny w PM.....	199
7.4.	Charakterystyka OC i EC w pyłe PM ₁₀ , PM _{2,5} i PM ₁	203
8.	Identyfikacja źródeł emisji.....	209
8.1.	Identyfikacja pochodzenia pierwiastków śladowych w PM ₁₀ na podstawie współczynnika wzbogacenia EF.....	209
8.2.	Identyfikacja źródeł emisji pyłu PM _{2,5} przy zastosowaniu analizy składowych głównych (PCA).....	212
8.3.	Identyfikacja źródeł emisji pyłu PM _{2,5} przy zastosowaniu dodatkowej faktoryzacji macierzy (PMF).....	223
8.4.	Identyfikacja pochodzenia źródeł emisji w Poznaniu z wykorzystaniem funkcji PolarPlots pakietu Openair	238
9.	Podsumowanie i wnioski końcowe	241
	LITERATURA.....	253
	SPIS TABEL.....	280
	SPIS RYSUNKÓW.....	282

ZAŁĄCZNIKI..... 286

WYKAZ STOSOWANYCH SKRÓTÓW I OZNACZEŃ

B(a)P	Benzo(a)piren
CMB	Bilans masy chemicznej, z ang. <i>Chemical Mass Balance</i>
EC	Węgiel elementarny, z ang. <i>Elemental Carbon</i>
EEA	Europejska Agencja ds. Środowiska, z ang. <i>European Environment Agency</i>
EF	Współczynnik wzbogacenia, z ang. <i>Enrichment Factor</i>
FA	Analiza czynnikowa, z ang. <i>Factor Analysis</i>
GIOŚ	Główny Inspektorat Ochrony Środowiska
IOŚ	Instytut Ochrony Środowiska
LV-OOA	Utlenowane aerozole organiczne o niskiej lotności, z ang. <i>Low-Volatility Oxygenated Organic Aerosol (~ C8O5.5H10)</i>
LZO	Lotne związki organiczne, z ang. <i>Volatile Organic Compounds VOCs</i>
NOAA	Amerykańska Narodowa Służba Oceaniczna i Meteorologiczna, z ang. <i>National Oceanic and Atmospheric Administration</i>
OC	Węgiel organiczny, z ang. <i>Organic Carbon</i>
OM	Materia organiczna, z ang. <i>Organic Matter</i>
PBAP	Pierwotny bioaerazol, z ang. <i>Primary Biogenic Aerosol Particles</i>
PCA	Analiza składowych głównych, z ang. <i>Principal Component Analysis</i>
PM	Pył zawieszony, ang. <i>Particulate Matter</i>
PM _{0,1}	Pył ultradrobny, o średnicy aerodynamicznej cząstek <0,1 μm
PM ₁	Pył submikronowy, o średnicy aerodynamicznej cząstek < 1 μm
PM ₁₀	Pył drobny, o średnicy aerodynamicznej cząstek < 10 μm
PM _{2,5}	Pył bardzo drobny, o średnicy aerodynamicznej cząstek < 2,5 μm
PM _{2,5-10}	Pył o średnicy aerodynamicznej cząstek pomiędzy 2,5 μm i 10 μm,
PMF	Dodatnia faktoryzacja macierzy, z ang. <i>Positive Matrix Factorization</i>
PMŚ	Państwowy Monitoring Środowiska
POA	Pierwotne aerozole organiczne, z ang. <i>Primary Organic Aerosol</i>
POŚ	Prawo ochrony środowiska
RM	Model receptorowy, z ang. <i>Receptor Model</i>

SA	Identyfikacja źródeł emisji, z <i>ang.</i> <i>Source Apportionment</i>
SIA	Wtórny aerozol nieorganiczny, z <i>ang.</i> <i>Secondary Inorganic Aerosols</i>
SOA	Wtórne aerozole organiczne, z <i>ang.</i> <i>Secondary Organic Aerosols</i>
TC	Węgiel całkowity, <i>ang.</i> <i>Total Carbon</i>
TSP	Całkowity pył zawieszony, z <i>ang.</i> <i>Total Suspended Particles</i>
US EPA	Amerykańska Agencja Ochrony Środowiska, z <i>ang.</i> <i>United States Environmental Protection Agency</i>
WHO	Światowa Organizacja Zdrowia, z <i>ang.</i> <i>World Health Organization</i>
WIOŚ	Wojewódzki Inspektorat Ochrony Środowiska
WWA	Wielopiersścieniowe Węglowodory Aromatyczne

STRESZCZENIE

Celem niniejszej rozprawy doktorskiej była identyfikacja źródeł emisji pyłów w Poznaniu na podstawie składu elementarnego. Podjęcie takiej tematyki było odpowiedzią na występujący od wielu lat na terenie miasta, problem z zapyleniem powietrza. Mimo tego, do tej pory nie prowadzono badań w celu identyfikacji źródeł na terenie miasta Poznania i wszelkie podejmowane działania oparte były na arbitralnym stwierdzeniu, że jakość powietrza w Poznaniu kształtuje niska emisja z sektora komunalno-bytowego.

Zakres pracy obejmował analizę literatury tematu, pobór prób w terenie, analizy chemiczne pobranego materiału oraz wykonanie analiz statystycznych. Pobór prób przeprowadzono w dwóch 4-tygodniowych kampaniach pomiarowych w różnych termicznie sezonach (25.10-22.11.2016 i 5.06-2.07.2017), stanowiska pomiarowe reprezentowały typ stacji tła miejskiego oraz komunikacyjny. Analizy chemiczne obejmowały oznaczenie OC i EC, dziesięciu jonów rozpuszczalnych w wodzie (Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , F^- , Cl^- , NO_3^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-}) oraz 12 pierwiastków śladowych (As, Br, Cd, Cr, Mn, Mo, Ni, Pb, V, Zn, Al, Fe) w próbkach pyłu. Kolejnym krokiem była analiza przebiegu stężeń poszczególnych składowych pyłu. W ostatnim etapie pracy wykonano modelowanie receptorowe, z równoczesnym wykorzystaniem 3 metod badawczych: współczynnika wzbogacenia EF, analizy składowych głównych PCA oraz dodatkowo faktoryzacji macierzy PMF.

Wykonane w ramach dysertacji doktorskiej badania oraz analizy pozwoliły na wyodrębnienie 4 głównych źródeł emisji w Poznaniu, mianowicie: emisję z sektora komunalno-bytowego, napływ związany z procesami spalania, emisję z pojazdów samochodowych (w tym spalanie paliw płynnych w silnikach samochodowych i ścieranie nawierzchni dróg i elementów pojazdów) oraz pył mineralny. Wykazano, że aktywność zidentyfikowanych źródeł emisji zmienia się wraz z sezonami termicznymi. Podczas okresu grzewczego dominującym źródłem emisji w Poznaniu są procesy związane ze spalaniem paliw stałych w sektorze komunalno-bytowym oraz napływ związany z procesami spalania, podczas gdy w sezonie letnim dominujący udział w emisji pyłów mają ruch samochodowy oraz procesy spalania. Jednocześnie uzyskane wyniki, określają, że udziały poszczególnych źródeł emisji z masie PM są zmienne z zależności od stanowiska. Co prawda, podczas sezonu grzewczego, to emisja z sektora komunalno-bytowego jest dominującym źródłem emisji na obu typach stanowisk, jednakże obszary wzdłuż arterii komunikacyjnych narażone są na obecność dodatkowego źródła jakim jest emisja z pojazdów, której udział charakteryzuje się

zasięgiem lokalnym. Emisja z sektora komunalno-bytowego swoim zasięgiem obejmuje natomiast obszar całego miasta. Ponadto, przeprowadzone analizy wyników badań pozwalają na stwierdzenie, że wysokie stężenia pyłów zawieszonych w Poznaniu są wynikiem emisji lokalnych.

Przeprowadzone badania i analizy udowodniły, że na jakość powietrza w znacznym stopniu wpływa niska emisja z sektora komunalno-bytowego ale nie można jednoznacznie stwierdzić, że wyłącznie to źródło kształtuje jakość powietrza w mieście. Na obszarze aglomeracji istnieje, bowiem wiele innych źródeł emisji, o mniejszym zasięgu oddziaływania, ale w sposób znaczący wpływających na skład a tym samym, jakość powietrza i komfort życia mieszkańców.

ABSTRACT

The purpose of this doctoral dissertation was to identify sources of particulate matter emissions in Poznań based on its elemental composition. Undertaking such a topic was a response to the problem of air pollution by particulate matter occurring in the city for many years. So far, no research has been conducted to identify sources and all actions taken were based on an arbitrary statement that the air quality in Poznań is influenced by low-stack emissions from the municipal and living sector.

The scope of the work included the analysis of literature, field sampling, chemical analysis of the collected material, and statistical analysis. Sampling was carried out in two 4-week measurement campaigns in thermally different seasons (25.10-22.11.2016 and 5.06-2.07.2017), and the measurement points represented the type of urban background and traffic stations. Chemical analyses included determination of OC and EC, ten water-soluble ions (Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , F^- , Cl^- , NO_3^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-}) and 12 trace elements (As, Br, Cd, Cr, Mn, Mo, Ni, Pb, V, Zn, Al, Fe) in dust samples. The next step was to analyse the concentration of individual dust components. In the last stage of the work, receptor modelling was performed, with the simultaneous use of 3 research methods: enrichment factor (EF), Principal Component Analysis PCA and Positive Matrix Factorization PMF.

The research and analysis carried out as part of the doctoral dissertation allowed the **identification** of 4 main emission sources in Poznań: emissions from the municipal and household sector, inflow related to combustion processes, traffic emissions (including combustion of liquid fuels in car engines and abrasion of road surfaces and vehicle components) and mineral dust. It has been shown that the activity of identified emission sources changes with thermal seasons. During the heating period, the dominant source of emissions in Poznań are processes related to the combustion of solid fuels in the municipal and household sector and the inflow associated with combustion processes, while in the summer season traffic and combustion processes have the dominant contribution in dust emissions. At the same time, the obtained results determine that the contribution of individual emission sources in the mass of PM is variable depending on the measuring station location.

Although, during the heating season, emissions from the municipal and household sector are the dominant emission source at both types of stations, however areas along the thoroughfares are exposed to the presence of an additional source, which is traffic emissions.

In addition, the analyses and research methods carried out indicated that high concentrations of particulate matter in Poznań are the result of local emissions.

The conducted research and analyses have proved that air quality is significantly influenced by low-stack emissions from the municipal and household sector, but it cannot be clearly stated that only this source determines air quality in the city. In the agglomeration there are many other emission sources with a smaller range of impact, but significantly affecting the composition of air quality, and thus the air quality and living comfort of residents.

1. Wprowadzenie

Zanieczyszczenie powietrza jest problemem powszechnie znanym. Dotyczy ono nie tylko środowiska naturalnego, ale przede wszystkim wpływa na jakość życia. W ostatnich dziesięcioleciach stężenie wielu zanieczyszczeń na obszarze Europy, w tym również Polski, uległy znacznemu obniżeniu (EEA 2016). Dotyczy to głównie dwutlenku siarki, czy tlenków azotu. Mimo to, w wielu regionach Europy, nadal przekraczane są normy ustanowione dla pyłów zawieszonych, które wspólnie z dwutlenkiem azotu i ozonem troposferycznym są określane, jako trzy główne zanieczyszczenia mające wpływ na zdrowie człowieka. Zgodnie z informacjami przekazywanymi przez Światową Organizację Zdrowia (WHO), na podwyższone stężenia zanieczyszczeń powietrza, szczególnie narażeni są mieszkańcy miast, w których są przekraczane normy ustanowione przez prawo europejskie oraz wytyczne ogłoszone przez WHO (WHO 2013, WHO 2016, EEA 2016). W 2011 roku odpowiednio 20% i 30% mieszkańców Europy było narażonych na ponadnormatywne stężenia ozonu i pyłu zawieszonego PM₁₀, a ponad 90% na stężenie przekraczające poziomy określone przez Światową Organizację Zdrowia (EEA 2013). Duże znaczenie mają w tym przypadku zanieczyszczenia napływowe, dlatego też działania prowadzone tylko i wyłącznie na poziomie lokalnym czy regionalnym mogą nie przynieść oczekiwanych efektów (Ferenczi i Bozó 2016). Dodatkowo, w trakcie transportu zanieczyszczeń dochodzi w nich do wielu przemian fizyko-chemicznych w wyniku których, wielokrotnie tworzone są nowe, wtórne zanieczyszczenia, równie szkodliwe, a czasami nawet bardziej szkodliwe od pierwotnych (Bougiatioti i in. 2016). Obszary miejskie i przemysłowe są terenami, na których położona jest znaczna ilość źródeł emisji zanieczyszczeń powietrza. Równocześnie ścisła zabudowa miast oraz specyficzne warunki meteorologiczne panujące w miastach, utrudniają dyspersję zanieczyszczeń prowadząc do występowania epizodów smogowych. Biorąc pod uwagę fakt, że Europa może pomieścić około 14% miejskiej populacji na świecie, niezwykle ważne staje się zatem zapewnienie odpowiedniej jakości powietrza w europejskich miastach (Bougiatioti i in. 2016).

Pyły zawieszane (szczególnie pył drobny o średnicy ziaren mniejszej niż 10/2,5 mikrometra (PM₁₀/PM_{2,5}) wspólnie z ozonem troposferycznym, uznaje się za najgroźniejsze zanieczyszczenia powietrza (Guerreiro, 2014). Związane jest to z rozwojem badań epidemiologicznych, których wyniki jednoznacznie wskazują na wysoką toksyczność wyżej wymienionych zanieczyszczeń w stosunku do organizmów żywych. Bardzo małe ziarna,

których średnica aerodynamiczna jest mniejsza niż 1 μm , wykazują silne właściwości toksyczne, cytotoksyczne i mutagenne, posiadają one najwyższy, w stosunku do grubszej frakcji, potencjał mutageny oraz oksydacyjny (Daher i in. 2014, Massolo i in. 2002, Oeberdoseter i in. 1998, Pekkanen i in. 1997, Li i in. 2003, Ostro i in. 2014). Zarówno krótkotrwała ekspozycja na wysokie stężenia, jak i długotrwała ekspozycja na umiarkowane stężenia zanieczyszczeń pyłowych prowadzi do występowania licznych schorzeń, wśród nich między innymi chorób układu oddechowego, sercowo-naczyniowego oraz wcześniejszej umieralności (m.in. Pope i in. 2002, Brunekreef i Forsberg 2005, Stanek i in. 2011, Atkinson i in., 2015, Englert, 2004; Pope i Dockery 2006, Dominici i n. 2006, Ostro i in. 2006, Kheirbek i in. 2013, Aneja i in. 2017). Udowodniono, że krótkookresowe narażenie powoduje najczęściej ostrą i gwałtowną reakcję organizmu wrażliwych grup ludności, z kolei długookresowe narażenie na stosunkowo niewysokie stężenia pyłów wiąże się z występowaniem skutków chorób przewlekłych (EEA 2014). Zanieczyszczenie powietrza w znaczący sposób wpływa nie tylko na warunki zdrowotne populacji, ale także na środowisko i materiały (w tym na konstrukcje i budowle). Nie bez znaczenia pozostaje również wpływ pyłów na warunki klimatyczne panujące na Ziemi. (Majewski i in. 2009, Pastuszka i in. 2015, Juda-Rezler i Toczko 2016).

Powszechnie wiadomo, że pyły do środowiska mogą trafiać ze źródeł naturalnych lub antropogenicznych. Z tych pierwszych, najbardziej istotne, na terenie Europy, wydają się być unoszenie i transport w atmosferze pyłów z regionów suchych oraz działanie aerozolu morskiego. Główne źródła antropogeniczne na terenie Polski związane są z procesami spalania paliw to: energetyka zawodowa, energetyka przemysłowa, technologie przemysłowe, inne źródła stacjonarne (w tym kotłownie lokalne i paleniska domowe) oraz źródła mobilne. Wiele badań wskazuje na emisję z sektora komunalno-bytowego jako główny czynnik kształtujący jakość powietrza w Polsce w sezonie zimowym (Chlebowska i in. 2016, Chlebowska i Sówka 2015, Rogula-Kozłowska 2013, 2015, 2016, Pastuszka i in. 2015, Juda-Rezler i Toczko, 2016). Jako, że pył zawieszony może przebywać w atmosferze bardzo długo, a jego składniki podlegać w niej procesom chemicznym – istotna jest również wtórna emisja pyłów, polegająca na tworzeniu wtórnych aerozoli w atmosferze z ich prekursorów. Kolejny, bardzo ważny czynnik kształtujący jakość powietrza w Polsce to przenoszenie pyłów, niekiedy z bardzo odległych terenów. Przeprowadzane w ciągu ostatnich lat badania i analizy potwierdzają występowanie epizodów wysokich stężeń pyłów spowodowanych napływem m.in. z terenów saharyjskich (Juda-Rezler i Toczko 2016, Klejnowski i in. 2011a i b).

Skład chemiczny pyłów niekiedy jest bardzo skomplikowany jednakże na jego podstawie można określić źródła emisji. Czynniki, takie, jak położenie geograficzne, ukształtowanie terenu, warunki meteorologiczne, pora roku czy dzień tygodnia wpływają na skład chemiczny pyłów, których główne składowe to: materiał mineralny (*ang. crustal material*), sól morską (*ang. sea salt*), pierwotny bioaerazol (PBAP, *ang. Primary Biogenic Aerosol Particles*), węgiel elementarny (EC, *ang. Elementar Carbon*), węgiel organiczny (OC, *ang. Organic Carbon*), wtórne aerozole organiczne (SIA, *ang. Secendary Organic Aerosols*): jony siarczanowe (SO_4^{2-}), azotanowe (NO_3^-) i amonowe (NH_4^+) oraz pierwiastki śladowe (Juda-Rezler i Toczko, 2016). Znajomość składu badanej próbki w połączeniu z wiedzą na temat lokalnych i regionalnych źródeł emisji zanieczyszczeń powietrza oraz warunków meteorologicznych, przy zastosowaniu odpowiednich technik statystycznych daje możliwość wskazania, z dużą dozą prawdopodobieństwa, źródła emisji na danym terenie.

W związku z toksycznymi właściwościami pyłu drobnego oraz częstym przekraczaniem norm dopuszczalnych ustanowionych ze względu na ochronę zdrowia ludzi, analizy w zakresie identyfikacji źródeł emisji i tendencji zmian pyłu drobnego w powietrzu wzbudzają duże zainteresowanie zarówno wśród naukowców, jak i władz rządowych i samorządowych odpowiedzialnych za wprowadzanie programów ochrony powietrza, czy wdrażanie polityki ekologicznej oraz ochronę zdrowia publicznego (WHO 2013, WHO 2016, EEA 2016, Bougiatioti i in. 2016; Atkinson i in. 2016). Zarówno w Polsce jak i w całej Europie badania składu chemicznego PM i pochodzenia PM są prowadzone od wielu lat (Diapouli i in. 2017, Viana i in. 2008, Hueglin i in. 2005, Bressi i in. 2013, Ledoux i in. 2018 Ravindra i in. 2008, Kfoury i in. 2016, Rogula-Kozłowska i in. 2012, 2013, 2014, 2016, 2018, Błaszczak i in. 2016 i 2017, Cembrzyńska i in. 2012, Juda-Rezler i in. 2011, 2020, Majewski i in. 2018). Najslabiej rozpoznaną pod tym względem frakcją jest PM_{10} . Choć badania składu chemicznego PM, również jego frakcji submikronowej PM_{10} , były już prowadzone w polskich obszarach zurbanizowanych to jednak ich ilość jest wciąż niewystarczająca. Poza tym niewiele prowadzonych dotąd badań pozwoliło na wykazanie zmienności sezonowej udziału najważniejszych źródeł emisji PM w jego stężeniach. Tymczasem jak wskazują uzyskane dotąd dane, rozpoznanie tych parametrów, zwłaszcza w przypadku drobnej frakcji PM, jest niezwykle istotne z uwagi na zagrożenie związane z obecnością cząstek drobnych w atmosferze, jak również z uwagi na fakt, że Polska jest specyficznym rejonem, gdzie stężenia PM są wyjątkowo wysokie (Chlebowska i in. 2015, 2016, Rogula-Kozłowska i in. 2019, Sówka i in. 2012 i 2018, Rawicki i in. 2018).

W pracy, analizie poddano stężenia oraz skład pyłu zawieszony w Poznaniu. Lokalizację tę wytypowano ze względu na fakt dużej gęstości zaludnienia jaka cechuje aglomerację poznańską oraz fakt, że dotąd nie prowadzono tam badań poświęconych chemicznej charakterystyce pyłu zawieszony. W przeciwieństwie do obszaru Polski Południowej i Centralnej, obszar Wielkopolski to rejon gdzie badania PM prowadzone są, a ich wyniki raportowane, jedynie w zakresie wynikającym z potrzeb rutynowego monitoringu jakości powietrza. W Poznaniu jak dotąd nie rozpoznano składu chemicznego (makroskładniki) PM_1 i $PM_{2.5}$. Natomiast w przypadku składu chemicznego PM_{10} określana jest jedynie zawartość arsenu, kadmu, niklu, ołowiu i benzo(a)pirenu (Chlebowska i in. 2015 i 2016 a i b, Dz. U. 2019 poz. 1931).

Wybór obszaru badań oraz zakres niniejszej pracy został uzgodniony również z Wojewódzkim Inspektoratem Ochrony Środowiska w Poznaniu, który wyraził chęć współpracy z Politechniką Wrocławską w celu określenia źródeł emisji pyłów na terenie aglomeracji poznańskiej. Określenie składu pyłu, który wcześniej nie był szczegółowo analizowany na terenie aglomeracji, miało wskazać na potencjalnych sprawców emisji zanieczyszczeń do powietrza i tym samym pomóc w podejmowaniu działań mających na celu poprawę jakości powietrza w Poznaniu. Ponadto, zgodnie z artykułem 89 ust. 7 podpunkt 1b ustawy Prawo ochrony środowiska POŚ (Dz.U. 2001 Nr 62 poz. 627 z późn. zm.) (cyt.): „W przypadku udokumentowania wpływu zanieczyszczeń pochodzących ze źródeł naturalnych lub solenia i piaskowania dróg w okresie zimowym na poziom substancji w powietrzu, Główny Inspektor Ochrony Środowiska może, kierując się stopniem wpływu zanieczyszczeń pochodzących z tych źródeł na przekroczenia poziomów dopuszczalnych, uwzględnić w ocenie poziomów substancji w powietrzu wpływ tych zanieczyszczeń”. Przeprowadzona analiza składu pyłu miała zatem pozwolić na określenie udziału poszczególnych pierwiastków w pyłe, co w konsekwencji może ułatwić identyfikację źródeł emisji. Dodatkowo, w pracy zastosowane zostały obliczenia mające na celu określenie udziału powyższych źródeł w stężeniach pyłów na terenie aglomeracji. W przypadku Poznania powyższe działania można uznać za te o ogromnym znaczeniu, głównie z względu niedotrzymywania standardów jakości środowiska pod względem zanieczyszczenia powietrza pyłem zawieszonym PM_{10} oraz benzo(a)pirenem. Przypisanie strefy do klasy C jest równoznaczne z obowiązkiem sporządzenia Programu Ochrony Powietrza. Na obszarze strefy Aglomeracja poznańska obowiązuje *Program ochrony powietrza w zakresie pyłu PM_{10} oraz BaP*, którego integralną część stanowi plan działań krótkoterminowych dla pyłu PM_{10} . W powyższym dokumencie

przedstawione są między innymi działania naprawcze mające na celu poprawę jakości powietrza, a poznanie składu pyłów na badanym terenie może być wytyczną pomocną na etapie ich przygotowywania. Pozwoli bowiem na trafne wytypowanie słabych punktów w polityce ochrony powietrza na danym terenie i skupienie się na źródłach, które mają najistotniejsze znaczenie w kształtowaniu jakości powietrza.

2. Cel, tezy i zakres pracy

Głównym celem pracy było określenie składu chemicznego pyłów na terenie Poznania.

Natomiast postawiona podstawowa teza badawcza została sformułowana w następujący sposób: *Na terenie aglomeracji poznańskiej występują obszary narażone na wysokie stężenia zanieczyszczeń pyłowych w powietrzu. Na stan ten wpływ mają przede wszystkim: procesy spalania paliw stałych w przydomowych kotłowniach oraz transport samochodowy (osobowy), a tezy szczegółowe zostały zdefiniowane w następujący sposób:*

1. Identyfikacja źródeł emisji zanieczyszczeń pyłowych oraz obszarów najbardziej narażonych na wysokie stężenia zanieczyszczeń pyłowych na terenie aglomeracji poznańskiej jest możliwe na podstawie składu elementarnego pyłów zawieszonych.
2. Istotny wpływ na jakość powietrza na terenie aglomeracji poznańskiej mają procesy spalania paliw stałych w przydomowych kotłowniach oraz transport samochodowy.
3. Na stężenie zanieczyszczeń pyłowych w powietrzu na wybranych obszarach w sprzyjających warunkach meteorologicznych oraz m.in. w zależności od topografii oraz zagospodarowania przestrzennego terenu na stan jakości powietrza może mieć wpływ wtórna emisja pyłu.

Realizacja celu pracy i potwierdzenie postawionych tez wymagało realizacji badań, które pozwoliłyby na identyfikację źródeł poprzez określenie stężenia pyłów zawieszonych o frakcji PM₁, PM_{2.5} i PM₁₀ na wybranym terenie (rys. 2.1) wraz z uwzględnieniem m.in. ich składu chemicznego i towarzyszących warunków meteorologicznych.

W części teoretycznej pracy przedstawiono przegląd literatury dotyczący charakterystyki pyłu zawieszonego Omówiono przede wszystkim jego źródła, pochodzenie, skład, właściwości fizykochemiczne, wpływ na zdrowie ludzi, klimat, środowisko i materiały. Dokonano również przeglądu powszechnie stosowanych metod identyfikacji źródeł emisji pyłu. W części literaturowej przedstawione zostały również elementy systemu zarządzania jakością powietrza w Polsce.

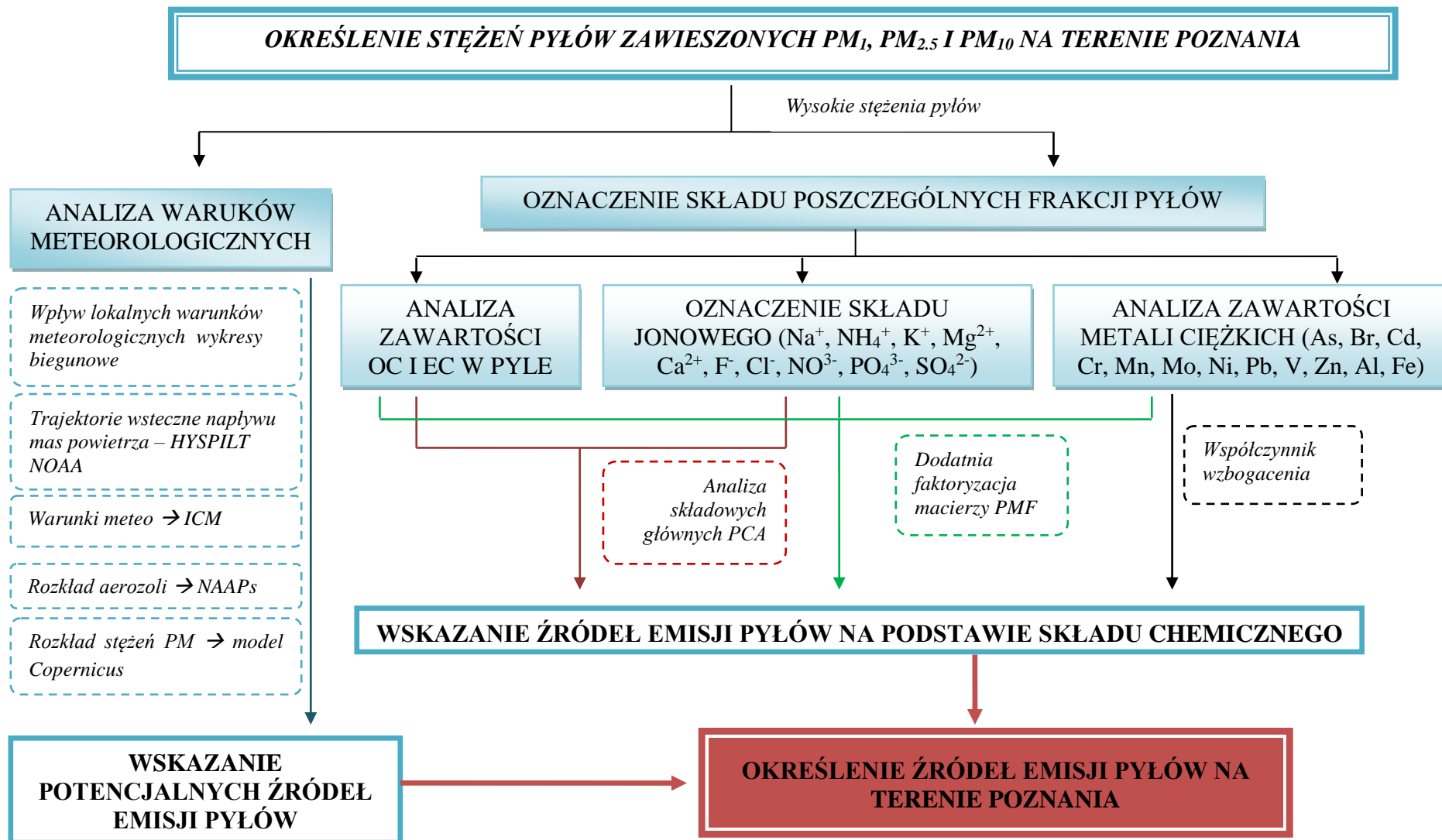
W następnej części pracy przedstawiono charakterystykę jakości powietrza w największych miastach Europy, Polski i Poznania na przestrzeni ostatniej dekady. W dalszej kolejności omówiono obszar badań oraz zastosowaną metodykę badawczą dotyczącą: poboru prób, oznaczenia stężeń pyłów, chemicznej analizy próbek oraz identyfikacji źródeł emisji pyłów na omawianym obszarze.

W części doświadczalnej pracy poświęconej wynikom badań wyodrębniono trzy główne etapy: pozyskanie materiału do badań i oznaczenie stężeń pyłów, analizy chemiczne oraz analizy uzyskanych wyników w kontekście identyfikacji źródeł emisji pyłu z wykorzystaniem metod statystycznych i modelowania receptorowego. Ten etap prac obejmował:

1. Analizę stężeń pyłów PM_{10} , $PM_{2,5}$ i PM_1 w trakcie dwóch sesji pomiarowych obejmującą analizę zmienności stężeń w czasie pomiarów z odniesieniem do lat poprzednich oraz do innych miast i terenów pozamiejskich, identyfikację stosunku pyłu $PM_{2,5}$ do PM_{10} w czasie trwania sesji pomiarowych w celu wstępnego wskazania pochodzenia pyłów oraz analizę warunków meteorologicznych.
2. Analizę składu chemicznego (pierwiastków śladowych, jonów rozpuszczalnych w wodzie oraz OC i EC) z odniesieniem do wartości rejestrowanych w innych miastach.
3. Modelowanie receptorowe obejmujące zastosowanie:
 - a. Współczynnika wzbogacenia EF, który ma na celu identyfikację pochodzenia pierwiastków śladowych w próbkach pyłu PM_{10} ze stanowisk przy ul. Szymanowskiego i przy ul. Jana Pawła II;
 - b. Analizy składowych głównych PCA, w której wykorzystano wyniki specjacji chemicznej pyłu $PM_{2,5}$ na stanowiskach przy ul. Polanka i przy ul. Jana Pawła II;
 - c. Dodatkiej faktoryzacji macierzy PMF, w której wykorzystano wyniki specjacji chemicznej pyłu $PM_{2,5}$ na stanowiskach przy ul. Polanka i przy ul. Jana Pawła II;
4. Identyfikację pochodzenia źródeł emisji zanieczyszczeń powietrza z wykorzystaniem pakietu Openair;

wraz z dyskusją uzyskanych wyników pomiarów i analiz.

Ostatnią, integralną, część pracy stanowią wnioski końcowe oraz podsumowanie, literatura, spis tabel i rysunków oraz załączniki.



Rysunek 2.1. Algorytm identyfikacji źródeł emisji pyłów w Poznaniu

I. CZĘŚĆ TEORETYCZNA

3. Pyły w atmosferze

3.1. Definicja pyłu

Na porządku dziennym jest naprzemienne stosowanie określeń pył, pył zawieszony, czy aerozol. Jednak może ono poniekąd wprowadzać w błąd gdyż w języku polskim aerozole kojarzone są z rozpylonymi kropelkami, zaś pył z cząstkami stałymi. Mianem pyłu zawieszonego czy też aerozolu zwyczajowo określa się mieszaninę cząstek stałych lub ciekłych zawieszonych w powietrzu (Hinds i in. 1998, Chow i in. 2015, Seinfeld i in. 2016, Colbeck i Lazaridis 2010, Jacobson 2002). Niemniej jednak sama nomenklatura pyłów jest dość skomplikowana, a nazewnictwo sprawia pewne trudności.

Zgodnie z polską normą PN-64/Z-01001: Pył, zapyłony gaz, urządzenia odpylające (cyt.): "pyłem jest faza stała układu dwufazowego ciała stałe gaz lub gaz – ciało stałe, jeśli stopień rozdrobnienia ciała stałego jest tak duży, że w nieruchomym powietrzu o ciśnieniu 760 mm Hg, temperaturze 20 °C i wilgotności względnej <50% ziarna ciała stałego, na które działa tylko siła ciężenia, po bardzo krótkim okresie przyspieszenia wskutek oporu przepływu ośrodka będą opadały ze stałą prędkością mniejszą od 500 cm/s lub będą wykonywały ruchy Browna". Ponieważ kropelki cieczy w ośrodku gazowym zachowują się jak ziarna pyłu (ciała stałe) układ dwufazowy ciecz-gaz uważany jest za aerozol (Juda 1968). Również norma PN-ISO 4225: 1999: Jakość powietrza – Zagadnienia ogólne – Terminologia, definiuje aerozol jako zawiesinę cząstek stałych, ciekłych lub stałych i ciekłych w fazie gazowej o pomijalnej prędkości opadania z kolei pył określa jako cząstki ciała stałego różnej wielkości i różnego pochodzenia, przez pewien czas pozostające w zawieszeniu w gazie. Termin pył zawieszony (PM, *ang. Particulate Matter*) jest stosowany w odniesieniu do fazy rozproszonej aerozolu. Instytucje zajmujące się badaniem zanieczyszczenia powietrza oraz ich wpływem na zdrowie m.in. Europejska Agencja Środowiska (EEA, *ang. European Environmental Agency*), Amerykańska Agencja Ochrony Środowiska (US EPA, *ang. United States Environmental Protection Agency*) oraz Światowa Organizacja Zdrowia (WHO, *ang. World Health Organization*), definiują pył zawieszony jako mieszaninę cząstek stałych i ciekłych zawieszonych w powietrzu (WHO 2006, US EPA 2009, EEA 2014).

Pył PM₁₀ (PM_{2,5}) definiowany jest jako pył przechodzący przez otwór sortujący o średnicy mniejszej od 10 (2,5) μm, przy 50% granicy sprawności dla średnicy

aerodynamicznej do 10 μm (2,5 μm) (Dz.U. UE L 152 z 11.06.2008). Wielkość ziaren pyłu jest jednym z najważniejszych parametrów charakteryzujących właściwości pyłu. Pyły o średnicy ziaren mniejszej niż 2,5 μm nazywane są pyłami drobnymi (*ang. fine*) natomiast o średnicy większej niż 2,5 μm pyłami grubymi (*ang. coarse*). Różnią się one nie tylko pochodzeniem, ale również właściwościami fizykochemicznymi, wpływem na zdrowie ludzkie, środowisko i materiały.

Ze względu na rozmiar cząstek, stosuje się następujący podział pyłów:

- całkowity pył zawieszony TSP (*ang. Total Suspended Particles*) – pył zawieszony w powietrzu o średnicy cząstek zarówno poniżej, jak i powyżej 10 μm ,
- pył PM_{10} – frakcja pyłu zawieszonego o średnicach cząstek poniżej 10 μm ,
- pył $\text{PM}_{2,5-10}$ – frakcja pyłu zawieszonego o średnicach cząstek pomiędzy 2,5 μm i 10 μm ,
- pył drobny $\text{PM}_{2,5}$ – frakcja pyłu zawieszonego o średnicach cząstek poniżej 2,5 μm ,
- pył submikronowy PM_1 – frakcja pyłu zawieszonego o średnicach cząstek poniżej 1 μm ,
- pył ultradrobny $\text{PM}_{0,1}$ – frakcja pyłu zawieszonego o średnicach cząstek poniżej 0,1 μm (Reizer [w] Juda-Rezler i Toczko 2016, Hys i in. 2018).

3.2. Właściwości fizyczne pyłów.

Cechą charakterystyczną cząstek fazy rozproszonej aerozolu jest ich wielkość, najczęściej określana za pomocą średnicy aerodynamicznej ziaren, czyli średnicy kuli materialnej o gęstości 1 g/cm^3 mającej te same właściwości inercyjne (prędkość opadania w powietrzu), co dana cząstka. W związku z toksycznymi właściwościami pyłów określone zostały tak zwane frakcje fazy rozproszonej, które określają przedział wielkości ziaren w danej frakcji. Wielkość mierzonej frakcji zależna jest od celu pomiaru, ale również od możliwości pomiarowych danych urządzeń. Frakcja pyłu może być określona za pomocą przedziału wartości $\text{PM}_{2,5-10}$ będzie zawierała wówczas w swym składzie wszystkie cząstki o średnicy aerodynamicznej pomiędzy 2,5 a 10 μm . Poszczególne frakcje fazy rozproszonej powinny być związane ze specyficznymi właściwościami cząstek, które ją charakteryzują (Hinds 1998). Cząstki aerozolu atmosferycznego, z definicji, mają średnicę aerodynamiczną

między 10^{-3} i 10^2 μm (Hinds 1998). Przedział ten określa całość fazy rozproszonej aerozolu atmosferycznego, to znaczy TSP.

Stężenie pyłu (masowe lub liczbowe) jest jego najczęściej określaną właściwością. Stężenie masowe jest to masa cząstek fazy rozproszonej w jednostce objętości aerozolu, stężenie liczbowe – liczba cząstek w jednostce objętości aerozolu. Stężenia te to dwie najważniejsze – z punktu widzenia oddziaływania – charakterystyki aerozolu atmosferycznego (Hinds 1998). Scharakteryzowanie stężeń fazy rozproszonej aerozolu atmosferycznego konieczne jest dla oceny jego wpływu na środowisko

W Polsce i na świecie najczęściej badaną frakcją pyłu jest PM_{10} oraz $\text{PM}_{2.5}$. Prawo polskie oraz europejskie nakłada obowiązek prowadzenia pomiarów stężeń oraz składu wyżej wymienionych frakcji. Badania przeprowadzone w Zabrze wykazały, że udział PM_{10} w TSP w zależności od dnia i okresu pomiarowego, waha się w granicach 68-99%. Średnio podczas długookresowego pomiaru stwierdza się udział $\text{PM}_{2.5}$ w TSP na poziomie 78% w sezonie letnim i 83% w sezonie zimowym (Rogula-Kozłowska i in. 2015). Podobnie sytuacja kształtuje się w innych rejonach świata gdzie dominującym źródłem pyłów jest spalanie paliw czy komunikacja (Van Dingenen i in. 2004, Putaud i in. 2010). Na obszarach gdzie dominującym źródłem emisji są czynniki naturalne takie jak gleba, morza i oceany, wulkany czy pył pustylny, sytuacja jest odwrotna – dużą część TSP stanowi frakcja gruba pyłu (Wilson i Suh 1997, De Longueville i in. 2010). Zarówno skład frakcyjny jak stężenia masowe poszczególnych frakcji zmieniają się w czasie i przestrzeni. Znaczący wpływ na powyższy fakt ma działanie konkretnego źródła emisji pyłów (Rogula-Kozłowska i in. 2011 i 2014). Pył mierzony na dwóch stanowiskach zlokalizowanych z niewielkiej odległości od siebie może się znacząco różnić pod względem frakcyjnym, w zależności od tego, jakie źródło emisji dominowało na danym terenie (Rogula-Kozłowska i in. 2014). Istotnym czynnikiem wpływającym na skład frakcyjny i stężenia masowe pyłu są warunki meteorologiczne takie jak: opad atmosferyczny oraz siła i kierunek wiatru (Krajny i Ośródk 2016, Pöschl 2005).

Częstszym zmianom w czasie i przestrzeni ulegają stężenia drobnych cząstek pierwotnych ($\text{PM}_{0,1}$) oraz stężenia pyłów o średnicy aerodynamicznej cząstek większej niż $2,5\mu\text{m}$), które wymywane są z atmosfery odpowiednio w skutek koagulacji oraz siły grawitacji. Dla cząstki o średnicy aerodynamicznej równej $0,1\mu\text{m}$ prędkość opadania jest równa $8,65 \times 10^{-5}$ cm/s, a dla cząstki o średnicy $10\mu\text{m}$ prędkość opadania jest równa $3,06 \times 10^{-1}$ cm/s (Monn, 2001). Ultradrobne cząstki pyłów charakteryzują się dużą liczebnością, ale niską

masą, dlatego też nie wpływają znacząco na wahania stężeń pyłów o frakcji PM_{2,5} czy PM₁₀. Zmienność stężeń PM w czasie bardzo dobrze widać w przypadku pomiarów jego liczbowego stężenia. Cząstki o średnicy 0,2-1 µm charakteryzują się zbliżoną liczebnością w różnych okresach doby, podczas gdy cząstki ultradrobne wykazują silne wahania liczebności w ciągu doby (Rogula-Kozłowska 2016). Zmienność liczebności cząstek większych związana jest ze zmianami źródeł emisji pyłów w ciągu doby (Rogula-Kozłowska 2016). W warunkach polskich obserwuje się mniej więcej stałą liczbę cząstek o średnicy 0,2-1 w sezonie letnim, natomiast w sezonie zimowym zauważa się zdecydowany wzrost liczebności cząstek w godzinach popołudniowo-wieczornych (rysunek 3.1). W większości przypadków są to cząstki sadzy emitowane podczas indywidualnego ogrzewania budynków (Rogula-Kozłowska i in. 2014). Liczbę cząstek najdrobniejszych w powietrzu reguluje natomiast intensywność procesów tworzenia wtórnych cząstek w atmosferze (głównie wtórnego aerozolu organicznego i siarczanów), a zatem zależy ona zarówno od ilości obecnych w powietrzu gazowych prekursorów cząstek (np. związków z grupy lotnych związków organicznych, LZO) jak również od warunków meteorologicznych i innych warunków otoczenia (np. obecności silnych utleniaczy w powietrzu) (Rogula-Kozłowska 2016).

W zależności od średnicy ziaren, cząstki pyłu różnią się pod względem wielkości, objętości czy obecności na różnych obszarach. Różne są również procesy tworzenia oraz usuwania z atmosfery poszczególnych frakcji pyłu. Cząstki o średnicy ziaren PM_{2,5}-PM₁₀ powstają w sposób mechaniczny, m.in. w wyniku ścierania opon, klocków hamulcowych, nawierzchni dróg i innych procesów (Chow i in. 1995, Seinfeld i Pandis 2006). Mogą powstawać również w wyniku procesów naturalnych tj. jak pożary czy wybuchy wulkanów (Seinfeld i Pandis 2006). W związku z tym, że ich średnica jest duża, charakteryzują się one krótkim czasem przebywania w atmosferze, są łatwo wmywane np. z opadem atmosferycznym lub też opadają w wyniku procesu sedymentacji. Równocześnie mogą być przenoszone na bardzo dalekie odległości. Charakteryzują się dużym udziałem objętościowym w pyłe całkowitym oraz niewielkim udziałem powierzchniowym i ilościowym. Gruba frakcja pyłu zatrzymywana jest w nosogardzieli skąd może być wydalona lub przetransportowana dalej do tchawicy lub oskrzeli.

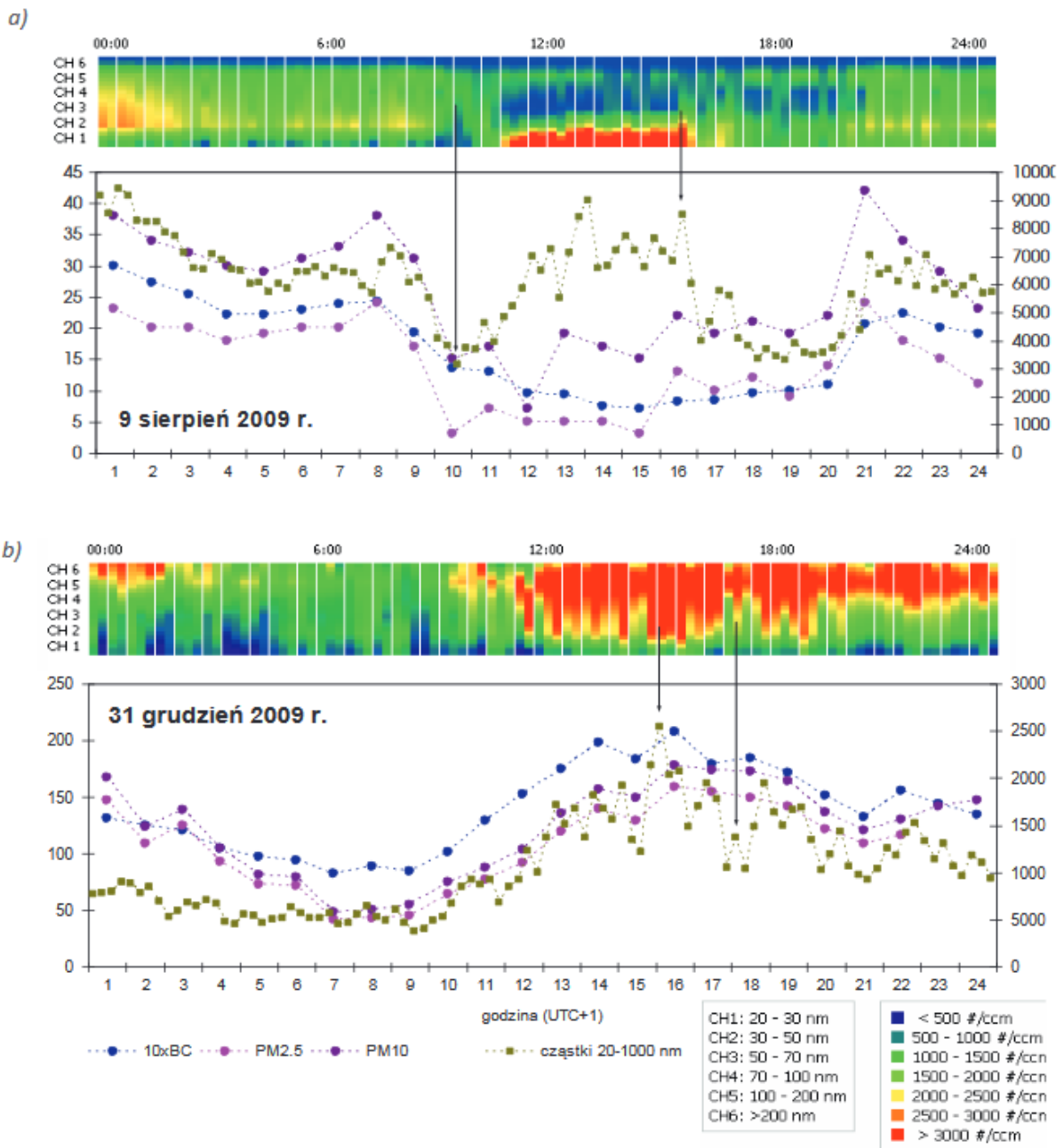
Cząstki drobne PM_{2,5} w zależności od sposobu powstawania tworzą odrębne populacje (Rogula-Kozłowska 2016, Reizer 2013):

- cząstki w stanie nukleacji (*ang. nucleation mode*) – cząstki o średnicach < 10 nm (0,01 µm);
- cząstki Aitken'a (*ang. Aitken mode*) – cząstki o średnicach 10-100 nm (0,01 µm – 0,1 µm);

- cząstki w stanie akumulacji (*ang. accumulation mode*) – cząstki o średnicach 0,1-1 μm ($\text{PM}_{1-0,1}$).

Cząstki w stanie nukleacji powstają podczas procesów spalania, w wyniku kondensacji gorących gazów odlotowych zaraz po ich wyemitowaniu oraz w wyniku nukleacji homogenicznej w atmosferze. Cząstki Aitken'a powstają natomiast w wyniku koagulacji oraz kondensacji cząstek w stanie nukleacji (Gieré i Querol 2010, Dal Maso i in. 2005, Kaushik i Mukesh 2014). Cząstki ultradrobne podlegają ruchom Browna dlatego bardzo szybko ulegają koagulacji w większe cząstki, w związku z czym ich czas przebywania w atmosferze jest bardzo krótki (od kilku minut do kilku godzin). Cząstki tych frakcji mogą być transportowane na dziesiątki kilometrów. Udział objętościowy oraz powierzchniowy w całkowitej objętości pyłu jest znikomy, natomiast frakcja ta stanowi najliczniejszą frakcję całkowitego pyłu. Bardzo małe ziarna, których średnica aerodynamiczna jest mniejsza niż 1 μm , wykazują silne właściwości toksyczne, cytotoksyczne i mutagenne. Najwyższy potencjał mutageny oraz oksydacyjny posiadają cząstki o średnicy mniejszej niż 0,1 μm (Daher i in. 2014, Massolo i in. 2002). Ich cząstki wnikają do wnętrza organów (wewnętrzna tkanka płuc, serca) i mogą być transportowane wraz z krwią po całym organizmie (Seinfeld i Pandis 2006). Cząstki w fazie akumulacji powstają w wyniku kondensacji cząstek w fazie nukleacji oraz cząstek Aitken'a. Dodatkowo swój udział w tworzeniu cząstek w fazie akumulacji ma kondensacja wtórnych siarczanów, azotanów i związków organicznych na już istniejących cząstkach (Seinfeld i Pandis 2006, Reizer 2013, Dal Maso i in. 2005, Kaushik i Mukesh 2014, Junge 1952). Cząstki fazy akumulacji są zbyt małe, aby podlegały procesom sedymentacyjnego opadania, w atmosferze przebywają długo, często dochodzi do ich akumulacji (Colbeck i Lazaridis 2010). Jednocześnie charakteryzują się największą w stosunku do pozostałych frakcji pyłu, powierzchnią w udziale ogólnym pyłu, posiadają również wysoki udział objętościowy. Biorąc pod uwagę powyższe oraz fakt, że ta frakcja pyłu przedostaje się do pęcherzyków płucnych, należy mieć na uwadze, że jest to jedna z najgroźniejszych frakcji dla zdrowia ludzkiego (Daher i in. 2014, Massolo i in. 2002, Lippmann 2008, Dal Maso i in. 2005, Kaushik i Mukesh 2014).

Obszary tła miejskiego, zwłaszcza w pobliżu ruchliwych tras komunikacyjnych, charakteryzują się zdecydowanie wyższymi stężeniami ilościowymi, powierzchniowymi jak i objętościowymi pyłów zawieszonych niż obszary pozamiejskie, podmiejskie i tła regionalnego (Wu i in. 2008, Shen i in. 2011).



*strzałkami wskazano dokładne wartości stężenia liczebności cząstek w przedziale 20-100 nm w godzinach, kiedy występował wyraźny wzrost lub spadek stężenia liczebności albo cząstek najdrobniejszych (przypadek 9 sierpnia 2009 r.), a więc takich, których stężenia odczytywane są w 1 i 2 kanale pomiarowym (CH1 i CH2) albo cząstek większych od 50 nm (przypadek 31 grudnia 2009 r.), których stężenia odczytywane są w kanałach od 3 do 6 (CH3, CH4, CH5 i CH6).

Rysunek 3.1. Przebieg jednogodzinowych liczebności cząstek (wyrażonych, jako liczba cząstek w jednym cm^3 ; oznaczenie: #/ccm) w ciągu dwóch wybranych dni 2009 roku (9 sierpnia (a) i 31 grudnia (b)) na tle przebiegu godzinowych stężeń masowych $\text{PM}_{2.5}$, PM_{10} i BC, w obszarze miejskim. (źródło: Juda-Rezler i Toczko, 2016 na podstawie IPIŚ PAN, 2011).

3.3. Skład chemiczny pyłów

Skład chemiczny pyłu zawieszonego zależy od wielu czynników: od położenia geograficznego, ukształtowania i pokrycia terenu, warunków meteorologicznych, a także od pory roku czy dnia tygodnia. Wśród głównych składników pyłu można wyróżnić: materiał mineralny (ang. *crustal material*), sól morską (ang. *sea salt*), pierwotny bioaerozol (PBAP, ang. *Primary Biogenic Aerosol Particles*), węgiel elementarny (EC, ang. *Elemental Carbon*), węgiel organiczny (OC, ang. *Organic Carbon*), wtórne aerozole organiczne (SOA, ang. *Secondary Organic Aerosols*), wtórne aerozole nieorganiczne (SIA, ang. *Secondary Inorganic Aerosols*): jony siarczanowe (SO_4^{2-}), azotanowe (NO_3^-) i amonowe (NH_4^+), pierwiastki śladowe (Putaud i in., 2010).

Skład chemiczny pyłów różni się w zależności od lokalizacji oraz czasu przeprowadzanych badań. Związana jest z tym aktywność poszczególnych źródeł emisji w poszczególnych sezonach i lokalizacjach. Aktywność źródeł zmienia się w czasie, dlatego też skład chemiczny również jest zmienny w czasie.

Skład chemiczny pyłu drobnego i ultradrobego w znaczący sposób różni się od składu pyłu grubego, co bezpośrednio wynika z różnego pochodzenia tych dwóch frakcji oraz z ich różnego czasu przebywania w atmosferze (Spindler i in. 2010). Głównym składnikiem frakcji drobnej i ultradrobnej jest aerozol węglowy oraz nierozpuszczalne w wodzie jony nieorganiczne. Z kolei materia mineralna oraz aerozol morski stanowią znikomą część w składzie frakcji drobnej, są jednak istotnym składnikiem grubej frakcji pyłu (Putaud i in. 2010, Squizzato i in. 2017, Caggiano i in. 2008). Częstki grube $\text{PM}_{2,5-10}$ tworzone są zwykle przez materiał mineralny (krzem, żelazo, wapń, aluminium i ich tlenki), duże cząstki soli (m.in. pochodzenia morskiego) i szczątki roślinne zawarte w atmosferze (Hinds 1998, Seinfeld i Pandis 2006). W obszarach miejskich połowa masy $\text{PM}_{2,5-10}$ zbudowana jest z materiału pochodzenia geologicznego (materii mineralnej/krystalnej), podczas gdy nie więcej niż 10% stężenia masowego $\text{PM}_{2,5}$ jest pochodzenia geologicznego. Z kolei na obszarach miejskich o dużej gęstości zaludnienia obserwuje się wysokie koncentracje aerozolu węglowego. Przyjmuje się, że materia węglowa na obszarach miejskich stanowi 40-50% składu drobnej frakcji pyłu (Viana i in. 2008, Solomon i in. 2007).

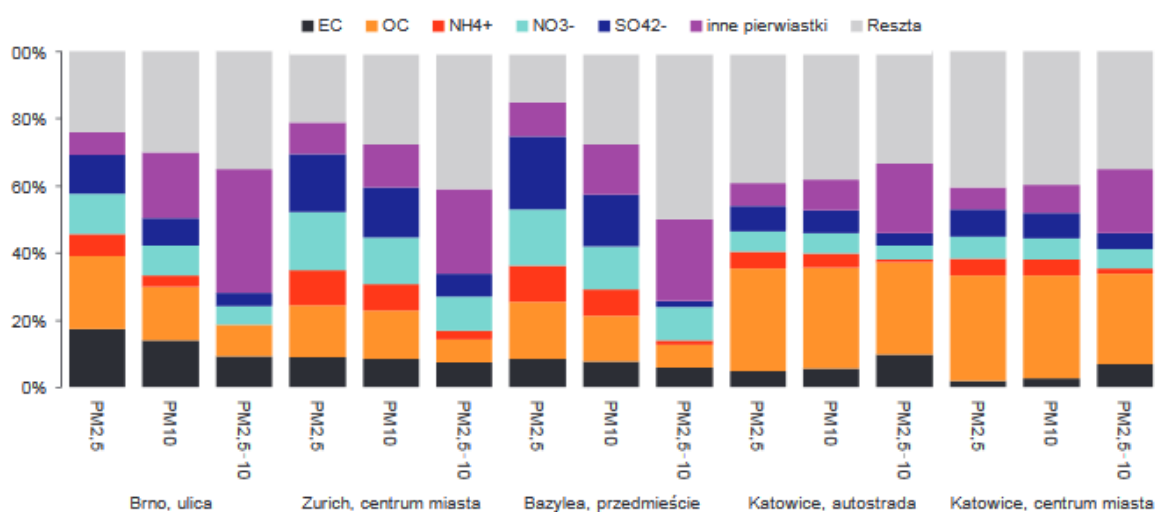
Substancje organiczne stanowią około 30% pyłu $\text{PM}_{2,5}$ oraz około 20% stężenia pyłu PM_{10} . Dane te odnoszą się do pyłów pobranych na stacjach tła regionalnego zlokalizowanych w Europie (EEA 2013). Obok OC i EC, również jony rozpuszczalne w wodzie stanowią istotną część pyłów zawieszonych. Jony organiczne związane z pyłami mają znaczący wpływ

na środowisko, gdyż mogą zmieniać właściwości innych cząstek, a także mają zdolność rozpraszania światła, co oznacza, że modyfikują widoczność. Ponadto, należą do grupy substancji, która przyczynia się do zwiększenia kwasowości atmosfery (Hinds i in. 1998, Seinfeld i Pandis 2016, Duvall i in. 2008).

Podstawowymi składnikami chemicznymi pyłów, wyznaczanymi w celu rekonstrukcji masy pyłu są (Rogula-Kozłowska 2016):

- dwie formy węgla: węgiel pierwiastkowy (EC *ang. elementary carbon*) i węgiel organiczny (OC, węgiel pochodzący ze związków organicznych *ang. organic carbon*),
- jony główne pochodzące z rozpuszczalnych w wodzie związków m.in. NO_3^- , NH_4^+ , SO_4^{2-} ,
- pierwiastki m.in.: Al, Si, Mg, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Cd, Pb.

Zazwyczaj sumaryczna masa składników jest niższa od całkowitej masy pyłu, jednakże, w wyniku różnych zdarzeń (np. niedokładny sprzęt pomiarowy), zdarza się, że uzyskana masa jest wyższa od sumarycznej masy pyłu. Wynik rekonstrukcji masy PM, podobnie, jak i skład chemiczny PM, jest różny dla różnych frakcji i różny dla różnych obszarów badań (rysunek 3.2).



Grupa składników „inne pierwiastki” oznacza metale, półmetale i halogeny o masie molowej większej od masy molowej sodu Na (22,9898 g/mol), które dla każdej lokalizacji wymienione zostały w źródłowych publikacjach.

Rysunek 3.2. Udział procentowy składników chemicznych i grup składników chemicznych (pierwiastki) w masie PM w różnych lokalizacjach, dla trzech frakcji PM. (źródło: Juda-Rezler i Toczko 2016 na podstawie Hüeglina i in. 2005 i Roguli-Kozłowskiej 2014).

3.3.1. Związki węgla

Węgiel elementarny EC do atmosfery trafia głównie ze źródeł pierwotnych, zazwyczaj jako produkt uboczny niekompletnego spalania paliw kopalnych oraz pirolizy materiału biologicznego (Jones i in. 2005). Organiczne formy węgla mogą pochodzić zarówno ze źródeł pierwotnych jak i wtórnych, te ostatnie powstają w wyniku utleniania prekursorów takich jak lotne związki organiczne LZO pochodzenia biogenego lub antropogenicznego (Plaza i in. 2011). Wtórny aerozol węglowy (SOC ang. *secondary organic carbon*) jest szczególnie ważnym składnikiem pyłu w na obszarach porośniętych roślinnością w okresie letnim (Rogula-Kozłowska i in. 2014, Błaszczak i in. 2016).

3.3.2. Pierwiastki śladowe

Metale śladowe są powszechnym składnikiem atmosfery gdyż wchodzą w skład skorupy ziemskiej, z której uwalniane są do atmosfery w wyniku takich procesów jak wietrzenie skał czy wybuchy wulkanów. Jednakże pierwiastki śladowe, w tym metale ciężkie, są również produktami ubocznymi wielu procesów produkcyjnych, z których trafiają do atmosfery (Senior i in. 2000, Nelson 2007).

W powietrzu stwierdzono obecność ponad 40 metali śladowych, są to m.in.: złoto (Au), srebro (Ag), glin (Al), arsen (As), bar (Ba), brom (Br), kadm (Cd), kobalt (Co), nikiel (Ni), ołów (Pb), chrom (Cr), miedź (Cu), cez (Cs), żelazo (Fe), gal (Ga), rtęć (Hg), mangan (Mn), molibden (Mo), pallad (Pd), platyna (Pt), antymon (Sb), selen (Se), krzem (Si), cyna (Sn), cynk (Zn), stront (Sr) i inne. Stwierdzono, że 23 pierwiastki śladowe mają udowodnioną aktywność fizjologiczną a 11 z nich jest niezbędna do prawidłowego przebiegu procesów fizjologicznych. Wymienia się wśród nich metale przejściowe: wanad (V), Cr, Mn, Fe, Co, Cu, Zn i Mo, oraz niemetale: Se, Fe i jod (J). Światowa Organizacja Zdrowia (WHO) w 1996 r. uznała 19 pierwiastków śladowych za istotne z punktu widzenia zdrowia człowieka i wymienia wśród nich As, Cd, Ni i Zn (Navarro i in. 2007). Przekroczenie stężeń tych pierwiastków, jak również innych, w tym niezbędnych w organizmie ludzkim, może się wiązać z pojawieniem się wysokiej toksyczności. Przykładowo chrom występuje w środowisku w dwóch stopniach utlenienia: +3 i +6. Pierwsza forma jest elementem niezbędnym do prawidłowego przebiegu procesów fizjologicznych z kolei druga forma chromu (+6) jest silnie kancerogenna. As, Cd, Ni, Cr, Hg, Pb, V i Mn uznane zostały przez WHO za substancje szczególnie niebezpieczne dla zdrowia człowieka.

Zawartość metali ciężkich w pyłe zawieszonym jest powszechnie wykorzystywana w celu identyfikacji źródeł emisji pyłów (Bellis i in. 2013, Juda-Rezler i in. 2020, Majewski i in. 2015, Rogula-Kozłowska 2014, Rogula-Kozłowska i in. 2012, 2015, 2018, Viana i in. 2008)

3.3.3. Sól morską

Cząstki soli morskiej generowane są bezpośrednio z powierzchni morza lub pośrednio podczas pęknięcia baniek gazowych na powierzchni morza. Na granicy wody i atmosfery występuje błona powierzchniowa morza (nazywana filmem), o głębokości do kilkunastu nanometrów, w której substancje aktywne powierzchniowo tworzą uporządkowaną strukturę. Jest to górna warstwa mikrowarstwy powierzchniowej morza sięgającej do głębokości 1 mm, w której dochodzi do kumulacji materii organicznej z atmosfery i toni wodnej. Przy silnym, sztormowym wietrze tworzą się fale, którym towarzyszy powstawanie grzywaczy, mikrowarstwa jest rozrywana i wówczas bezpośrednio do atmosfery wyrzucane są kropelki wody wraz ze związkami nieorganicznymi (chlorki, siarczany, węglany), organicznymi (sterole, kwasy tłuszczowe, glicerydy, fosfolipidy, węglowodany) oraz organizmami planktonowymi (bakterie, wirusy, glony) (Falkowska i Lewandowska 2009). Aerozole morskie mają znaczenie globalne gdyż wpływają na procesy kondensacji chmur a tym samym mają wpływ na bilans promieniowania planety (Fitzgerald 1991).

3.3.2. Materiał mineralny

W składzie pyłu mineralnego często znajdują się Si, Al, Fe, Mg, Ti, K, P i Ca (Bellis i in. 2013). Jego średnica zwykle mieści się we frakcji pyłów gruboziarnistych PM₁₀ (od 2,5 do 10 μm) (Rogula-Kozłowska i in. 2015). Zwykle udział materii mineralnej w obszarach miejskich wynosi około 0,5–2 μg/m³, osiągając nawet 5,5 μg/m³ PM₁₀ w Hiszpanii, gdzie gromadzą się pyły z Sahary i okolic (Putaud i in. 2004, Rodriguez i in. 2003). Pył mineralny może być również źródłem emisji pyłów drobnych o średnicy mniejszej niż 2,5 μm, tak dzieje się np. w Helsinkach, gdzie pył mineralny stanowi od 5 do 12% całkowitej masy pyłu PM_{2,5} (Ilacqua i in. 2007). Najważniejszymi naturalnymi obszarami źródłowymi pyłu mineralnego są pustynie i półpustynie, położone głównie w północnej Afryce, na Bliskim Wschodzie oraz w środkowej i wschodniej Azji. Symulacje przeprowadzone przez Tanakę i Chibę (2006) wykazały, że 58% całkowitej emisji pyłu mineralnego pochodzi z Sahary, największej pustyni

na świecie, natomiast pustynie Półwyspu Arabskiego, wschodnich Chin i środkowej Azji, odpowiadają odpowiednio za 12%, 8% i 7% jego emisji.

W pyłe mineralnym występują (Engelbrecht i Derbyshire 2010):

- krzemiany: illit, montmorylonit, kaolinit;
- glinokrzemiany: plagioklaz, skalenie alkaliczne zawierające potas i sód, muskowit, biotyt;
- węglany: wapnia (kalcyt), wapnia i magnezu (dolomit);
- tlenki: krzemu (kwarc), żelaza (hematyt, magnetyt), tytanu (rutyl);
- ewaporaty: halit, gips, arkanit.

3.3.3. Materiał biologiczny

Cząstki pierwotnego bioaerozolu (PBAP, ang. *Primary Biogenic Aerosol Particles*) osiągają rozmiary od milimetrów do nanometrów, wśród nich mogą znajdować się wirusy ($d = 0,01-0,5 \mu\text{m}$), bakterie ($d \geq 0,4 \mu\text{m}$), spory mchów, porostów, paproci i grzybów ($d = \geq 0,1 \mu\text{m}$), dytrytus ($d \geq 2 \mu\text{m}$) (Elster i in. 2007, Zhang i in. 2007). Największe cząstki PBAP stanowią pyłki roślin o rozmiarach powyżej $10 \mu\text{m}$ (Colbeck i Lazaridis, 2010). Cząstki biologiczne wpływają na właściwości chmur, mają zdolność uszkodzenia jąder kondensacji chmur wpływająca tym samym na mechanizm ich powstawania (Novakov i Penner, 1993). Ich bardzo drobne cząstki wpływają również na równowagę radiacyjną w regionie tropikalnym. Udział PBAP w PM_{10} jest niewielki w okresie zimowym, natomiast w pełni sezonu wegetacyjnego może osiągać wartości do 5% masy pyłu zawieszonego (bez względu na to czy jest to obszar miejski czy rolniczy) (Winiwater i in. 2006).

3.3.4. Wtórne aerozole nieorganiczne SIA

W skład wtórnego aerozolu nieorganicznego (SIA, ang. *Secendary Inorganic Aerosol*) wchodzi jony amonowe (NH_4^+), azotanowe (NO_3^-) i siarczanowe (SO_4^{2-}) (Belis i in. 2013, Seinfeld i Pandis 2006). W pyłe zawieszonym mogą występować zarówno w postaci kropeł, jak i cząstek stałych. Mechanizm produkcji wtórnego aerozolu nieorganicznego (SIA) jest stosunkowo dobrze poznany. SIA składa się głównie z azotanu amonu (NH_4NO_3) i siarczanu amonu ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$), a także z azotanu sodu (NaNO_3) (Deshmukh i in. 2010, Błaszczak i in. 2016). Związki te powstają w wyniku przekształcenia prekursorów gazowych: tlenków azotu (NO_x) i tlenków siarki (SO_x) w atmosfery w kwasy azotowy i siarkowy, które następnie

zobojętniane są atmosferycznym amoniakiem (NH_4^+). Prekursorem atmosferycznego amonu jest amoniak. Proces utleniania powoduje powstanie zarówno SO_x , jak i NO_x . W atmosferze ubogiej w amoniak, azotany i siarczany mogą łatwo reagować z solą morską i materią mineralną ze skorupy ziemskiej. Powoduje to tworzenie się siarczanu wapnia i sodu (odpowiednio: CaSO_4 i Na_2SO_4), a także azotanu wapnia i sodu (odpowiednio: $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ i $\text{Na}(\text{NO}_3)$) w grubych cząsteczkach (Seinfeld i Pandis 2016, Calvo i in. 2013). ~~Proces~~ tworzenia SIA przedstawia rysunek 3.3.

Czas tworzenia cząstek wtórnych jest długi; ogólne szybkości utleniania NO_2 i SO_2 wynoszą odpowiednio około 1% na godzinę i 5% na godzinę (Allen i in. 2019). Opóźnienie tych reakcji wynika z faktu, że powstałe cząstki są niewielkie, a zatem mają stosunkowo długi czas życia w atmosferze. To sprawia, że cząstki wtórne mogą przemieszczać się kilka kilometrów od źródła ich prekursorów. Źródła emisji NO_x zwykle przyczyniają się do tworzenia wtórnego azotanu obserwowanego od dziesiątek do setek kilometrów od źródeł emisji, podczas gdy źródła SO_2 zwykle przyczyniają się do tworzenia wtórnego siarczanu stwierdzanego setki do tysięcy kilometrów od źródła emisji. W rezultacie występuje równomierny rozkład wtórnego pyłu zawieszonego w skali regionalnej, z mniejszymi rozbieżnościami między obszarami wiejskimi i miejskimi niż w przypadku cząstek pierwotnych (US EPA 2019).

SIA w znacznym stopniu wpływa na stężenie i skład drobnego pyłu zawieszonego, zarówno na obszarach zlokalizowanych daleko od znaczących źródeł emisji, a także na obszarach miejskich (Błaszczak i in. 2017). Wykazano, że SIA związane są głównie z drobnymi cząstkami pyłów, największy udział SIA w masie pyłu drobnego stwierdza się na stacjach tła pozamiejskiego (Dordević i in. 2004, Squizzato i in. 2012). Według EEA, SIA stanowią około jednej trzeciej stężeń PM_{10} i połowy stężeń $\text{PM}_{2,5}$ na stacjach tła regionalnego w Europie. W powietrzu miejskim stężenie SIA w masie cząstek stałych jest mniejsze, ze względu na zwiększony udział cząstek pierwotnych pochodzących ze źródeł lokalnych (Guereiro 2013).

Wpływ SIA na klimat i zdrowie ludzkie jest w dużej mierze zależny od ich wielkości i składu, oba te czynniki różnią się znacznie między poszczególnymi cząsteczkami. W przypadku wpływu na klimat, ilość cząstek (o średnim rozmiarze) jest znacznie ważniejsza niż masa, z kolei wpływ na ekologię, zależy przede wszystkim od stężenia (Allen i in. 2019). SIA emitowane są zarówno ze źródeł naturalnych, jak i antropogenicznych. W związku z tym, że toksyczność każdego składnika jest zmienna w miejscu i czasie, wpływ SIA na zdrowie

jest trudny do oszacowania, nie mniej jednak bezsprzecznie jest on znaczący (Levy i in. 2012, Pun i in. 2014).

3.3.5. Aerozole organiczne

Aerozol organiczny (OA *ang. Organic Aerosol*) jest ważną frakcją drobnych cząstek stałych (stanowi od 20 do 80% masy całkowitej) (Kanakidou i in. 2005). Do atmosfery trafia zarówno z pierwotnej emisji aerozoli organicznych, jak i z wtórnego tworzenia się z półlotnych lub polarnych prekursorów gazowych w atmosferze. Mechanizm powstawania wtórnego aerozolu organicznego (SOA) nie został do końca poznany (Hallquist i in. 2009, Tsimpidi i in. 2017), jednak znaczenie stężeń OA w atmosferze (Jimenez i in. 2009) oraz ich niekorzystny wpływ na zdrowie ludzi (Mauderly i Chow 2008, Lelieveld i in. 2015) czyni go ważnym przedmiotem badań.

Aerozole organiczne można podzielić na dwie grupy (Zhang i in. 2007):

- węglowodorowe aerozole organiczne (HOA, *ang. Hydrocarbon-like Organic Aerosol*),
- utlenowane aerozole organiczne (OOA, *ang. Oxygenated Organic Aerosol*).

Pierwsza grupa związków zazwyczaj pochodzi z emisji pierwotnych: ze spalania paliw kopalnych, dobrze skorelowana jest z NO_x i CO (Volkamer 2006). Z kolei OOA skorelowane są z aktywnością fotochemiczną oraz prekursorami gazowymi, są one traktowane jako marker wtórnych aerozoli organicznych. Istnieją dowody na to, że większość OOA w atmosferze ma wtórne pochodzenie: wzrost OOA jest silnie skorelowany z aktywnością fotochemiczną (Volkamer 2006, Herndon i in. 2008) i wysoką koncentracją innych zanieczyszczeń wtórnych (Volkamer 2006, Lanz i in. 2007, Ulbrich i in. 2009). W obrębie OOA wyróżnia się dwie grupy aerozoli różniące się pod względem lotności oraz stosunku atomów tlenu i węgla (O:C): Pierwsza grupa to o OOA o niskie lotności – LV-OOA (*ang. low-Volatility OOA*) o wzorze sumarycznym $\text{C}_8\text{O}_{5,5}\text{H}_{10}$ natomiast druga to pół-lotne OOA SV-OOA (*ang. Semi-Volatile OOA*) o wzorze sumarycznym $\text{C}_8\text{O}_3\text{H}_{11}$. LV-OOA skorelowane są z wtórnymi związkami np. siarczanami, charakteryzują się regionalnym pochodzeniem na co wskazuje wysoki stosunek O:C, są również tzw. aerozolami starymi, pozostającymi w atmosferze co najmniej kilka dni. Z kolei SV-OOA charakteryzują się niższym stosunkiem O:C, co świadczy o tym że są to aerozole świeże powstałe w atmosferze w ciągu kilku poprzednich godzin (Jimenez i in. 2009). W miarę starzenia się aerozoli organicznych, stają się one

podobne pod względem chemicznym, niezależnie od źródła ich pochodzenia (Zhang i in. 2011; Jimenez i in. 2009).

3.3.6. Charakterystyka składu frakcji pyłu PM_{2,5} i PM₁₀ w wybranych regionach Europy

W tabeli nr 3.1 przedstawiono stężenia pyłu PM_{2,5} wraz z jego chemicznym składem w wybranych obszarach Europy. Zauważyć należy, że stężenia PM_{2,5} jak i jego składników mierzone na stanowiskach w Europie charakteryzują się szerokim zakresem wartości. Dotyczy to zarówno stanowisk tła regionalnego jak i stanowisk tła miejskiego. Stężenia pyłu PM_{2,5} odnotowywane w Polsce są jednymi z najwyższych w Europie. Wysokimi wartościami charakteryzują się zarówno stanowiska tła miejskiego jak i tła regionalnego. Najwyższe stężenia obserwuje się dla miejscowości zlokalizowanych w południowej Polsce gdzie rozwinął się przemysł wydobywczy oraz energetyczny i równocześnie występują utrudnione warunki dyspersji zanieczyszczeń powietrza. Stężenia odnotowywane w miastach położonych na północy kraju, gdzie zarówno liczba przemysłowych źródeł emisji pyłów jest niższa i warunki do dyspersji zanieczyszczeń powietrza są lepsze, są niższe niż w miastach położonych w południowej i centralnej Polsce. Stężenia te są również porównywalne do stężeń rejestrowanych na stanowiskach tła regionalnego gdzie, z założenia, źródła emisji pyłów są nieobecne. Jednocześnie należy podkreślić fakt, występowania zmienności sezonowej w stężeniach pyłów zawieszonych – wyższe stężenie występują w sezonie grzewczym i w tym też okresie obserwuje się różnice w stężeniach pomiędzy poszczególnymi miejscowościami położonymi w różnych lokalizacjach Polski. Z kolei stężenia pyłu PM_{2,5} w sezonie pozagrzewczym w Polsce są niskie, równocześnie nie obserwuje się różnic w ich poziomach pomiędzy poszczególnymi miejscowościami. W krajach takich jak Grecja, Hiszpania czy Słowenia zmienność sezonowa stężeń pyłów właściwie nie występuje (tabela 3.1). Powyższe sugeruje, że głównym czynnikiem determinującym stężenia PM_{2,5} w Polsce jest emisja ze źródeł antropogenicznych, zwłaszcza spalanie paliw kopalnych i biomasy w indywidualnych kotłowniach.

Wyższe stężenia poszczególnych składników chemicznych stwierdzone są w pyłe ze stanowisk tła miejskiego aniżeli ze stanowisk tła regionalnego. Wyjątek stanowią jony tworzące wtórny aerozol nieorganiczny SIA (SO₄²⁻, NH₄⁺, NO₃⁻). Równocześnie stężenia SIA oraz OC i EC wykazują zmienność sezonową. Badania wykazują, że parametry

meteorologiczne, takie jak temperatura, opady, kierunek i prędkość wiatru mają znaczący wpływ na właściwości aerozolu atmosferycznego (Galindo i in. 2011) Ponadto zmienność sezonowa stężeń pyłów i ich składników jest wynikiem aktywności lokalnych źródeł emisji oraz transportu zanieczyszczeń z dalekich odległości.

W składzie wtórnego aerozolu nieorganicznego SIA w Europie dominuje udział SO_4^{2-} (rzadziej NO_3^-). Udział NH_4^+ zazwyczaj jest najniższy, wyraźnie zaobserwować można to na stanowiskach zlokalizowanych w Polsce. Ogólnie wyższy udział SIA w $\text{PM}_{2,5}$ obserwuje się na stacjach pomiarowych zlokalizowanych w Europie środkowej i zachodniej (Francja, Niemcy) w stosunku do stanowisk zlokalizowanych w Europie wschodniej i południowej (Polska, Czechy). Jednocześnie wyższe udziały SIA w $\text{PM}_{2,5}$ występują na stanowiskach tła regionalnego (tabela 3.1). Ponadto stanowiska zlokalizowane w Polsce wyróżniają się w stosunku do stanowisk z innych rejonów Europy, relatywnie niskim udziałem SIA w $\text{PM}_{2,5}$ oraz wysokim udziałem OC i EC w $\text{PM}_{2,5}$. Wyższy udział OC i EC w $\text{PM}_{2,5}$ najprawdopodobniej wynika powszechnego stosowania węgla (brunatnego i kamiennego) oraz biomasy w celach produkcji energii.

W tabeli nr 3.2 przedstawiono stężenia PM_{10} wraz z udziałem pierwiastków śladowych w wybranych regionach Europy. W tym przypadku, również wyższe stężenia odnotowywane są w sezonie grzewczym, poza pierwiastkami krystalnymi, których stężenie w sezonie pozagrzewczym wzrasta.

Na podstawie danych przedstawionych w tabeli 3.2 należy stwierdzić, że stężenia pyłu PM_{10} w Europie są wyrównane, jednakże najprawdopodobniej poziomy stężenie w poszczególnych lokalizacjach determinowane są przez różne źródła. Miejscowości położone na południu Europy charakteryzują się wysokimi udziałami pyłu mineralnego, który wraz z wiatrem transportowany jest z obszarów Sahary. Z kolei zmienność sezonowa stężeń pyłów i ich poszczególnych składników na obszarze Polski sugeruje udział spalania paliw w celach grzewczych na kształtowanie jakości powietrza.

Pył PM_{10} ze stanowisk pomiarowych w Polsce charakteryzuje się zmiennością sezonową dla As, Pb, Cr i Ni – stężenia tych pierwiastków śladowych w sezonie grzewczym są znacząco wyższe niż w sezonie pozagrzewczym. Jednocześnie są niższe niż w innych obszarach Europy. Na tej podstawie przypuszczać można, że źródłem emisji powyższych pierwiastków w Polsce są procesy spalania w sezonie grzewczym. Stężenia Mn rejestrowane w Polsce są porównywalne do stężeń rejestrowanych w Hiszpanii, Włoszech i Szwajcarii. Z

kolei stężenia Zn i Fe są wysokie na wszystkich przytoczonych w tabeli 3.2, stanowiskach w Europie.

Reasumując, zarówno stężenia pyłów jak i ich składników cechują się szerokim zakresem wartości. W krajach położonych w środkowo-wschodniej części Europy zaznacza się zmienność sezonowa stężeń pyłów i ich składników, zwłaszcza dla frakcji PM_{2,5}. Na tej podstawie można wstępnie wskazać źródła emisji na danym obszarze.

Tabela 3.1. Stężenia pyłu PM_{2,5} oraz wybranych jego składników chemicznych [$\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$] w wybranych regionach Europy (źródło: opracowanie własne na podstawie Błaszczak i in. 2018, Sówka i in. 2019 oraz przywołanych w tabeli źródeł)

Lokalizacja	Okres pomiarów	Stężenie [$\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$]												
		PM _{2,5}	F ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	PO ₄ ³⁻	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	OC	EC
Poznań (PL), ul. Polanka U	H 25.10-22.11.2016	31,00	0,023	1,154	5,801	0,533	3,506	0,612	1,102	0,215	0,049	0,197	13,7	3,17
	NH 05.06-02.07.2017	11,00	0,045	0,199	0,618	0,992	1,679	1,098	0,036	0,040	0,081	0,611	3,88	0,8
Poznań (PL), ul. Jana Pawła II U(K)	H 25.10-22.11.2016	16,00	0,031	1,160	2,632	0,784	2,107	0,886	0,553	0,159	0,068	0,730	8,36	2,53
	NH 05.06-02.07.2017	10,00	0,048	0,442	0,713	2,348	1,353	2,029	0,016	0,048	0,242	2,524	3,61	0,63
Wrocław (PL), ul. Kosiby B U (Sówka i in. 2019)	NH 26.06- 26.07.2014	10,79	0,06	0,13	0,32	0,04	1,42	0,18	0,35	0,07	0	0,04	3,23	0,63
	H 09.01- 26.01.2016	41,08	0,05	2,97	1,01	0,07	4,07	0,74	4,16	0,56	0,16	1,02	7,96	1,83
Katowice (PL), U (Rogula-Kozłowska i in. 2016)	H 2010	63,04	-	2,63	4,06	-	5,38	0,92	3,27	0,27	0,06	0,27	7,91	13,57
	NH 2010	22,73	-	0,81	1,13	-	3,78	1,46	1,59	0,2	0,12	0,45	3,32	4,47
Zabrze (PL), U (Rogula-Kozłowska i in. 2012)	styczeń-maj 2009	66,85	-	1,53	3,12	-	5,38	0,45	2,01	0,4	0,14	0,47	9,9	19,34
	lipiec-październik 2009	18,44	-	0,04	0,51	-	3,78	0,24	0,53	0,14	-	-	4,21	4,12
Warszawa (PL), U (Juda-Rezler i in. 2020)	winter 2016	27,5	-	-	6,3	-	9,9	-	15,5	-	-	-	-	-
	summer 2016	11,5	-	-	4,3	-	15,4	-	4,6	-	-	-	-	-
Szczecin (PL), U (Błaszczak i in. 2016; Błaszczak i in. 2017)	stycz-marz 2013	24,36	-	0,34	3,13	-	2,73	0,63	1,88	0,21	0,05	0,16	8,48	1,67
	maj-lipiec 2013	8,66	-	0,08	0,69	-	1,57	0,56	0,46	0,02	0,02	0,09	2,66	0,68
Gdańsk (PL), U (Rogula-Kozłowska i in. 2013)	H 2010	33,02	-	1,02	4,28	-	3,08	1,51	2,13	0,23	0,08	0,21	4,22	4,43
	NH 2010	14,57	-	0,21	0,79	-	1,7	0,65	0,65	0,07	0,05	0,16	0,97	1,23
Menen (BE), U (Ravindra i in. 2019)	zima 2003	17,00	-	0,89	5,28	-	4,99	-	1,88	0,25	0,03	0,07	-	-
	lato 2003		-	0,25	4,17	-	3,23	-	1,92	0,13	0,02	0,06	-	-
Dunkerque (FR), U (Kfoury i in. 2016)	Październik-Grudzień 2010	24,90	-	0,58	5,71	-	2,52	-	1,91	-	-	-	-	6,2
	marzec-kwiecień 2011	33,20	-	0,54	11,06	-	2,85	-	2,31	-	-	-	-	4,73
Budapest (HU), U (Szigeti i in. 2015)	czerwiec 2010- marzec 2013	21,00	-	0,11	2,14	-	2,84	0,22	1,33	0,18	0,05	0,16	5,42	2,02

	zima: czerwiec 2010- marzec 2013	28,70	-	0,2	3,9	-	2,54	0,3	1,8	0,3	0,04	0,12	8,23	2
	lato: czerwiec 2010- marzec 2013	14,00	-	0,03	0,26	-	3	0,13	0,9	0,09	0,04	0,1	2,87	1,88
Thessaloniki (GR), U (Tolis i in. 2015)	kwiecień 2011-maj 2012	37,70	-	0,39	2,4	-	3,96	0,29	3,8	0,14	0,07	1,43	6,62	1,29
	H	41,90	-	0,37	3,07	-	3,96	0,14	4,85	0,12	0,05	1,6	8,84	1,5
	NH	32,90	-	0,4	1,61	-	3,96	0,47	2,58	0,16	0,09	1,25	4,06	1,05
Madrid (ES), U (Mirante i in. 2014)	styczeń-luty 2011	13,80	-	0,15	1,16	-	0,61	0,17	0,48	0,05	0,01	0,1	1,2	1,53
	cze-09	16,60	-	0,16	0,69	-	1,02	0,2	0,27	0,05	0,03	0,21	2,71	0,94
Racibórz (PL), U (Błaszczak i in. 2016)	2011, 2012	31,56	-	1,35	3,06	-	3,64	0,28	1,66	1,35	0,03	0,04	12,08	1,96
	H 2011, 2012	55,36	-	3,01	5,5	-	5,36	0,49	3,31	0,25	0,03	0,05	22,54	3,59
	NH 2011, 2012	14,76	-	0,18	1,34	-	2,43	0,12	0,5	0,02	0,03	0,04	4,7	0,8
Puszcz Borecka (PL), B (AirBase)	2011	12,79	-	0,14	1,43	-	2,11	0,3	0,78	0,11	0,02	0,08	3,42	0,58
	H 2011	16,49	-	0,15	2,89	-	2,69	0,56	1,16	0,18	0,02	0,08	4,41	0,84
	NH 2011	9,79	-	0,04	0,37	-	1,69	0,1	0,5	0,06	0,02	0,08	2,62	0,36
Zielonka (PL), A (AirBase)	2011	16,07	-	0,14	1,46	-	1,78	0,12	1,08	0,1	0,01	0,1	4,25	0,88
	H 2011	20,49	-	0,23	2,47	-	2,15	0,13	1,66	0,15	0,01	0,08	5,59	1,25
	NH 2011	11,97	-	0,05	0,54	-	1,44	0,11	0,54	0,06	0,01	0,12	3,02	0,53
Košetice (CZ), B (Schwarz i in. 2016)	Luty 2009-Kwiecien 2010	15,70	-	0,04	2,2	-	2,85	0,04	1,52	0,09	<0,01	-	4,07	0,61
	zima: luty 2009-kwiecien 2010	22,50	-	0,05	2,83	-	3,86	0,04	1,92	0,15	<0,01	-	6,0	0,8
	lato: luty 2009-kwiecien 2010	9,70	-	0,01	0,55	-	2,3	0,03	0,96	0,03	<0,01	-	2,12	0,36
Ûto (FI), B (EBAS 2014)	2011	6,55	-	0,05	0,28	-	0,33	0,28	0,24	0,23	0,22	0,02	-	-
	H 2011	6,58	-	0,05	0,12	-	0,37	0,35	0,29	0,05	0,04	0,02	-	-
	NH 2011	6,53	-	0,06	0,44	-	0,3	0,2	0,19	0,41	0,41	0,02	-	-
Neuglobsow (DE), B (AirBase)	2012	10,31	-	0,13	2,06	-	1,95	0,17	1,24	0,09	0,02	0,03	2,52	0,32
	H 2012	13,14	-	0,21	3,59	-	2,11	0,22	1,71	0,12	0,02	0,03	3,02	0,45
	NH 2012	7,47	-	0,06	0,53	-	1,79	0,12	0,76	0,05	0,01	0,02	2,05	0,2

Cabauw-Zijdweg (NL), A (AirBase)	2011	15,25	-	0,2	3,93	-	2,27	0,25	1,69	0,1	0,04	0,06	2,3	0,56
	H 2011	18,56	-	0,31	4,91	-	2,59	0,26	2,07	0,14	0,04	0,06	2,83	0,72
	NH 2011	11,97	-	0,08	2,88	-	1,92	0,25	1,28	0,07	0,04	0,06	1,75	0,39
Iskrba (SI), B (EBAS 2014)	2010	11,61	-	0,04	0,08	-	0,88	0,04	0,82	0,12	0,02	0,07	3,38	0,38
	H 2010	13,22	-	0,05	0,12	-	0,91	0,05	0,85	0,17	0,02	0,08	3,77	0,53
	NH 2010	10,07	-	0,03	0,04	-	0,85	0,04	0,79	0,08	0,02	0,06	2,99	0,23
Ispra (IT), B (AirBase)	2010	17,92	-	0,55	0,83	-	0,75	0,11	1,39	0,33	0,002	0,06	5,88	1,27
	H 2010	26,52	-	0,32	1,41	-	0,71	0,1	1,96	0,59	0,02	0,01	9,03	1,91
	NH 2010	9,02	-	0,79	0,17	-	0,78	0,11	0,84	0,07	0,03	0,1	2,71	0,65

Country abbreviations (code ISO 3166): PL – Polska, CZ – Czechy; FI – Finlandia; DE – Niemcy; BE – Belgia; NL – Holandia; FR – Francja; HU – Węgry; GR – Grecja; IT – Włochy; SI – Słowenia; ES – Hiszpania. Oznaczenie stacji: A – tła podmiejskiego; B – tła regionalnego; U – tła miejskiego (K) - komunikacyjna. H – sezon grzewczy (Styczeń-Marzec i Październik-Grudzień); NH – sezon niegrzewczy (Kwiecień-Wrzesień)

Tabela 3.2. Stężenia pyłu PM₁₀ oraz wybranych pierwiastków śladowych [$\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$] w wybranych regionach Europy (źródło: opracowanie własne na podstawie przywołanych w tabeli źródeł)

Miasto	termin poboru prób	PM ₁₀	As	Br	Cd	Cr	Mn	Mo	Ni	Pb	V	Zn	Al.	Fe
		$\mu\text{g}/\text{m}^3$	ng/m^3											
Poznań, ul. Szymanowskiego (PL)	25.10.-21.11.2016	32,92	2,14	3,52	0,73	8,15	7,03	0,38	5,28	16,50	0,51	82,09	129,87	202,76
	05.06-02.07.2017	14,70	<go	<go	0,05	0,77	4,79	<go	0,64	3,23	0,52	15,21	163,32	116,84
Poznań, ul. Jana Pawła II (PL)	25.10.-21.11.2016	25,37	2,34	<go	0,32	16,98	8,27	<go	13,86	13,33	1,71	41,06	137,15	469,73
	05.06-02.07.2017	18,50	<go	<go	<go	<go	8,95	<go	1,51	11,47	<go	35,82	249,40	299,27
Warszawa (PL) (Majewski i in. 2011)	2007-2008	27,40	0,14	-	0,96	-	-	-	3,54	-	-	-	-	-
Zabrze (PL) (Rogula-Kozłowska i in. 2015)	30.09-31.12.2009	36,35	2,5	-	1,22	4,61	62,61	-	0,26	36,20	-	109,67	-	260,79
Navarra (ES) (Aldabe i in. 2011)	01.01.-31.12.2008	25,91	0,21	-	0,04	2,81	6,88	-	2,21	3,33	-	29,25	-	-
Los Barrios (ES) (Chen i in. 2013)	2009	-	-	-	-	7,90	-	-	10,2	-	-	51,10	-	-
Huelva (ES) (Fernandez-Camacho i in. 2012)	01.04.2008-31.12.2009	32,70	6,2	-	0,70	2,30	9,60	-	3,70	14,40	5,30	47,40	-	600,00
Lecce (IT) (Contini i in. 2010)	01.01.-31.12.2007 średnia	26,30	<0,09	-	-	2,20	8,00	-	3,00	7,60	1,60	24,80	-	306,00
	01.04.-31.10.2007	27,20	<0,09	-	-	2,50	9,80	-	3,60	6,20	2,10	19,50	-	368,50

	01.01-31.03 I 31.10-31.12.2007	25,00	<0,09	-	-	1,80	5,80	-	2,30	9,30	1,00	31,10	-	236,10
Londyn (GB) (Sanchez-Jimenez i in. 2012)	1-31.08.2012	25,50	0,52	-	0,06	-	0,35	-	0,80	2,44	1,49	7,73	-	5,04
Glasgow GB) (Sanchez-Jimenez i in. 2012)	1-31.08.2012	21,60	0,04	-	0,05	0,14	157,00	-	0,47	0,71	0,18	-	-	26,00
Istanbul (TR) (Theodosi i i n. 2010)	30.11.2007-30.06.2009	39,10	-	-	0,001	0,004	0,02	-	0,01	0,07	0,01	0,24	-	0,70
County Cork (IR) (Byrd i in. 2010)	lato 2005	14,00	-	-	<go	4,00	4,00	-	12,00	8,00	-	80,00	-	203,00
Augsburg (DE) (Gu i in. 2011)	zima 2006/2007	31,77	-	-	0,19	9,40	15,70	-	3,90	8,80	-	47,40	-	1261,00
Zurich (CH) (Gianini i in. 2012)	01.08.2008-31.07.2009	20,77	0,52	-	0,12	2,00	5,60	-	1,00	5,20	0,60	28,20	-	420,00
Borgerhout (BE) (Vercauteren i in. 2011)	30.09.2006-30.09.2007	33,77	17,5	-	-	4,50	10,50	-	4,60	27,00	9,60	72,00	-	1040,00

Country abbreviations (code ISO 3166): PL – Polska; DE – Niemcy; BE – Belgia; IT – Włochy; ES – Hiszpania, GB– Wielka Brytania, TR – Turcja; CH – Szwajcaria; IR – Irlandia

3.4. Źródła emisji pyłów

Źródła i charakter zanieczyszczenia powietrza pyłami zawieszonymi budziły zainteresowanie od stuleci (Fenger 1999). Jednakże dopiero w ciągu ostatnich 25 lat, problem ten zaczął być analizowany pod względem naukowym. Sama wartość stężenia pyłów zawieszonych nie mówi nic o ich pochodzeniu oraz o ich potencjale toksycznym w środowisku. Rosnące stężenia pyłów PM wymagają prawidłowej identyfikacji ich źródeł, bowiem już ta informacja daje dużą wiedzę na temat prawdopodobnego składu i właściwości fizykochemicznych. Występują znaczące różnice między właściwościami fizycznymi, chemicznymi i toksycznymi pyłów pochodzących z różnych obszarów: miejskich, podmiejskich, przemysłowych czy leśnych na całym świecie (Mukherjee i Agrawal 2017).

W literaturze wymienia się 5 podstawowych źródeł emisji pyłów zawieszonych, należą do nich: emisja z ogrzewania budynków, emisja ze źródeł mobilnych, emisja ze źródeł rolniczych, emisja ze źródeł przemysłowych oraz ze źródeł naturalnych (Schauer i in. 1996, Shandilya i Khare 2006). Emisja pyłów zawieszonych dzielona jest na dwie kategorie: pyły pochodzące z procesów spalania paliw oraz pyły nie związane z procesami spalania. W dalszej części opracowania zostanie szczerzej omówiona emisja pyłów z poszczególnych typów źródeł.

Pył zawieszony może być emitowany bezpośrednio do atmosfery z niezliczonej ilości źródeł zarówno naturalnych jak i antropogenicznych lub też może być tworzony w atmosferze w wyniku zjawisk chemicznych i fizycznych prekursorów w fazie rozproszonej. Wielkość oraz skład chemiczny pyłów wskazuje zarówno na materiały, z których powstały jak też na procesy formowania wyżej wymienionych zanieczyszczeń (Mukherjee i Agrawal 2017). Chociaż skład pyłów zawieszonych emitowanych z niektórych źródeł może się różnić w zależności od regionu, główne źródła PM obejmują: pył drogowy, olej napędowy spalany w silnikach Diesla, spalanie biomasy, aerozole morskie, działalność przemysłową i spalanie oleju opałowego (Mukherjee i Agrawal 2017, Belis i in. 2013, Viana i in. 2008). Skład i rozmiar cząstek pierwotnych mogą ulec przeobrażeniu podczas transportu do receptora, np. podczas reakcji gazowych dwutlenku siarki i tlenków azotu mogą wytwarzać kwas siarkowy i kwasy azotowe, które kondensują na istniejących cząstkach stałych. Zmiany te można symulować za pomocą różnych modeli ewolucji aerozoli cząstek stałych (Mukherjee i Agrawal 2017, Watson i in. 1994).

W zależności od rozmieszczenia przestrzennego oraz od liczby źródeł emisji pyłów dzieli się na punktowe, liniowe oraz powierzchniowe. Źródła punktowe charakteryzują się emisją z pojedynczego emitora, najczęściej wysokiego komina, którym odprowadzane są zanieczyszczenia z procesów przemysłowych oraz z instalacji przeznaczonych do spalania paliw. Z kolei źródła powierzchniowe odnoszą się do emisji z dużych obszarów, na których zlokalizowane są liczne pojedyncze źródła emisji jak np. niska emisja z terenów zamieszkałych i wiele wyrzutni gazów z jednego zakładu przemysłowego lub też związane są z dużymi powierzchniami pyłącymi jak chociażby hałdy górnicze czy tereny pustynne. Podział źródeł emisji na powyższe kategorie jest szczególnie istotny podczas wykonywania inwentaryzacji emisji.

3.4.1. Źródła pyłu w zależności od pochodzenia

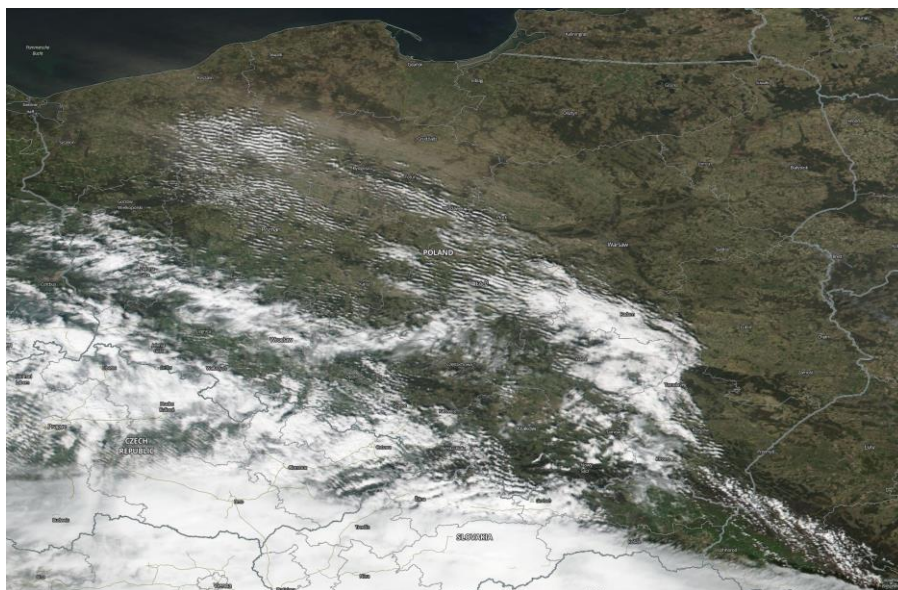
W zależności od pochodzenia pył zawieszony dzieli się na wtórny (powstający z prekursorów emitowanych z działalności człowieka) lub pierwotny (powstający w wyniku bezpośredniej emisji do atmosfery) (Mukherjee i Agrawal 2017). Pył zawieszony tworzony w procesach spalania lub w procesach konwersji gazu zwykle ma średnice od 0,1 do 2,5 μm . Średnica pyłów emitowanych bezpośrednio podczas procesów spalania jest zazwyczaj mniejsza od 1 μm (Koniecznyński 2010). Pyły wtórne budowane są przez cząstki stałe wytwarzane podczas reakcji w fazie rozproszonej. W skład wtórnego pyłu $\text{PM}_{2,5}$ często wchodzi siarczany, azotany, amony i węgiel organiczny (OC) (Belis i in. 2013, Shandilya i Khare 2012). Zdecydowana większość pyłów $\text{PM}_{2,5}$ obecnych w atmosferze to zanieczyszczenia wtórne. Procesy tworzenia pyłu $\text{PM}_{2,5}$ (koagulacja, nukleacja, kondensacja) z pyłów pierwotnych sprawiają, że cząstki te różnią się pod względem fizykochemicznym od grubej frakcji pyłu (Shandilya i Khare 2012). Gruba frakcja pyłu powstaje głównie w procesach mechanicznych takich jak mielenie, kruszenie, ścieranie czy odparowywanie kropeł cieczy (Seinfeld i Pandis 2006). W związku z tym, że gruba frakcja pyłu poprzez procesy sedymentacji jest szybko usuwana z atmosfery ich najwyższe stężenia znajdują się w pobliżu źródeł emisji (Kaushik i Mukesh 2014, Lighty i in. 2000). Do identyfikacji źródeł emisji pyłów zostało opracowanych wiele metod, które zostaną bliżej omówione w dalszej części pracy.

Źródła emisji pyłu pierwotnego

Stężenie pyłu pierwotnego w atmosferze w dużej mierze zależy od procesów dyspersji zanieczyszczeń w atmosferze, transportu oraz czasu usuwania z atmosfery. W zależności od średnicy aerodynamicznej pyłu jego czas życia w powietrzu jest różny. Pyły drobne charakteryzują się długim czasem przebywania w atmosferze (od kilku dni do kilku tygodni), równocześnie przebywają dalekie odległości rzędu setek do tysięcy kilometrów (Zhou i in. 2003). Główne źródła pyłów pierwotnych to spalanie węgla drzewnego, pożary lasów, erozja gleb, burze piaskowe nad terenami rolniczymi i pustynnymi, związki biogenne takie jak pyłki roślin czy szczątki roślinne, aerozole morskie, erupcje wulkaniczne oraz szczątki meteorytowe. Wśród antropogenicznych źródeł emisji pyłów pierwotnych wymienić należy spalanie paliw w silnikach diesla, zużycie opon i klocków hamulcowych, ścieranie nawierzchni dróg, wtórny unos pyłu z powierzchni drogowych. Na terenach miejskich to właśnie emisja z komunikacji jest głównym źródłem wprowadzania pyłów drobnych do atmosfery (Kommalapati i Valsaraj 2009, Streets i in. 2003, Shandilya i Khare 2012).

Badania wskazują na różnice w składzie pyłów pierwotnych w zależności od ich wielkości. Na pewnych obszarach miejskich stwierdzono różnice w składzie chemicznym pyłów o średnicach ziaren mniejszych niż 1 μm i większych niż 1 μm , rozbieżności te zostały przypisane właśnie różnicom w źródłach emisji poszczególnych frakcji pyłów (Sciare i in. 2008). Frakcja pyłu o średnicy ziaren poniżej 1 μm zazwyczaj jest emitowana z procesów spalania natomiast frakcja o średnicy wyższej niż 1 μm pochodzi głównie z procesów ścierania czy też unoszenia przez wiatr np. pyłu pustynnego czy aerozolu morskiego (Hamilton i Crabbe 2009)

Za najbardziej istotne w skali europejskiej źródła emisji pyłów pierwotnych uznaje się unoszenie i transport w atmosferze pyłów pochodzących z regionów suchych (rysunek 3.3) oraz aerozol morski, stanowiący zespół rozpylonych w powietrzu kropeł wody morskiej oraz cząstek uformowanych w wyniku procesów parowania wody morskiej, pod wpływem działania wiatru (Marelli 2007). Szacuje się, że w Europie Południowej udział pyłów pochodzących z pustyń w Afryce Północnej w trakcie znaczących epizodów stanowi nawet 60%. Sytuacje takie występują najczęściej w okresie wiosenno-letnim, około 20 razy w roku. Wielkości cząstek tych pyłów w basenie Morza Śródziemnego i na Wyspach Kanaryjskich mieszczą się w przedziale 1-25 μm . Epizody związane z napływem pyłów z Afryki były notowane także w Europie Północnej, jednak nie częściej jak 1-2 razy w roku.



Rysunek 3.3. Burza piaskowa nad Polską dnia 23.04.2019 roku widoczna na zdjęciach NASA (wvs.earthdata.nasa.gov)

Źródła emisji prekursorów pyłu wtórnego

Z definicji pyłu wtórnego wynika że jego emisja nie pochodzi bezpośrednio ze źródła. Cząstki pyłu wtórnego mogą powstawać w wyniku emisji gazów z działalności antropogenicznej bądź naturalnej. W atmosferze zachodzi niezliczona ilość reakcji chemicznych i fizycznych które w konsekwencji mogą prowadzić do powstania aerozoli wtórnych. W wyniku emisji antropogenicznych najczęściej tworzone są pyły zawierające w swej budowie węglowodory. Związki takie jak izopren, terpen czy pinen z emisji biogennych, podlegają reakcją fotoutleniającym, prowadząc do powstania licznych form wtórnych aerozoli (Bahreini i in. 2005, Shandilya i in. 2007). W dalszej kolejności nowo powstałe aerozole mogą reagować z ozonem O_3 , tlenkami azotu NO_x i rodnikami hydroksylowymi tworząc kolejne odmiany pyłów wtórnych (Seinfeld 1989). W wyniku reakcji utleniania węglowodorów nienasyconych powstają pyły wtórne zawierające w swym składzie aldehydy, ketony oraz kwasy organiczne (Bahreini i in. 2005).

Procesy, w wyniku których do atmosfery trafiają wtórne aerozole zachodzą w skalach od lokalnych do regionalnych, jednakże pył obserwowany na obszarach miejskich zawiera w swym składzie znaczący udział aerozolu pochodzenia regionalnego (Chen i in. 2002). Najbardziej rozpowszechnioną formą tworzenia pyłów wtórnych jest kondensacja par na istniejących pyłach. Większość cząsteczek pyłu ma powierzchnię rzędu 0,1 do 0,5 μm , jednakże ogromna część z nich bardzo szybko ulega procesom akumulacji w większe cząstki.

Dlatego też właśnie frakcja o tym rozmiarze cząstek najczęściej ulega procesom przetwarzania w atmosferze (Lighty i in.2000). Drobna frakcja pyłów najczęściej powstaje w wyniku procesów kondensacji, podczas gdy gruba frakcja jest efektem procesów mechanicznych. Pyły o średnicy ziaren 0,1-0,2 μm podlegają ruchom Browna a wymywanie ich z atmosfery związane jest z procesami dyfuzyjnymi. Z kolei depozycja do podłoża pyłów o większej średnicy ziaren jest wynikiem procesu sedymentacji lub też wymywania z opadem atmosferycznym (Brunekreeft i Forsberg 2005).

Odparowywanie półlotnych składników pyłu może prowadzić do błędnych pomiarów stężenia pyłu. Ubytek takich składników jak jon amonowy czy związki organiczne, prowadzi do zmian wilgotności względnej, temperatury i ciśnienia podczas próbkowania. Niektóre składniki pyłów mogą reagować z materiałem, na który są pobierane prowadząc tym samym do zakłócenia otrzymanych wyników. Tsai i Cheng (1995) zaobserwowali obecność siarczanu i azotanu na filtrach kwarcowych PM_{10} , jako uzasadnienie zasugerowali interakcje między kwaśnymi gazami (SO_2 , HONO i HNO_3), materiałami filtracyjnymi (włókno szklane lub kwarc) i grubymi ziarnami pyłu zebranymi na filtrze. Jednym z najlepiej poznanych mechanizmów prowadzącym do powstania pyłu wtórego jest kondensacja siarczanu, amonu i azotanu na wcześniej istniejących cząstkach pyłu. Znaczna ilość pyłów powstających w atmosferze jest wynikiem reakcji podczas których tworzone są kwas azotowy oraz związki siarki (Shandilya i Kumar 2009).

Wśród głównych antropogenicznych źródeł emisji prekursorów pyłu wymienia się spalanie paliw kopalnych, emisje z kominków oraz pył drogowy. Powstają one w wyniku fotochemicznych reakcji SO_2 , NO_x i związków organicznych (Wang i in. 2004). W przypadku naturalnych źródeł emisji najczęściej wymienia się nawiewanie pyłów z terenów suchych (pustynie, tereny rolnicze), wybuchy wulkanów, pożary lasów, sól morską oraz związki biogenne, takie jak pyłki, zarodniki pleśni, woski liściowe i fragmenty roślin (Satheesh i Krishna Moorthy 2005, Artaxo i Hannson 1995).

3.4.2. Emisja pyłów z procesów spalania

Pyły zawieszane pochodzące z procesów spalania można podzielić w zależności od średnicy ziaren, pochodzenia, procesów tworzenia czy składu chemicznego na różne grupy. Spalanie jest procesem egzotermicznym, podczas którego zachodzi reakcja utleniania z udziałem węgla i tlenu do dwutlenku węgla i wody. Energia chemiczna wytworzona podczas

powyższego procesu jest konwertowana do energii cieplnej i może być wykorzystana na różne sposoby. Podstawowe warunki konieczne do uzyskania pełnego spalania, przy założeniu, że tlen jest ośrodkiem utleniającym, to:

- dopływ powietrza w celu całkowitego utlenienia;
- odpowiednio wysoka temperatura konieczna do prawidłowego przebiegu reakcji kinetycznej;
- odpowiednio długi czas reakcji chemicznej;
- wystarczające turbulencje skalników powietrza oraz paliwa.

W warunkach rzeczywistych, bardzo rzadko zdarza się, że jednocześnie spełnione są wszystkie powyższe warunki. W konsekwencji podczas procesu spalania powstają produkty uboczne w postaci gazowych i stałych produktów niepełnego spalania. W wyniku pirolizy węgla powstaje materia węglowa w postaci wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych WWA, lotnych związków organicznych LZO oraz sadzy, które tworzone są już w strefie płomienia. Sadza jest produktem zawierającym w swym składzie znaczne ilości węgla o wielkości kilku nanometrów. Powstaje w strefie płomienia w przypadku braku odpowiedniej ilości tlenu do przeprowadzenia prawidłowej reakcji utleniania. Sadza oraz czarny dym wydobywający się z komina tworzone są w wyniku procesów nukleacji oraz koagulacji z pierwotnych sferycznych cząstek zawierających w swym składzie węgiel elementarny, metale śladowe i inne pierwiastki. W dalszej kolejności mogą one absorbować związki mutagenne i kancerogenne takie jak WWA i tworzyć cząstki pyłu o zwiększonej w stosunku do frakcji pierwotnej, toksyczności (Vostal 1983).

3.4.2.1. Emisja pyłów związana z ogrzewaniem budynków

Emisja pyłów z ogrzewania budynków związana jest z procesami spalania węgla, ropy, gazu, odpadów oraz innych przedmiotów (Andreae i Merlet 2001, Shandilya i Khare 2012, rysunek 3.4). Jest również głównym źródłem produktów otrzymywanych z procesu niepełnego spalania, co jest wynikiem przede wszystkim spalania złej jakości paliwa w nieprzeznaczonych do tego kotłach. W kotłach o słabych sprawnościach lub też wysokosprawnych, w których spalane jest nieodpowiednie paliwo, w procesie spalania często dochodzi do niedoboru tlenu, niejednorodności temperaturowej oraz do skrócenia czasu przebywania substancji w odpowiednio wysokiej temperaturze. Podczas całkowitego spalania paliw stałych pył składa się przede wszystkim z niepalnych cząstek tworzących popiół. Z

kolei frakcja pyłu z niepełnego spalania zawiera w swym składzie trudno palne ziarna mineralne takie jak krzem, aluminium i żelazo o wielkości od 1 do 50 μm . Tworzenie pyłów z procesu spalania w kotle najczęściej inicjowane jest poprzez ulatnianie się cząstek sadzy w strefie płomienia, która następnie podlega procesom nukleacji, koagulacji oraz kondensacji podczas chłodzenia gazów spalinowych (Shandilya i Khare 2006).

Wskaźnik emisji pyłów z ogrzewania mieszkań zależy od rodzaju wykorzystanego paliwa oraz od warunków przebiegu procesu spalania. Podczas spalania drewna do atmosfery uwalniane są m.in. wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne. Podkreślić należy iż duże znaczenie w kształtowaniu zanieczyszczenia powietrza pyłami z procesów ogrzewania mieszkań ma położenie geograficzne oraz warunki klimatyczne.

W Polsce obecnie zinwentaryzowanych jest ok. 3,5 mln domów jednorodzinnych ogrzewanych w różny sposób – najczęściej wykorzystywanym urządzeniem grzewczym jest kocioł lub piec węglowy, rzadziej kominek lub kocioł na drewno lub pelety albo inny rodzaj biomasy, a najrzadziej kocioł gazowy, olejowy czy ogrzewanie elektryczne (Efektywność energetyczna w Polsce. Przegląd 2015). Równocześnie należy zwrócić uwagę na fakt, że do 2015 roku, jedynie 17% sprzedawanych rocznie kotłów w Polsce to kotły automatyczne (miałowe, groszkowe lub miałowo-groszkowe), a 83% to kotły zasypowe (ręczne), które umożliwiają wykorzystywanie paliw różnej jakości (Krajowy program ochrony powietrza 2015, Efektywność energetyczna w Polsce. Przegląd 2015). Dodatkowym problemem jest skupienie na niewielkiej powierzchni (wieś, osiedle mieszkaniowe) wielu niskich emitorów związanych z tymi kotłami, często w warunkach orograficznych utrudniających dyspersję pyłu w atmosferze (kotliny, doliny).

Najwyższy udział pyłów ze spalania w ogólnym stężeniu pyłów stwierdza się w sezonie grzewczym. Spadek temperatury powietrza w okolice 0 °C powoduje lokalny wzrost stężeń, które z kolei przyczyniają się do występowania epizodów smogowych. Zanieczyszczenie powietrza pyłami ze spalania w małych miejscowościach niekiedy jest wyższe niż w dużych aglomeracjach, w których za złą jakość powietrza, odpowiedzialna jest głównie komunikacja (Chlebowska-Styś i in. 2020, Samek i in. 2017, Bolling i in. 2009, Fearnside 2000, Schauer i Cass 2000). Zjawisko to dotyczy głównie regionów, w których wyraźnie zaznaczone są pory roku: ciepła oraz zimna (Chlebowska-Styś i in. 2017, 2020, Sówka 2018).



Rysunek 3.4. Emisja pyłów zawieszony z sektora komunalno-bytowego na terenie Poznania (autor: D. Jankowiak-Krysiak)

Badania dowodzą, że do ogrzewania mieszkań, jako paliwo, często wykorzystuje się biomasę (drewno, suszone odchody zwierzęce, odpady z ogrodów, brykiety ze słomy), która jest ważnym źródłem sadzy i pyłów zawieszonych w krajach rozwijających się (Yevich i Logan 2003). W Chinach, Indiach, południowo-wschodniej Azji oraz Ameryce Południowej ważnym źródłem emisji jest proces przygotowywania posiłków, podczas którego wykorzystuje się biomasę (Oanh i in. 2005). Z kolei w krajach rozwiniętych problemem stała się emisja pyłów drobnych z kominków domowych. Proces spalania w kominku domowym ma zazwyczaj niską sprawność termiczną a tym samym nie ma możliwości spełnienia podstawowych warunków procesu zupełnego spalania (Shandilya i Khare 2006). Podczas spalania biomasy, w nieprzeznaczonych do tego kotłach lub w sposób otwarty, do atmosfery trafia od 1,7 do 10,9 g/kg pyłów zawieszonych. Oznacza to, że podczas niskotemperaturowego procesu spalania drewna lub innej biomasy do atmosfery trafia więcej zanieczyszczeń pyłowych niż z wysokotemperaturowych źródeł przemysłowych (Habib i in. 2008, Venkataraman i Roa 2001). Badania wskazują że podczas spalania drewna do atmosfery trafia od 0,9 do 2,8 g/kg pyłów zawieszonych, podczas spalania brykietu drzewnego od 3,2 do 4,8 g/kg, podczas spalania odchodów zwierzęcych od 3,9 do 4,9 g/kg (Venkataraman i Roa 2001). W przypadku spalania resztek poźniwnych pszenicy oraz ryżu emisja pyłów zawieszonych wynosi aż 4,7-13 g/kg (Hays i in. 2005). Jeszcze wyższa emisja

zanieczyszczeń pyłowych charakteryzuje spalanie resztek roślinnych z ogrodów (trawa, liście, gałązki), sięga ona nawet 32,3 g/kg biomasy (Kamalak i in. 2004).

Kolejnym ważnym źródłem emisji pyłów, zwłaszcza pyłów drobnych o średnicy 1 μm , są procesy przygotowywania mięsa (Shandyliya i Khare 2012). Co prawda nie są to procesy związane z ogrzewaniem budynków, jednakże są istotnym zjawiskiem towarzyszącym zabudowie indywidualnej w krajach rozwijających się, dlatego też zostały przytoczone w tym miejscu. Pył emitowany z powyższego źródła nie zawiera w swym składzie prawie w ogóle EC oraz pierwiastków nieorganicznych, w niewielkich ilościach zawiera K, OC, Al, Si, P i S. W związku z obecnością w tłuszczu mięsa estrów glicerolu, kwasów palmitynowego i olejowego, to właśnie ich obecność w pyłe jest najwyższa (Schauer i in. 1999, Bockhorn i in. 1983). Dobrymi wskaźnikami emisji pyłów z procesów przygotowywania mięsa są kwasy 9-oktadecenowy oraz 9-heksadecenowy, które są unikalne dla procesów gotowania mięsa (Shandyliya i Khare 2012).

Przeprowadzono wiele badań mających na celu ustalenie markerów pyłów zawieszonych pochodzących z procesów spalania. Niemineralne związki potasu K zazwyczaj są uznawane za wskaźnik spalania drewna, niektóre badania sugerują, że związki te są uwalniane podczas przygotowywania mięsa (Bi i in. 2010) oraz w trakcie spalania odpadów organicznych (Makra i in. 1999). Turpin i Lim (2001) ustalili, że kwasy alkanowe o wysokiej masie cząsteczkowej ($> C_{18}$) są typowymi związkami występującymi w emisjach ze spalania drewna. Schauer i in. (2001) udowodnili, że głównymi składnikami pyłów zawieszonych (głównie $\text{PM}_{2.5}$) emitowanych podczas spalania biomasy są OC i EC, wysoki udział mają również K oraz chlorki. Pyły emitowane z pieców opalanych drewnem zawierały w swym składzie agregaty C, które charakteryzowały się wysokim udziałem węgla organicznego (Bond i in. 2004). Spalanie biomasy charakteryzuje się obecnością w popiele Ca, K, Na i P, podczas gdy w paliwach mineralnych obecne są Si, Al i Fe. Te i inne właściwości biomasy (wyższy stosunek O_2 do C) sprawiają, że procesy tworzenia pyłu zawieszzonego z biomasy znacznie różnią się od procesów tworzenia pyłu z węgla.

3.4.2.2. Emisja pyłów ze źródeł mobilnych

Źródła mobilne obejmują emisję z pojazdów takich, jak samochody, motocykle, samoloty, pociągi, statki, pojazdy górnicze, maszyny rolnicze oraz terenowe. Z kolei wielkość emisji z powyższych źródeł jest zależna od typu silnika, wieku pojazdu i jego obciążenia,

typu i jakości stosowanego paliwa, rodzaju oleju smarowego, trybu jazdy (rozruch na zimno). Emisja ze źródeł mobilnych jest uważana za główne źródło pyłu zawieszzonego na terenach miejskich -zarówno jako źródło pyłu ze spalania paliw jak również jako źródło pyłu z wtórnego unosu czy też ścierania części pojazdów i nawierzchni dróg (Thorpe i Harrison 2008, Sawyer i in. 2000). Emisje gazowe ze źródeł mobilnych zostały już dobrze poznane, nie stanowią też aż tak istotnego problemu jak ciągle rosnące stężenia zanieczyszczeń pyłowych. Wzrost ilości źródeł mobilnych, a także rosnący rynek wtórny samochodów, powoduje wzrost zainteresowania emisją cząstek stałych z pojazdów, zwłaszcza, że emisje ze spalania oleju napędowego są źródłem pyłów drobnych i ultradrobnych które stanowią największe zagrożenie dla zdrowia ludzkiego (Valavanidis i in. 2008). Duża powierzchnia pyłów drobnych w stosunku do ich niskiej masy daje duże możliwości adsorpcji na powierzchni wielu różnych składników takich jak ciężkie pierwiastki śladowe, alergeny, związki organiczne i inne substancje o wysokiej toksyczności i mutagenności. Ziarna pyłów w tym przypadku zachowują się jak nośnik transportujący szkodliwe związki do wnętrza organizmów. Frakcja gruba pyłów zawierająca w swym składzie związki mineralne charakteryzuje się wyższą masą w stosunku do powierzchni cząstek, tym samym stanowi gorszy nośnik substancji toksycznych, nie jest też tak łatwo inhalowana do wnętrza organizmów (Kittelson i in. 1999, Shandyła 2009, 2010 i 2011).

Pyły znajdujące się w spalinach samochodowych, w zdecydowanej większości przypadków, mają średnicę ziaren mniejszą niż $2,5 \mu\text{m}$ (Maykut i in. 2003). Ilość i skład pyłów emitowanych z pojazdów drogowych zmieniła się w ciągu ostatnich kilkunastu lat za sprawą wprowadzenie katalizatorów jako elementu układu wydechowego samochodów. Mimo stosunkowo niewielkiej liczbie pojazdów z silnikami wysokoprężnymi o dużej ładowności są one ważnym źródłem emisji pyłów ze spalania paliw. Typowe cechy tych pojazdów to wysokie wskaźniki emisji poszczególnych pojazdów, wiele tysięcy przejechanych kilometrów oraz brak urządzenia mającego na celu oczyszczenie gazów spalinowych (Kean i in. 2000). Samochody osobowe napędzane silnikami diesla są zdecydowanie mniej popularne od samochodów napędzanych silnikami benzynowymi, jednak emisja pyłów $\text{PM}_{2.5}$ pochodząca ze spalania oleju napędowego jest znacząca. W celu rozróżnienia pochodzenia pyłów ze spalania oleju napędowego i benzyny istotne jest poznanie składu chemicznego pyłu, szczególnie pod względem obecności wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych. Stężenia WWA w pyłach ze spalania oleju napędowego są zdecydowanie wyższe niż te stwierdzane w pyłach ze spalania benzyny

(Rogge 1993). Z kolei procentowa zawartość OC w pyłach ze spalania oleju napędowego w silnikach diesla jest znacznie niższa niż w pyłach pochodzących ze spalania w silnikach benzynowych, stosunek OC/EC jest, więc dobrym wskaźnikiem służącym do rozróżnienia pochodzenia pyłów ze spalania w silnikach samochodowych różnych paliw (Shah i in. 2004).

Związki ropopochodne takie, jak terpeny i związki steranowe obecne w spalinach pojazdów napędzanych benzyną mogą być stosowane jako wskaźniki pyłu PM_{2.5} pochodzącego z jej spalania (Cadle i in. 1999). Trójpierscieniowe terpeny i izoprenoidy są unikatowymi związkami emitowanymi podczas spalania benzyny dlatego też mogą być stosowane jako markery pyłu pochodzącego ze spalania benzyny. Powyższe markery są strukturami organicznymi obecnymi we wszystkich paliwach płynnych (Simoneit 1986). Głównym składnikiem pyłów pochodzących ze spalania paliw w silnikach samochodowych jest węgiel C (41%), jednakże pyły w swym składzie zawierają również metale śladowe i inne składowe. Difosforan cynku jest standardowo stosowany jako przeciwutleniacz w olejach smarowych dlatego też obecność cynku i fosforu w spalinach samochodowych nie jest niczym nadzwyczajnym. Podobnie wapń i magnez są dodawane do oleju napędowego jako detergenty, miedź stosowana jest jako utleniacz. W związku z tym że powyższe pierwiastki są wskaźnikami emisji pyłów również z innych źródeł nie można ich stosować jako unikalnych wskaźników emisji pyłów ze spalin samochodowych (Lough i in. 2005, Shandilya i Kumar 2012).

Badania wykazały, że poziom emisji pyłów zawieszonych ze źródeł mobilnych w dużej mierze zależy od jakości stosowanego paliwa (Bagley i in. 1988). Hall i Dickens (1999) wykazali, że im więcej w mieszance paliwa powietrza, tym emisja cząstek stałych jest niższa. Udowodniono również, że znaczący wpływ na zmniejszenie zawartości pyłów w spalinach ma zastosowanie katalizatorów (Bagley i in. 1988). Pojazdy wyposażone w katalizatory charakteryzowały się 5-krotnie niższą emisją pyłów zawieszonych w stosunku do pojazdów bez katalizatorów. Wysoka emisja ze źródeł mobilnych na terenach miejskich nie jest wynikiem jedynie dużego natężenia pojazdów ale również charakter podróżowania po mieście. Podróż po mieście zazwyczaj jest krótka, często wiąże się ze staniem w korkach ulicznych, a najwyższa emisja cząstek stałych związana jest z rozruchem pojazdów (Chan i in. 2002).

Pociągi, samoloty oraz statki również są istotnym źródłem emisji pyłów (Belis i in. 2013, Shandilya i Khare 2012). Główny problem w transporcie kolejowym stanowią lokomotywy spalinowe i spalinowo elektryczne. W krajach rozwijających się znaczenie

odgrywają lokomotywy starego typu zasilane węglem. Coraz większego znaczenia nabierają emisje zanieczyszczeń z sektora lotniczego. Obecnie, przeloty pasażerskie stanowią 10% całego światowego ruchu pasażerskiego, a usługi transportowe za pośrednictwem samolotów pokrywają 35% popytu na przewóz towarów (Schäfer i Waitz 2014). Wiąże się to ze spalaniem ogromnej ilości paliw odrzutowych. Paliwo lotnicze zawiera śladowe ilości siarki, metali ciężkich i substancji mineralnych, które w wyniku spalania tworzą wprowadzane do otoczenia tlenki siarki oraz cząsteczki sadzy i pyłów. Szczególnie niekorzystna sytuacja i wzmożona emisja zanieczyszczeń ma miejsce, gdy silniki spalinowe pracują w stanach nieustalonych. W przypadku silników lotniczych dotyczy to głównie strefy wokół lotniska i zależy od procedur startu i lądowania (Kamiński i in. 2016). Transport morski w znacznym stopniu przyczynia się do zanieczyszczenia powietrza na obszarach przybrzeżnych (Colvile i in. 2001). Głównym źródłem zasilania większości dużych statków morskich są silniki Diesla (Corber i Koehler 2003). W przeliczeniu na tonę zużytego paliwa silniki okrętowe są jednym z najbardziej zanieczyszczających źródeł spalania na świecie. Szacuje się, że statki oceaniczne rocznie emitują do atmosfery około 1,2 - 1,6 miliona Tg pyłów PM₁₀, są tym samym jednym z największych emitorów emisji pyłu PM₁₀ na świecie (Corbett i in. 2007). Przewiduje się, że emisje z żeglugi morskiej dzięki rozwojowi handlu międzynarodowego będą w przyszłości coraz wyższe (Fuels i in. 2007).

3.4.2.3. Emisja pyłów ze źródeł przemysłowych

Główne źródła emisji pyłów zawieszonych z procesów przemysłowych to przemysł wydobywczy i budownictwo, produkcja cementu, szkła, wapna, wielkie piece oraz spiekalnie (Degórska 2016). Światowa produkcja energii elektrycznej oparta jest na spalaniu węgla, w mniejszym stopniu na spalaniu gazu ziemnego oraz oleju opałowego (Zhang i in. 2003). Lotne popioły są jednym z głównych zanieczyszczeń wydostających się z kominów elektrowni. Zakłady przemysłowe stosują wiele różnorodnych urządzeń mających na celu ograniczenie emisji pyłów ze spalania, wśród nich wymienić należy cyklony, elektrofiltry, mokre płuczki i filtry tkaninowe jednakże emisja pyłów z niektórych sektorów przemysłu jest bardzo wysoka.

W dzisiejszych czasach inwestorzy dążą do wykorzystywania w produkcji nowych zaawansowanych technologii zgodnych z wymaganiami BAT, jednak część produkcji nadal opiera się na technologiach starych, z których emisje, zwłaszcza pyłów są wysokie. Przemysł

cementowy jest istotnym źródłem emisji pyłu, emitowanego na różnych etapach produkcji (Lei i in. 2010). Najbardziej obciążone procesy pod względem emisji pyłów to wstępne podgrzewania oraz kalcynowanie a także produkcja klinkieru w piecu obrotowym, natomiast wśród głównych emitorów wymienia się piec do wypalania oraz stopy wydechowe służące do chłodzenia klinkieru (Lei i n. 2010).

Mimo, że wykorzystywanie koksu do ogrzewania mieszkań jest zabronione w wielu krajach rozwiniętych, to jego produkcja światowa nadal rośnie. Związane jest to z ogromnym popytem ze strony hutnictwa żelaza i stali, którego produktem ubocznym jest właśnie koks oraz z wysoką ceną koksu na rynkach światowych. Pyły pochodzące z produkcji koksu charakteryzują się wysoką zawartością WWA w swym składzie. Przy produkcji koksu problemem jest nie tylko emisja pyłu z pieców koksowniczych ale także z takich procesów jak kruszenie i podawanie węgla oraz gaszenie koksu (Kaegi i in. 2000). Największa emisja zanieczyszczeń pochodzi z baterii koksowniczych z powodu braku możliwości zhermetyzowania prowadzonego procesu technologicznego (Kaegi i in. 2000).

Istotnym punktowym źródłem emisji pyłów w miastach są elektrociepłownie (rysunek 3.5). Mimo, że współczynniki emisji, w porównaniu do indywidualnego ogrzewania, są niższe za sprawą przede wszystkim wydajniejszego spalania oraz lepszych warunków dyspersji zanieczyszczeń wydostających się z wysokiego komina, to niektóre obszary położone w okolicach centralnych kotłowni mogą być narażone na znacznie wyższe stężenia pyłów w porównaniu do pozostałego obszaru miasta (Shandyila i Khare 2012). Rozwiązaniem może być zmiana paliwa węglowego na inne, charakteryzującego się mniejszym wskaźnikiem emisji (Ohlstorm i in. 2000).

Wspomniany już wyżej przemysł produkcji żelaza i stali obejmuje szereg powiązanych ze sobą procesów, a emisja pyłu obejmuje nie tylko etap produkcji koksu ale także produkcję spieku, surówki, stali oraz odlewnię. Wiele krajów zdecydowało się na wprowadzenie norm emisji dla hutnictwa żelaza i stali (Lucas i in. 1990). Najwięcej pyłów emitowane jest z procesu niepełnego spalania dodatków węglowych. Emitowane są również opary drobnocząsteczkowe powstające w wyniku kondensacji lotnego metalu i tlenków metali. Najwyższe emisje odnotowywane są podczas ładowania pieca zarówno kopułowego jak i indukcyjnego pieca elektrycznego (ładowanie na zimno). Inne etapy procesu produkcyjnego, podczas których powstają zanieczyszczenia pyłowe to odsiarczanie stopionego żelaza, rafinacja oraz wytrząsanie odlewu. Znaczenie odgrywa również stosowany ładunek, im czystszy tym niższe wskaźniki emisji z procesu produkcyjnego (Lucas i in. 1990, US EPA

2000). Z kolei podczas produkcji aluminium emisja pyłów zawieszonych najwyższa jest na etapie wstępnego wypalania anod węglowych oraz na etapie odlewania produktu aluminiowego. Operacje obróbki wstępnej, spalanie materii węglowej, utlenienie topników żużlu czy rafinacja również mogą stanowić źródło emisji pyłów, zwłaszcza kiedy stosowane są przestarzałe instalacje (Klimont i in. 2002, EMEP 1999). Podczas przemysłowej produkcji cynku Zn oraz ołowiu Pb również emitowane są zanieczyszczenia pyłowe. Najwyższe emisji następują na etapie ługowania elektrolitycznego oraz wytapiania koncentratów. Wtórna produkcja miedzi Cu obciążana jest emisją pyłów zawieszonych na etapie obróbki wstępnej (zwłaszcza spalania izolacji), wytapiania, ładowania pieców. Przyjmuje się, że zakres wskaźników emisji dla wtórnej produkcji miedzi przyjmuje wartość od 100 do 1000 g pyłu na t produktu (Klimont i in. 2002). Z kolei w procesie produkcyjnym wapna palonego, najwyższe emisje występują na etapie rozkładu CaCO_3 w piecu zwanym wapiennikiem, wskaźnik emisji pyłu dla procesu produkcyjnego jest bardzo zróżnicowany, zależy przede wszystkim od zastosowanej technologii. Najniższymi wskaźnikami charakteryzują się technologie nowoczesne, wynoszą one około 400 g pyłu na t produktu (US EPA 2000). W przemyśle ceglarskim najwięcej pyłów emitowanych jest z pieca, pochodzą one głównie z zanieczyszczeń występujących w glinie ale rodzaj oraz jakość stosowanego paliwa również ma znaczenie, w tym przypadku najczęściej stosuje się olej opałowy lub węgiel. Przemysł wapienny oraz ceglarski są ważnym źródłem grubej frakcji pyłów. Wskaźniki emisji pyłów dla wybranych gałęzi przemysłu zostały przytoczone w tabeli nr 3.3. Wskaźniki emisji są wyrażone w kg/Mg paliwa albo wyrobu. W przypadku elektrociepłowni opalanej gazami hutniczymi i węglem wskaźniki odnoszą się do GJ energii chemicznej mieszanego paliwa.

W Polsce badania nad wskaźnikami emisji z wybranych instalacji prowadził Koniecznyński (2010), który wykazał, że na obszarze kraju duże znaczenie w kształtowaniu jakości powietrza mają wskaźniki emisji z kotłów energetycznych i ciepłowniczych. Udowodnił, że duże kotły energetyczne wyposażone w instalacje odsiarczania spalin (IOS) odznaczają się niskimi wskaźnikami emisji pyłu. IOS stanowią drugi stopień odpylania i wraz z elektrofiltrami zainstalowanymi za kotłem skutecznie redukują emisję pyłu. Z kolei zastosowanie filtra workowego w instalacji odsiarczania metodą półsuchą zmniejsza wskaźniki emisji PM_{10} i $\text{PM}_{2,5}$. Kotły wyposażone w mokre IOS także mają niskie wskaźniki PM_{10} i $\text{PM}_{2,5}$. Ponadto wykazał, że w przypadku kotłów z rusztem mechanicznym, stosowanie elektrofiltrów jako urządzeń odpylających jest dużo efektywniejszym rozwiązaniem niż stosowanie cyklonu. Podczas badań wyznaczono również wskaźniki emisji dla wybranych

pierwiastków i zaobserwowano wśród nich duże zróżnicowanie w zależności od rodzaju paleniska i rodzaju instalacji ochronnych powietrza przy kotłach. Stwierdzono, że najwyższymi wartościami wskaźników emisji charakteryzowały się kotły z rusztem mechanicznym, w których jako urządzenie odpylające stosowano. Znacznie mniejsze wskaźniki charakteryzują kotły wyposażone w elektrofiltry, niskie wskaźniki – kotły pyłowe z elektrofiltrem i IOS metodą moką wapniakową, a najmniejsze – kotły pyłowe z elektrofiltrem i IOS metodą półsuchą z filtrem workowym. Wskaźniki emisji pierwiastków uznanych za niebezpieczne, mieściły się w zakresie (w mg/Mg): antymon od 0,0 do 346; kadm od 0,0 do 1,6; chrom od 0,1 do 7536; kobalt od 0,0 do 48; ołów od 0,0 do 105; mangan od 0,1 do 1016; nikiel od 0,3 do 2084 i selen od 0,0 do 442.

Tabela 3.3. Wskaźniki emisji pyłu dla wybranych gałęzi przemysłu (źródło: opracowanie własne na podstawie przywołanej w tabeli literatury).

Przemysł	Wskaźnik emisji pyłu	Źródło
Energetyka	10 kg/Mg	Bond i in. 2004
Energetyka (kotły o mocy 30, 60, 110, 210 and 500MW)	0,46–0,71 kg/Mg	Reddy i Venkataraman 2002
Energetyka	0,35 kg/Mg 0,005-0,008 g / GJ 0,001-0,030 g / GJ	Bocola i Cirillo 1989
Energetyka	0,002-0,124 kg PM ₁ /Mg 0,004-0,223 kg PM _{2,5} /Mg 0,1-0,818 kg PM ₁₀ /Mg	Koniecznyński, 2010
Cementownie	0,0-1,8 kg PM ₁ /Mg 0,02-2,93 PM _{2,5} /Mg 0,08-7,98 PM ₁₀ /Mg	Koniecznyński, 2010
Koksownia	0,009 kg PM ₁ /Mg 0,019 kg PM _{2,5} /Mg 0,028 kg PM ₁₀ /Mg	Koniecznyński, 2010
Cementownie	0,010 – 0,4 kg/Mg klinkieru	EMEP 1999
Produkcja koksu	0,095 kg TSP/Mg 0,058 kg PM ₁₀ /Mg	Passant i in. 2002
Produkcja stali/ piec konwertorowy	1,5 kg/Mg	Bond i in. 2004
Produkcja stali/piec łukowy	0,166 kg/Mg	Bond i in. 2004
Produkcja aluminium	0,9 kg TSP/Mg	European Commission 2014
	PM ₁₀ 0,7 kg/Mg aluminium PM _{2,5} 0,6 kg/Mg aluminium	Visschedijk i in. 2004 Visschedijk i in. 2004
Produkcja ołowiu	0,005 – 0,040 kg/Mg (metal)	USEPA 2010, Klimont in. 2013
Produkcja cynku	0,030 – 0,090 kg/Mg (metal)	USEPA 2010, Klimont i in. 2013
Przemysł ceglarski	0,050 kg/Mg (produktu)	EMEP / CORINAIR



Rysunek 3.5. Elektrociepłownia Karolin w Poznaniu (źródło: archiwum RWMS w Poznaniu)

3.4.2.4. Emisja pyłów ze źródeł rolniczych

Rolnicze źródła emisji pyłów związane z procesami spalania obejmują spalanie paliw w maszynach rolniczych, spalanie resztek poźniwnych w celach grzewczych oraz otwarte wypalanie terenów rolniczych. Wielkość emisji wynikająca z użytkowania maszyn, zależy w dużej mierze od ich stanu technicznego oraz od jakości stosowanego paliwa. W starszych maszynach możliwe było wykorzystywanie gorszej jakości paliw (olej opałowy), które charakteryzowały się wysokimi wskaźnikami emisji. W krajach rozwijających się nadal jest to poważny problem. W nowoczesnych maszynach rolniczych stosowane są technologie wymagające stosowania paliw o wysokim stopniu czystości, co w rezultacie prowadzi do obniżenia emisji.

Część rolników ogrzewa swoje mieszkania wykorzystując resztki poźniwne, wśród nich stosunkowo wysokim wskaźnikiem emisji pyłów charakteryzuje się spalanie słomy pszenicznej (8,75g/kg) (Coa i in. 2008). Ponadto, niezgodny z prawem w krajach rozwiniętych, proceder otwartego wypalania resztek poźniwnych jest popularnym sposobem uprawy roli w krajach biedniejszych. Otwarte spalanie biomasy (wypalanie ścierniska, wrzosowisk, palenie słomy czy chrustu) jest poważnym źródłem emisji pyłów zawieszonych o różnych frakcjach. Powyższe działania mają znaczenie nie tylko lokalne, ze względu na

możliwość przemieszczania na dalekie odległości, stanowią istotny problem również dla terenów znacznie oddalonych od źródła emisji.

3.4.3. Emisja pyłów niezwiązana z procesami spalania

3.4.3.1. Erozja eoliczna (wiatrowa)

Działanie wiatru może prowadzić do powstawania procesów erozyjnych, w tym przypadku znaczenie ma przede wszystkim usuwanie najdrobniejszej frakcji z górnej powierzchni materiału macierzystego (rysunek 3.6). Procesy erozyjne prowadzą do utraty wody oraz składników odżywczych w glebie (Gomes i in. 2003). Najbardziej narażone na powyższe procesy są tereny suche oraz pozbawione szaty roślinnej. Nie bez znaczenia pozostaje również typ gleby oraz topografia terenu. Ciężkie gleby gliniaste są mniej podatne na erozję niż gleby gliniaste, podobnie obszary płaskie lub łagodne zbocza są mniej narażone na erozję wietrzną niż strome zbocza (Gomes i in. 2003).

Podczas procesu erozji działają dwie odrębne siły: wewnętrzne (siły elektrostatyczne między cząstkami, biologiczne siły adhezyjne, grawitacja) oraz zewnętrzne (siła oporu oraz wiatru). Cząstki stałe o średnicy 70-500 μm są unoszone i transportowane przez wiatr jednak po pewnym czasie przez procesy grawitacyjne zwracane są powrotem na powierzchnię gleby. Wielkość emisji spowodowanej erozją wietrzną zależy od wielkości narażonej powierzchni i różnicy pomiędzy prędkością tarcia (pochodną prędkości wiatru) i graniczną prędkością tarcia, przy której rozpoczyna się proces erozji (wielkość właściwa dla rodzaju składowanego materiału). Prędkość wiatru mniejsza od prędkości granicznej nie powoduje emisji. Mimo, że procesami erozyjnymi kieruje prędkość wiatru to aby wystąpiły konieczna jest dostępność w podłożu drobnego, luźnego nie utrwalonego przez roślinność materiału mineralnego. Frakcja pyłu powstająca w wyniku erozji może być transportowana na dalekie odległości a następnie akumulowana (Saxton i in. 1999). Niska wilgotność powietrza w połączeniu z odpowiednią siłą wiatru są głównym czynnikiem wywołującym erozję gleb z kolei klasa gleby decyduje o jej podatności na erozję. Gleby takie jak gliny są odporne na erozyjne działanie wiatru, gruboziarniste części stałe czasami okazują się zbyt ciężkie aby mogły zostać poderwane przez wiatr. Określa się, że cząstki poddane erozji wietrznej nie mają więcej niż 80 μm średnicy. Obecność w glebie materii organicznej, wapna i żelaza zmniejsza jej podatność na erozję wiatrową z kolei obecność sodu lub soli zwiększa podatność na erozję. W przypadku gleb rolniczych, duże znaczenie mają wykonywane zabiegi

agrotechniczne oraz kultura rolna. Pozostawienie szaty roślinnej czy resztek poźniwnych na polach w okresach wzmożonych prędkości wiatru, zmniejsza ryzyko erozji (Gomes i in. 2003).



Rysunek 3.6. Zamieć piaskowa na DK 60 w okolicach Ciechanowa (23 kwietnia 2019 r.) (źródło: Polish Storm Chaser)

Pył mineralny pochodzący ze skorupy ziemskiej powstaje w wyniku procesów mechanicznych takich jak działanie wiatru czy ścieranie nawierzchni skał i gleb. Często składa się z krzemianów i innych materiałów typowych dla skorupy ziemskiej (Seinfeld i Pandis 2006). Szerzej skład pyłu mineralnego został opisany w rozdziale 3.3.2.

3.4.3.2. Pył drogowy

Emisja pyłu z dróg jest ważnym źródłem emisji pyłów w środowisku miejskim. Pył drogowy składa się przede wszystkim z grubej frakcji pyłu, około 10% składu stanowi frakcja drobna, która pochodzi głównie ze ścierania opon i okładzin hamulcowych z pojazdów oraz z wtórnego unoszenia pyłu ze spalin, gleby z powierzchni dróg oraz resztek roślinnych. Pył drogowy podlega procesowi wtórnego unosu przyczyniając się tym samym do wzrostu stężeń pyłów w otoczeniu dróg.

W skład pyłu drogowego wchodzi głównie SiO_2 , Al_2O_3 , Ca i materiał organiczny (Rogula-Kozłowska i in 2013) Wśród związków organicznych dominują alkanany o dużej masie

cząsteczkowej (C25-C33). Alkany o długości łańcucha C29-C33 pochodzą głównie z produktów ścierania liści (Rogge i in. 1993) z kolei alkany o długości łańcucha C19-C25 pochodzą z emisji spalin samochodowych (Rogge i in. 2003). Alkany o masie cząsteczkowej >C35 w pyłe pochodzą z procesów ścierania opon samochodowych (Rogge i in. 2003). Ponadto pył drogowy jest również nośnikiem wielu toksycznych metali (Amato i in. 2009, Rogula-Kozłowska i in. 2013, Klejnowski i in. 2011).

Stosowanie łańcuchów na kołach prowadzi do ścierania nawierzchni drogowych powodując emisję pyłu PM₁₀, PM_{2,5} a także PM₁ (Forsberg i in. 2005). Ponieważ zabieg ten jest powszechny na świecie emisja gruboziarnistych frakcji z tego źródła staje się bardzo istotna, zwłaszcza że pył drogowy może ulegać ponownemu wznoszeniu, szczególnie w okresie wiosennym.

Na obszarach rolniczych źródłem emisji pyłu są drogi nieutwardzone, które w przeciwieństwie do dróg utwardzonych, mają ogromny potencjał do procesu wtórnego unosu pyłu, składają się bowiem z milionów cząstek stałych, które mogą być unoszone wielokrotnie (Etyemezian i in. 2003, Williams i in. 2008). Na emisję pyłu z dróg nieutwardzonych wpływ ma przede wszystkim natężenie ruchu oraz typ drogi (gruntowa, szutrowa). Ilość emitowanego pyłu jest uzależniona od charakterystyki materiału z którego zrobiona jest droga. Warunki meteorologiczne oraz sposób prowadzenia pojazdów mają również istotne znaczenie dla emisji pyłów z dróg nieutwardzonych (Kuhns i in 2000, Padget i on. 2008). W przypadku ruchu pojazdów na wielkość emisji wpływ ma prędkość poruszających się pojazdów, wielkość pojazdów i rodzaj opon nie ma znaczenia (Thenoux i in. 2007). Ponad 85% składu pyłu z emisji dróg nieutwardzonych to pyły gruboziarniste o średnicy ziaren powyżej 10 μm, 14% to frakcja pyłu PM₁₀, a 3,5% to frakcja pyłu PM_{2,5} (Reed i Organisack 2007).

3.4.3.3. Aerosol morski

Kolejnym ważnym źródłem pyłów zawieszonych jest aerosol morski. Jako wskaźnik pyłów pochodzących z aerozolu morskiego wykorzystuje się Na⁺ (Zoller 1973). Jest on również obecny w pyłe mineralnym oraz pochodzącym ze spalania węgla, dlatego też nie powinien być wykorzystywany jako unikatowy wskaźnik aerozolu morskiego. W składzie aerozolu morskiego stwierdzić można również obecność Cl⁻, jednak jego obecność w aerozolu jest bardzo krótka ponieważ podlega dynamicznym reakcjom z SO₂ i HNO₃. Niskie

stężenie Cl⁻ w aerozolu morskim wskazuje na starzenie aerozolu morskiego, a odwrotnie - wysoka zawartość Cl⁻ świadczy o jego świeżości (Keene 1998).

3.4.3.4. Źródła rolnicze (poza procesami spalania)

Rolnicze źródła emisji pyłów niezwiązane z procesami spalania obejmują zle wykonywane zabiegi agrotechniczne oraz produkcje zwierzęcą, która z kolei jest źródłem zanieczyszczeń gazowych. Te z kolei wchodzi w interakcje tworząc wtórne zanieczyszczenia gazowe. Poza tym, udowodniono, że amoniak oraz siarkowodór wiążą się ze składnikami aerozolu atmosferycznego przyczyniając się do powstawania uciążliwości zapachowych (Derwent i in. 2003). Zmienność dzienna i sezonowa prac w rolnictwie, warunki meteorologiczne oraz 'ruchomość' źródeł sprawiają, że emisja pyłu ze źródeł rolniczych jest trudna do oszacowania. Frakcje pyłu emitowanego z rolnictwa oraz ich skład jest różny w zależności od położenia geograficznego, klasy bonitacyjnej gleby, pory roku, wilgotności gleby, warunków meteorologicznych oraz rodzaju prowadzonych praktyk rolniczych. Istotne znaczenie ma również rodzaj i jakość stosowanego paliwa oraz stan techniczny maszyn (Aneja i in. 2008).

Za emisję ze źródeł rolniczych uznaje się również produkcję włókien bawełnianych (Shandilya i Khare 2012). 37% całkowitej emisji pyłu z procesu odziarniania bawełny stanowi pył PM₁₀ (Dawis 2000). Tak zwany dżin bawełniany nie tylko oddziela włókna od ziarna ale również usuwa wszelkie zanieczyszczenia i wilgoć z bawełny poprzez podawanie jej za pomocą zasysania. Ten etap produkcji obarczony jest wysoką emisją pyłów.

Ważną kwestią jest poprawność wykonywania zabiegów agrotechnicznych oraz działanie zgodnie z kodeksem dobrych praktyk rolniczych. Niektóre procesy uprawy roli polegają na częstym przewracaniu i mieszaniu gleby, inne z kolei skupiają się nie siewie bez uprzedniego przygotowania podłoża. Niemniej jednak procesy agrotechniczne wiążą się z emisją pyłów do atmosfery, w której ogromną część zajmuje gruba frakcja pyłu (Poesen i Hooke 1997).

Emisją szkodliwych substancji do atmosfery obarczona jest również hodowla zwierząt. Pył zawieszony emitowany jest podczas suszenia odchodów zwierzęcych, a rozdrabnianie wyschniętych odchodów przez zwierzęta dodatkowo wzmaga emisję. Cząstki stałe wiążą się z gazami oraz odorami, mogą przemieszczać się na duże odległości z dala od miejsc hodowli (Bunton i in. 2007). Ponadto, z hodowlą zwierząt, nieodłącznie związana jest produkcja i

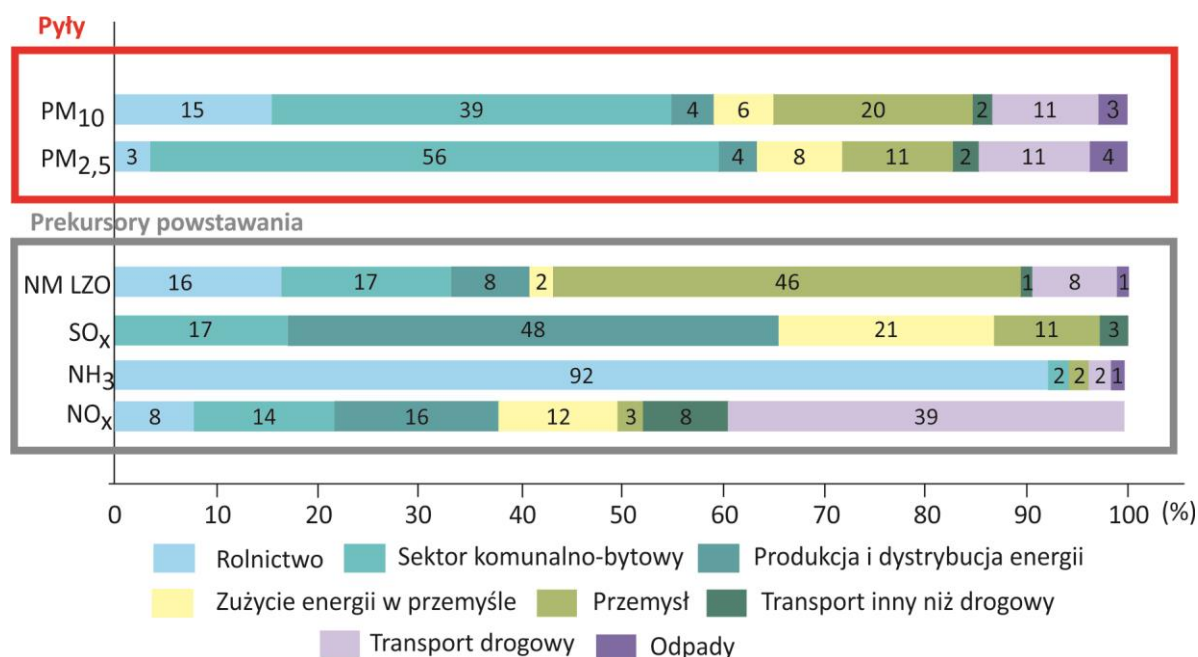
dystrybucja pasz. Bardzo często są to produkty o bardzo małym uziarnieniu. Miejsca produkcji jak i załadunku czy karmienia zwierząt charakteryzują się wysoką emisją cząstek stałych (Razote i in. 2006, Duff 2007). Pasze dla bydła mięsnego są uważane za źródła otwarte, ponieważ emisje nie pochodzą z określonego źródła, takiego jak komin lub otwór wentylacyjny. Cząsteczki unoszące się w powietrzu, które pochodzą z wybiegów bydła i innych niepunktowych źródeł, nazywane są ulotnymi emisjami pyłu (Kreis 1978).

3.4.4. Źródła emisji pyłów w Polsce oraz w wybranych rejonach świata

Główne źródła emisji pyłów zawieszonych $PM_{2,5}$ i PM_{10} na obszarze Europy obejmują transport drogowy, procesy spalania poza przemysłem (w tym sektor komunalno-bytowy), zużycie energii w przemyśle, procesy przemysłowe, a w przypadku pyłu PM_{10} również rolnictwo (Belis i in. 2013, EEA 2019). Z kolei emisja niemetanowych lotnych związków organicznych (NM LZO), które są prekursorami powstawania pyłu wtórnego, obejmuje transport drogowy, produkcję energii elektrycznej, ogrzewanie budynków, procesy przemysłowe oraz rolnictwo. Głównym źródłem emisji SO_2 są procesy wytwarzania i zużycia energii elektrycznej, spalanie paliw w sektorze komunalno-bytowym oraz procesy przemysłowe. Spaliny samochodowe są głównym źródłem NO_x w atmosferze z kolei rolnictwo jest głównym źródłem emisji NH_3 (EEA 2016 i 2019). Emisje zanieczyszczeń pyłowych z większości źródeł na obszarze Europy, z roku na rok ulegają obniżeniu. Najniższe spadki stężeń pyłów zaobserwowano w sektorze rolnictwa oraz procesów spalania poza przemysłem, w których duże znaczenie odgrywa spalanie paliw w sektorze komunalno-bytowym. Trendy zmian emisji pyłów z poszczególnych źródeł w większości krajów europejskich w ciągu ostatnich 10 lat były bardzo zbliżone (EEA 2019).

Najwyższa emisja pyłów zawieszonych na terenie Europy związana jest z procesami spalania w sektorze komunalno-bytowym. Pył $PM_{2,5}$ z powyższego źródła stanowi 56% całkowitej emisji pyłów, w przypadku pyłu PM_{10} jest to 39% (rysunek 3.7). 15% całkowitej emisji pyłu PM_{10} pochodzi z przemysłu a 15% z rolnictwa. Transport drogowy odpowiedzialny jest za ponad 10% udział w całkowitej emisji pyłów zarówno PM_{10} jak i $PM_{2,5}$ (rysunek 3.7). Istotnym źródłem nadal pozostaje emisja pyłów z transportu lotniczego oraz morskiego. Emisja pyłów z transportu lotniczego nie dotyczy wyłącznie samolotów, które najwięcej pyłów emitują podczas kołowania, startu oraz lądowania ale także lądowego wsparcia technicznego do którego zalicza się ogrzewanie płyty lotniska czy transport na i z

lotniska. Przywiduje się, że w kolejnych latach emisje z powyższego sektora nadal będą wzrastać. Z kolei Międzynarodowy Instytut Systemów Stosowanych (*The International Institute for Applied Systems Analysis*) wykazał, że zwiększona kontrola emisji z żeglugi mogłaby przyczynić się do spadku emisji pyłów PM_{2,5} z tego źródła nawet o 92% w stosunku do roku 2015. Powyższe działania miałyby znaczenie przede wszystkim dla ludności zamieszkującej obszary przybrzeżne, dla których stężenia PM_{2,5} mogłyby ulec obniżeniu o 1,2 µg/m³ do 2030 r., a w kolejnych latach (do 2050) o kolejne 1,5 µg/m³ (IIASA, 2018).



Rysunek 3.7. Główne źródła emisji pyłów i ich prekursorów na obszarze Europy w 2017 roku (źródło: opracowanie własne na podstawie EEA 2019).

Liczne badania prowadzone na obszarze Europy potwierdzają wysoki udział emisji pyłów przede wszystkim z transportu drogowego, przemysłu oraz napływu zanieczyszczeń z terenów odległych (tabela 2.4). Powyższe wydaje się zrozumiałe biorąc pod uwagę fakt ciągłego wzrostu liczby pojazdów w ostatniej dekadzie (Gargava i Rajagopalan 2015). Transport pyłów na dalekie odległości ma znaczący wpływ na kształtowanie jakości powietrza w Europie. Epizody wysokich stężeń pyłów zawieszonych w Londynie związane są przede wszystkim z nawiewaniem pyłu z terenów suchych wschodniej Europy, z kolei pył pochodzący z Afryki Północnej wpływa na wzrost stężeń pyłów PM₁₀ w Atenach (Kassomenos i in. 2012).

Z emisją z transportu związane są nie tylko pyły pochodzące ze spalania paliw, ale również te powstające w procesie zużycia elementów pojazdów i nawierzchni dróg, coraz

większe znaczenie wydaje się mieć wtórny unos pyłów. Odnosząc się do obszaru całego świata zauważyć należy, że w krajach rozwiniętych najwyższa emisja pyłów związana jest ze spalaniem paliw w transporcie, z kolei w uboższych regionach świata wysoka emisja związana jest z procesami otwartego spalania (zarówno w celach grzewczych i w celach przygotowania posiłków) oraz z resuspensją gleby i pyłu drogowego (tabela 3.4). Na uwagę zasługuje fakt, że według najnowszych raportów na obszarach tych zaczyna dominować emisja ze źródeł antropogenicznych, podczas gdy poprzednie źródła wskazywały na dominujący udział emisji ze źródeł naturalnych (Quass et al. 2013, Hopke 2016)

Tabela 3.4 Źródła emisji pyłów w wybranych regionach świata (źródło: opracowanie własne)

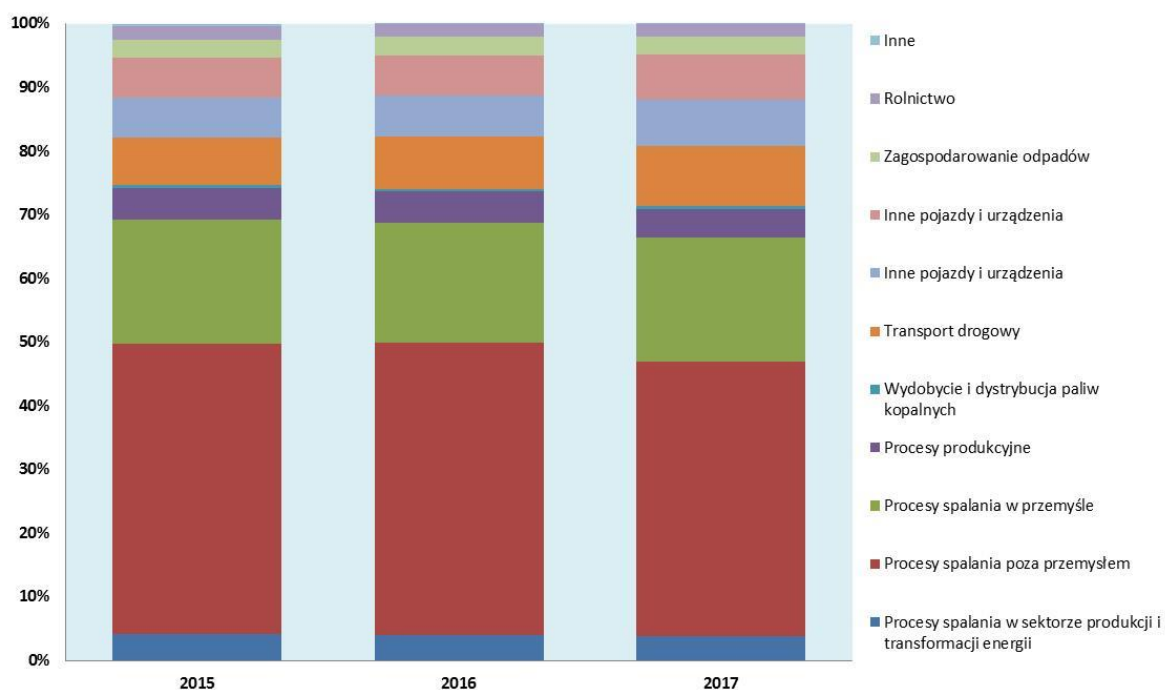
Kraj/miasto	Źródło emisji	Udział w PM [%]	Frakcja pyłu	Źródło
Szwajcaria/ Berno	Ruch drogowy	30	PM ₁₀	Gianini i in. 2012
Hiszpania/ Granada	Material mineralna	43	PM ₁₀	Titos i in.. 2012
	Wtórna materia nieorganiczna (SIA) Material organiczna i węgiel elementarny	17 31		
Włochy/Palermo	Ruch drogowy	50	TSP	Dongarra i in. 2010
Hiszpania/ Saragossa	Resuspensja gleby	66	PM ₁₀	Callen i in. 2012
	Przemysł i ruch drogowy	8		
	Spalanie węgla	3		
	Transport morski	3		
	Pojazdy ciężkie źródła nieznanne	1 19		
Hiszpania/ Puertollano	Materia mineralna	30	PM ₁₀	Moreno i in. 2006
Włochy/ Terni	Pył drogowy	bd		Moroni i in.2012
	Napływ z odległych terenów Przemysł metalurgiczny i chemiczny			
Obszary o dużym natężeniu ruchu drogowego	Spaliny samochodowe	bd	PM ₁₀	Mansha i in. 2012 Rahman e i in.2011 Tiwari i in. 2010 Dongarra`i in. 2010
	Wtórny unos pyłu z dróg			
	Zużycie hamulców i opon			
Niemcy/ Dresden	Materia mineralna	bd	PM ₁₀	Gnauk i in. 2011
	Nawiewany pył			
	Roboty drogowe Spalanie węgla			
Grecja/Ateny	Spaliny samochodowe (głównie z silników diesla)	50	PM ₁₀	Chaloulakou i in. 2005
Holandia/ Rotterdam	Pył drogowy (spaliny + nawierzchnia dróg)	bd	PM	Keuken i in. 2011
	Wtórny unos pyłu			
	Spalanie biomasy			
	Spalanie pali Budownictwo Nieutwardzone drogi			
Zaragoza, Spain	Resuspensja gleby	78	PM ₁₀	Callen i in. 2012
	Działalność przemysłowa i komunikacja	20		
Francja/ Dunkirk/	Transport samochodowy	15	PM ₁₀	Alleman i in.

tło miejskie	Wtórny unos pyłu	13		2010
	Koksowanie	12,6		
	Aerosol morski	12		
	Materia mineralna	11		
	Przemysł petrochemiczny	9,2		
Polska/aglomeracje miejskie	Transport samochodowy	bd	PM ₁₀ , PM _{2,5}	Chlebowska i in. 2020
Polska/ Poznań	Spalanie paliw w sektorze komunalno-bytowym	bd	PM _{2,5}	Sówka i in. 2019
	Spalanie paliw w komunikacji			
Polska/ Warszawa	Aerozol wtórny			
	Spalanie paliw w sektorze komunalno-bytowym	45,6		
	Spalanie paliw w komunikacji	21,1		
	Zużycie elementów pojazdów i nawierzchni dróg	10,2	PM _{2,5}	Juda-Rezler i in. 2020
	Pył mineralny	12,2		
	Procesy wysokotemperaturowe	8,2		
Polska/Wrocław	Spalanie paliw w sektorze komunalno-bytowym	bd	PM _{2,5}	Sówka i in., 2019
	Spalanie paliw w komunikacji			
Polska/Zabrze	Spalanie paliw kopalnych, biomasy i odpadów w sektorze komunalno-bytowym	bd	PM _{2,5}	Rogula-Kozłowska i in. 2008, 2012, 2013
	Spalanie paliw w komunikacji		PM ₁₀	
	Przemysł			
Malezja/ Kuala Lumpur	Spaliny samochodowe	42,4		
	Pył drogowy	18,3		
	Przemysł	17,6	PM _{2,5}	Rahman i in. 2011
	Silniki udarowe	13,1		
	resuspensja gleby	8,5		
Indie/ Raipur	Ruch samochodowy,			
	Spalanie paliw płynnych	bd	TSP	Deshmukh i in. 2013
	Przemysł ogółem			
Tajlandia/ Bangkok	Ruch samochodowy	bd		Chuersuwan i in. 2008
	Spalanie biomasy			
Zjednoczone Emiraty Arabskie/ Al. Taweela,	Pył kontynentalny	35		
	Pył drogowy	24		
	Transport morski	11	PM ₁₀	Kaku i in. 2016
	Sól morska	12		
	Wtórny aerozol	18		
Obszar wiejski w Chinach	Spalanie węgla i biomasy w celach grzewczych i w celu przygotowania posiłku	bd	PM ₁₀	Li i in. 2014
	Spalanie węgla, przemysł cementowy, resuspensja gleby	34		
Chiny/ Wuhan/ obszar przemysłowy	Elektrownie	20		
	Antropogeniczne tło regionalne	16	PM ₁₀	Querol i in. 2006
	Hutnictwo stali	11		
	Ruch drogowy	10		
	Przemysł metalurgiczny	4		
Chiny/ Wuhan	Spalanie węgla w przemyśle i mieszkalnictwie	bd	PM ₁₀	Feng i in. 2011
	Spaliny samochodowe			
	Pył drogowy			
Mongolia/ Ulaanbaatar	Przygotowywanie posiłków	39		
	Elektrownie	24		
	Kotły grzewcze	19	PM ₁₀	Guttikunda i in. 2013
	Pył drogowy	12		
	Spaliny samochodowe	3,1		

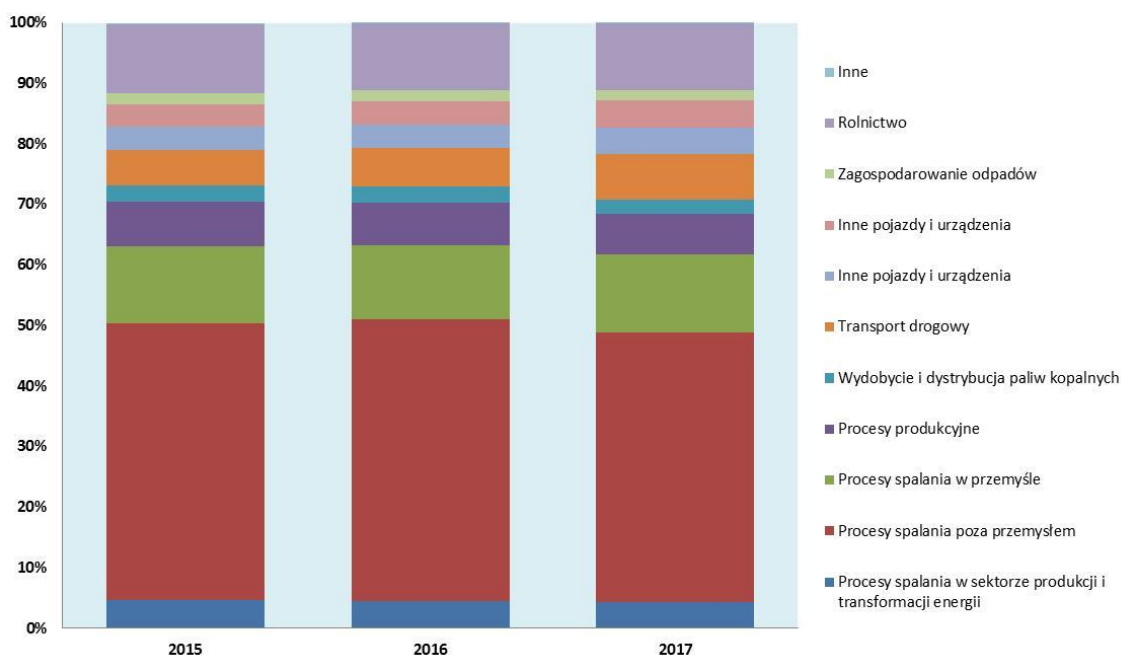
	Piece ceglane	1,6		
	Otwarte spalanie odpadów	0,4		
Indie/ Kolkata	Resuspensja gleby i pyłu drogowego Spaliny samochodowe Emisja z przemysłu Spalanie węgla Budownictwo Składowiska odpadów na terenach mieszkalnych	bd	PM ₁₀	Karar and Gupta 2006
Indie/ Navi Mumbai/ obszar miejski	Wtórny unos gleby Sól morską Spalanie	bd	Gruba frakcja pyłu	Kothai i in. 2011
Tło miejskie	Pył drogowy ze spalania paliw i zużycia nawierzchni drogowej, emisja przemysłowa	bd	PM ₁₀	Kulshrestha i in. 2009
Obszar wiejski	Pył drogowy ze spalania paliw I zużycia nawierzchni drogowej oraz pył nawiewany			
Indie/Agra				
Indie/ Ahmadabad/ obszar miejski	Materia mineralna	43	PM ₁₀	Sudheer and Rengarajan 2012
Indie/ Hyderabad/ obszar komunikacyjny	Wtórny nos pyłu Spaliny samochodowe Procesy spalania	40 22 12	PM ₁₀	Gummeneni i in. 2011
Nowa Zelandia/ Nelson	Spalanie biomasy	bd	PM ₁₀	Ancelet i in. 2015
Australia/ Sydney	Materia mineralna Sól morską Wtórna materia organiczna sadza	24 16 9,1 3,2	PM ₁₀	Johnston i in. 2011
Miasta australijskie	Spaliny samochodowe	37–64	PM ₁₀	Chan i in. 2008
Australia/ Brisbane	Materia mineralna Sól morską	bd	PM ₁₀	Chan i in. 2000
Meksyk/ Tijuana/ obszar miejski	Sól morską Materia mineralna	bd		Minguillon i in. 2014
Argentyna/ Cordoba	Pył drogowy (spaliny i ścieranie nawierzchni drogi)	bd	PM ₁₀	Lopez i in. 2011
Nowa Zelandia/ Nelson/ tereny podmiejskie	Sól morską Stara sól morską Pył nawiewany Azotany Pył drogowy	49 17 16 12 6	PM ₁₀	Ancelet i in. 2014
Chiny/ Pingdingshan	Materia mineralna Spalanie węgla Pył drogowy (spaliny + nawierzchnia dróg) Procesy lokalnego spalania Wysypiska śmieci Przemysł metalurgiczny	19 31,6 7,4 6,3 9,8 25,9	PM ₁₀	Song i in. 2016

Według licznych badań głównym źródłem emisji pyłów na obszarze Polski jest spalanie paliw w sektorze komunalno-bytowym (Chlebowska-Styś i in. 2017, Juda-Rezler i in. 2020, Rogula-Kozłowska i in. 2008, 2012, 2013, Rogula-Kozłowska 2015, Pastuszka i in. 2015, Sówka i in. 2019). Jest to podyktowane głównie kulturą ogrzewania mieszkań, która z kolei

nierozerwanie związana jest z dostępnością węgla dzięki obecności złóż na terenie kraju. W dużych aglomeracjach miejskich znaczenie odgrywa również emisja ze źródeł komunikacyjnych (Chlebowska-Styś i in. 2020). Na jakość powietrza w poszczególnych regionach kraju wpływ mają lokalne warunki meteorologiczne, ukształtowanie terenu oraz warunki dyspersji zanieczyszczeń. Zgodnie z danymi Krajowego Ośrodka Bilansowania i Transferu Zanieczyszczeń (KOBIZE) głównym źródłem emisji pyłów PM_{10} i $PM_{2.5}$ na obszarze Polski są spalanie paliw poza przemysłem oraz w mniejszym znaczeniu procesy spalania w przemyśle oraz transport drogowy (rysunek 3.8 i 3.9, tabela 3.5). Największa część emisji (ponad 80%) związana jest ze spalaniem węgla kamiennego i drewna w gospodarstwach domowych (KOBIZE 2019). Od kilku lat trend ten utrzymuje się na zbliżonym poziomie.



Rysunek 3.8 Emisja pyłu $PM_{2.5}$ w Polsce w latach 2015-2017 wg kategorii SNAP (opracowanie własne na podstawie KOBIZE 2019).



Rysunek 3.9. Emisja pyłu PM_{10} w Polsce w latach 2015-2017 wg kategorii SNAP (opracowanie własne na podstawie KOBIZE 2019).

Tabela 3.5. Emisja pyłów PM_{10} , $PM_{2.5}$ oraz TSP w Polsce w 2016 roku wg kategorii źródeł (wg KOBIZE)

Źródło	Źródło szczegółowe	PM _{2.5}	PM ₁₀	TSP
		(kt)		
Energetyka	elektrownie i elektrociepłownie	6,88	12,20	15,77
	rafinacja ropy naftowej	0,69	0,89	1,24
	produkcja paliw stałych i inne branże energetyczne	0,24	0,33	0,34
Przemysł	produkcja żelaza i stali	7,41	7,86	8,30
	produkcja metali nieżelaznych	0,86	0,91	0,96
	produkcja chemikaliów	8,78	9,32	9,84
	produkcja papieru i drukarnie	1,80	1,91	2,02
	przetwórstwo spożywcze i produkcja wyrobów tytoniowych	4,31	4,58	4,83
	produkcja minerałów niemetalicznych	3,68	3,91	4,12
	Lotnictwo	cywilne lotnictwo międzynarodowe	0,01	0,01
Transport drogowy	samochody osobowe	3,75	3,75	3,75
	pojazdy lekkie	1,45	1,45	1,45
	pojazdy ciężarowe i autobusy	3,20	3,20	3,20
	motorowery i motocykle	0,07	0,07	0,07
	zużycie opon samochodowych i hamulców	2,77	5,16	6,80
	ścieranie nawierzchni dróg	1,33	2,46	4,91
Transport inny niż drogowy	kolej	0,39	0,39	0,39
	rurociągi	0,01	0,01	0,01
	rolnictwo, leśnictwo i rybołówstwo: pojazdy terenowe i inne maszyny	8,73	8,73	8,73

Źródło	Źródło szczegółowe	PM _{2.5}	PM ₁₀	TSP	
		(kt)			
	rolnictwo, leśnictwo i rybołówstwo: wędkarstwo krajowe	0,46	0,46	0,46	
Żegluga morska	transport morski krajowy	0,02	0,02	0,02	
Inne stacjonarne procesy spalania	budynki komercyjne i instytucje	4,80	5,06	7,40	
	budynki mieszkalne	56,73	93,31	123,81	
	rolnictwo, leśnictwo i rybołówstwo	8,02	18,07	23,23	
Pylenie	wydobycie węgla	0,65	6,53	13,29	
	przetwarzanie paliw stałych	0,97	1,94	1,94	
	rafinacja, przechowywanie	0,11	0,26	0,41	
Przemysł	produkcja cementu	0,00	0,00	0,00	
	produkcja wapna	0,13	0,72	1,76	
	produkcja szkła	0,71	0,80	0,88	
	wydobycie minerałów innych niż węgiel	0,18	1,80	3,66	
	budowa i rozbiórka	0,13	1,25	2,50	
	inny przemysł chemiczny	1,50	2,00	2,95	
	przechowywanie, przeładunek i transport innych materiałów chemicznych	0,03	0,20	0,63	
	produkcja żelaza i stali	0,89	1,13	2,17	
	produkcja aluminium	0,28	0,71	1,02	
	produkcja ołowiu	0,00	0,00	0,01	
	produkcja cynku	0,00	0,00	0,00	
	produkcja miedzi	0,11	0,15	0,19	
	rozsączalniki	1,38	1,38	1,38	
	przemysł papierniczy	0,53	0,70	0,88	
	przetwórstwo drewna	-	-	2,95	
	inne związane z produkcją i transportem	0,48	4,75	11,84	
	Produkcja rolnicza	nawożenie obornikiem od bydła mlecznego	0,96	1,47	3,22
		nawożenie obornikiem od bydła opasowego	0,51	0,78	1,70
		nawożenie obornikiem od owiec	0,00	0,01	0,03
		nawożenie obornikiem od świń	0,07	1,55	11,04
nawożenie obornikiem od kóz		0,00	0,00	0,01	
nawożenie obornikiem od koni		0,03	0,04	0,09	
nawożenie kurzeńcem: kury nioski		0,14	1,88	8,94	
nawożenie kurzeńcem: drób mięsny		0,24	2,44	4,88	
nawożenie kurzeńcem: drób inny		0,41	2,67	2,67	
nawożenie: odchody innych zwierząt		0,00	0,01	0,02	
Inne zabiegi rolnicze	przechowywanie, przeładunek i transport produktów rolniczych	0,65	16,86	16,86	
	wypalanie pól	0,04	0,04	0,04	
Odpady	biologiczne przetwarzanie odpadów	0,00	0,01	0,01	
	spalanie odpadów medycznych	-	-	0,83	
	otwarte spalanie odpadów	1,36	1,47	1,51	
	inne	3,01	3,01	3,01	

3.5. Wpływ warunków atmosferycznych na zanieczyszczenie powietrza pyłem

Stężenia pyłów zawieszonych w powietrzu zależą nie tylko od intensywności emisji pyłów oraz od efektywności procesów tworzenia pyłów wtórnych ale również od panujących warunków meteorologicznych. Wpływ pogody na dyspersję zanieczyszczeń powietrza (PM₁₀) oraz na ich osadzanie w troposferze wykazano w wielu badaniach (Czarnecka i Nidzgorska-Lencewicz 2008, Jacob i Winner 2009) stąd też w niniejszym opracowaniu zostaną przedstawione tylko najważniejsze informacje. Szczegółowe informacje na ten temat można znaleźć między innymi w opracowaniu *Kompendium wiedzy o zanieczyszczeniu powietrza pyłem* w rozdziale „Wpływ warunków atmosferycznych na zanieczyszczenie powietrza pyłem (pod. red. Juda-Rezler i Toczko, 2016).

Zmienność stężeń pyłu w atmosferze jest wynikiem procesów fizycznych i chemicznych, które zachodzą pod wpływem kompleksu czynników meteorologicznych. Nie wnikając w mechanizm formowania się takich zależności można wskazać pojedyncze elementy meteorologiczne, które przynajmniej intuicyjnie mają wpływ na stężenie pyłu w atmosferze. W wyniku wieloletnich obserwacji stwierdzono, że poza warunkami stabilności termiczno-dynamicznej atmosfery są to: promieniowanie słoneczne; temperatura powietrza; wilgotność powietrza i opad atmosferyczny.

Epizody nagłego intensywnego zanieczyszczenia powietrza, zwanego smogiem, występujące w dużych aglomeracjach miejskich i obszarach przemysłowych, stanowią poważne zagrożenie dla zdrowia ludzkiego. Występowanie zjawiska smogu związane jest z pogodą antycyklonową, pionową strukturą termiczną warstwy granicznej atmosfery i rodzajem cyrkulacji (Godłowska, 2004, Malek i in., 2006, Niedźwiedź i Ustrnul 1989, Walczewski 1997). Topografia, która utrudnia naturalną cyrkulację powietrza w mieście, może przyczynić się do powstania, narastania i trwania epizodów smogu. Wysokie, ciasno upakowane budynki stanowią dodatkową barierę dla rozprzestrzeniania się zanieczyszczeń w obszarach metropolitalnych (Xie i in., 2005).

Prędkość wiatru jest istotnym czynnikiem z punktu widzenia transportu zanieczyszczeń. Między innymi Negral i in. (2008) udowodnili, że na nagły wzrost stężeń PM₁₀ w Cartaginie w Hiszpanii wpływ miał transport zanieczyszczeń z terenów pustynnych Afryki. Tiwari i in. (2007) stwierdzili wyższe stężenie PM₁₀ w New Delhi (Indie) w okresie przedmonsunowym, które było wynikiem transportu pyłu mineralnego z pustyni Thar. Badania wykazują, że stężenia pyłów charakteryzują się zmiennością sezonową z wyższymi wartościami w sezonie

zimowym charakteryzującym się niższymi temperaturami (Chlebowska-Styś i in. 2015, Sówka i in. 2018, Rogula Kozłowska i in. 2013, Dongarra i in. 2010, Galindo i in. 2011, Kothai i in. 2011, Li i in. 2014, Moroni i in. 2012). Na powyższe, wpływ ma kilka czynników m.in.: niższa temperatura powietrza w sezonie zimowym, inwersja temperatury, cisze wiatrowe, niska wysokość mieszania w warstwie przyziemnej, która ogranicza dyspersję pyłów zawieszonych (Karar i Gupta 2006, Kothai i in. 2011). W sezonie letnim wyższa prędkość wiatru sprzyja dyspersji zanieczyszczeń w powietrzu (Karar i Gupta 2006; Tiwari i in. 2009). Spalanie paliw kopalnych oraz biomasy w sezonie zimowym również przyczynia się do wzrostu stężenia PM w miesiącach zimowych (Guttikunda i in. 2013, Chlebowska-Styś i in. 2015, Sówka i in. 2018, 2019). Sezonowe zmiany stężeń PM₁₀ są zjawiskiem powszechnym we wszystkich regionach świata. Lokalne emisje lub efekty kanionu ulicznego mogą powodować odchylenia od powyższego stwierdzenia (Quass i in. 2013; Hopke 2016).

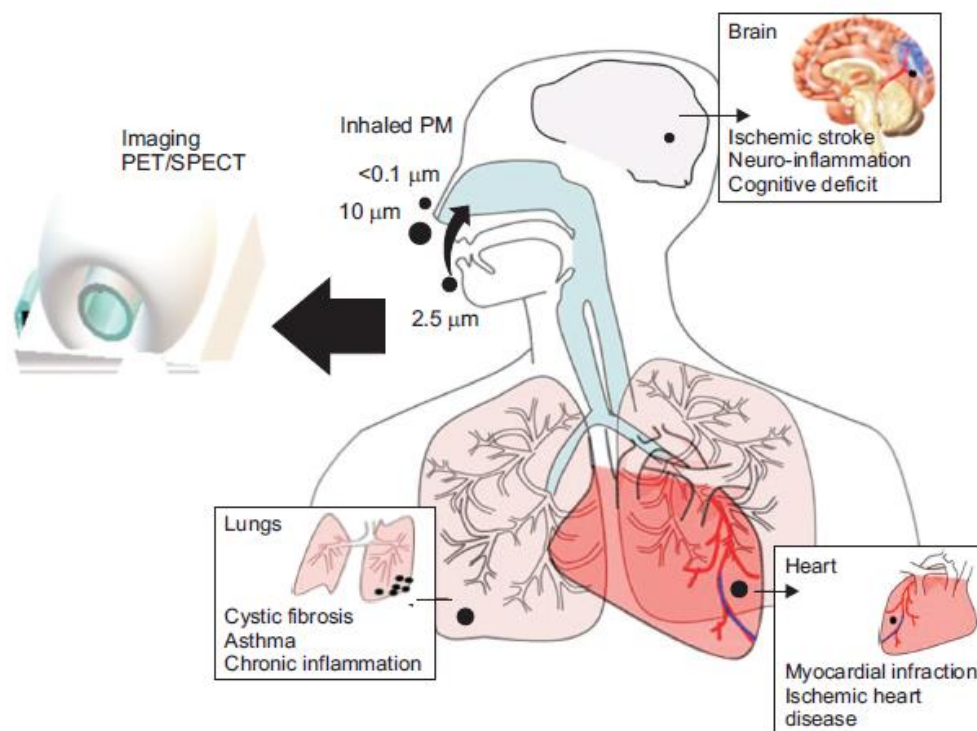
3.6. Oddziaływanie pyłów zawieszonych

3.6.1. Oddziaływanie pyłów zawieszonych na zdrowie

Wpływ pyłów zawieszonych na zdrowie został dobrze udokumentowany, szczególne znaczenie przypisuje się wpływowi pyłów na przedwczesną śmiertelność oraz na wzrost zachorowalności na choroby układu oddechowego oraz sercowo-naczyniowego (WHO, 2006, 2008, 2013, Fortoul i in. 2015). Śmiertelność oznacza skrócenie oczekiwanej długości życia w skutek narażenia na wysokie stężenia pyłów podczas gdy zachorowalność dotyczy wystąpienia choroby oraz długości życia z chorobą lub niepełnosprawnością począwszy od pierwszych objawów subklinicznych (np. przewlekły kaszel). Zanieczyszczenie powietrza ma poważne konsekwencje dla zdrowia publicznego gdyż każdego dnia dotyka całej populacji i wiąże się z wysokimi kosztami ekonomicznymi. Metody kwalifikacji skutków zachorowalności i śmiertelności są powszechnie dostępne, opierają się przede wszystkim na danych dotyczących stężenia zanieczyszczenia powietrza, danych demograficznych oraz zdrowotnych (EEA 2019).

Wśród wszystkich zanieczyszczeń powietrza szczególną uwagę zwraca się na wpływ pyłów zawieszonych, zwłaszcza tych o najdrobniejszej frakcji, na organizm ludzki. Szkodliwość pyłów zawieszonych wynika z dwóch przyczyn. Pierwszą szkodliwą cechą pyłów drobnych jest absorpcja na ich powierzchni szkodliwych metali ciężkich oraz WWA, które mają udowodnione działanie mutagenne, cytotoksyczne i kancerogenne. Trafiając do

organizmu wywołują wiele niepożądanych skutków. Wielkość ziaren pyłu jest kolejną istotną cechą pyłów mającą ogromne znaczenie z punktu widzenia zdrowotności - najdrobniejsze frakcje trafiają do pęcherzyków płucnych, skąd są transportowane po całym organizmie. Wielkość ziaren wpływa przede wszystkim na częstość występowania stresu oksydacyjnego w komórkach organizmu oraz na częstość występowania stanów zapalnych (Wu i in. 2018, Kang i in. 2014). Najdrobniejsze frakcje ($<1 \mu\text{m}$) wpływają na częstość występowania udarów mózgu (Tsai i in., 2003) oraz na śmiertelne uszkodzenie układu sercowo-naczyniowego (Kolpakova i in. 2017). W zależności od wielkości ziaren, pył zawieszony wpływa na różne elementy organizmu człowieka. Meng i in. (2013) stwierdzili wzrost niekorzystnych skutków zdrowotnych wraz ze zmniejszeniem średnicy ziaren pyłu. Wzrost stężeń pyłu PM_{10} o $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ w Europie wiąże się ze wzrostem śmiertelności z przyczyn sercowo-naczyniowych i oddechowych o 0,76% w przypadku zgonów z przyczyn sercowo-naczyniowych oraz 0,58% w przypadku zgonów z przyczyn oddechowych. Zhang i in. (2014) raportują, że wzrost stężeń PM_{10} o $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (4 chińskie miasta) powoduje wzrost śmiertelności z powodu chorób układu sercowo-naczyniowego. Z kolei badania przeprowadzone w Rotterdamie w Holandii wykazały, że spadek stężeń pyłu PM_{10} od 1985 roku do 2008 roku przyczyniły się do wydłużenia życia średnio o 13 miesięcy na osobę (Keuken i in. 2011). Baldacci (2005) i Jalbert (2015) udowodnili, że narażenie na pyły PM_{10} - $\text{PM}_{2,5}$ na poziomie $5\text{-}10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ powoduje podrażnienie spojówek oczu tym samym wywołuje reakcje alergiczną. Jalbert (2015) ponadto udowodnił, że narażenie na tę samą frakcję pyłów ale na poziomie $2\text{-}5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ wywołuje podrażnienie nosa oraz katar alergiczny z kolei ekspozycja na pyły drobne o wielkości ziaren $2,5\text{-}0,1 \mu\text{m}$ na poziomie zanieczyszczenia $1\text{-}2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ wywołuje zapalenie oskrzeli, rozedmę płuc oraz astmę oskrzelową oraz indukuje uszkodzenie pęcherzyków płucnych. Schemat wnikania pyłów zawieszonych w zależności od średnicy ziaren do wnętrza organizmu oraz skutki zdrowotne z tego wynikające przedstawia rysunek 3.10.



Rysunek 3.10. Schemat wnikania pyłów zawieszonych do wnętrza organizmu oraz skutki zdrowotne obserwowane przy użyciu technik obrazowania PET lub SPECT (źródło: Zaheer i in. 2018)

Badania epidemiologiczne nad wpływem pyłów zawieszonych na zdrowie ludzi, na szeroką skalę, rozpoczęły się po wystąpieniu smogu w Londynie w 1952 roku. Udowodniono, że zarówno krótkotrwałe narażenie na wysokie stężenia pyłów zawieszonych jak i długotrwałe narażenie na średnie stężenia pyłów, wywołują negatywne skutki w organizmie, wpływają również na wzrost śmiertelności (Li i in. 2013). Długotrwałe narażenie na podwyższone stężenia pyłów związane jest z częstszym występowaniem chorób układu oddechowego, sercowo-naczyniowego oraz chorób skóry z kolei krótkotrwałe narażenie na wysokie stężenia związane jest z występowaniem nagłych i ostrych przypadków zachorowań na choroby układu sercowo-naczyniowego i oddechowego np. udary i ataki astmy oskrzelowej we wszystkich grupach wiekowych (Zaheer i in. 2018).

Wysokie stężenia pyłów zawieszonych, szczególnie o średnicy ziaren $<2,5\ \mu\text{m}$, wpływają na zmianę składu krwi powodując nieregularną pracę serca, zmiany ciśnienia krwi oraz lepkość osocza. Zwiększają ryzyko wystąpienia zawału mięśnia sercowego (Kolpakova i in 2017, Pinault i in. 2017). Badania donoszą, że bariera krew-mózg nie jest skuteczna w ochronie najważniejszego organu ludzkiego, jakim jest mózg, w przypadku wnikięcia do organizmu ultradrobnych pyłów zawieszonych. Pyły zawieszone o średnicy $<2,5\ \mu\text{m}$ bez

problemu przenikają barierę krew-mózg powodując niedokrwienny udar mózgu (Block i in. 2009, Calderón-Garciduenas, 2008). Najnowsze doniesienia wskazują, że pył zawieszony może uszkadzać miąższ mózgu powodując chorobę neurodegradacyjną, m.in.: chorobę Parkinsona i Alzheimera. Stwierdzono, że rozwój choroby zaczyna się już w okresie młodzieńczym, gdy organizmy ekspozowane są na wysokie stężenia pyłów, które prowadzą do przedwczesnego starzenia mózgu i inicjują rozwój choroby neurodegradacyjnej. Dlatego też bardzo ważna jest ochrona dzieci, przed ekspozycją na wysokie stężenia pyłów, stanowią one jedną z najwrażliwszych i najbardziej zagrożonych grup wiekowych (Lee i in. 2018, Block i in. 2009, Calderón-Garciduenas, 2008).

Najbardziej zrozumiałą wydaje się być wpływ pyłów na układ oddechowy człowieka, ponieważ to właśnie tą drogą wnikają one do wnętrza organizmu. Na bezpośrednie działanie pyłów narażone są płuca człowieka, na nabłonku których osiadają drobne frakcje posiadające w swym składzie wiele toksycznych substancji. Badania potwierdziły obecność w tkankach płuc, zanieczyszczeń pochodzących ze spalania paliw kopalnych, wytwarzania energii, spalin samochodowych, kwasów przemysłowych a także różnych związków organicznych takich jak patogeny, grzyby, pyłki i wirusy (Mueller-Anneling i in. 2006). Kang i in. (2012) udowodnili wzrost liczby hospitalizacji z powodu chorób układu oddechowego podczas trwania burz pisakowych. Pył jest powodem występowania wielu chorób układu oddechowego, m.in. choroby zwanej krzemicą objawiającej się zwłóknieniem płuc spowodowanym wdychaniem krzemionki zawierającej pył. Podobnie, wdychanie azbestu, powoduje azbestozę. Choroby te są nieuleczalne, ustanie narażenia nie powoduje zahamowania przebiegu postępowania (Wagner 1997). Astma oddechowa również jest zaburzeniem związanym z inhalacją pyłów do organizmu, stężenie substancji zwanej endotoksyną, obecnej w kurzu domowym, jest czynnikiem przyczyniającym się do etiologii astmy (Michel i in. 1996). Kolejną chorobą układu oddechowego związaną z narażeniem na pył zawieszony jest przewlekła obturacyjna choroba płuc (POChP), wysokie stężenia pyłów powodują zaostrzenie objawów choroby, zwłaszcza u pacjentów w podeszłym wieku (Lin i in 2018). Ponad to osoby zamieszkujące tereny o podwyższonych stężeniach pyłów są bardziej podatne na zachorowanie na gruźlicę, jednocześnie objawy są w takich warunkach nasilone (Tiwari i in. 2007).

Mimo, że powszechnie znany jest negatywny wpływ pyłów zawieszonych na układ oddechowy oraz sercowo-naczyniowy, nie są to jedyne układy narażone na jego działanie. Badania donoszą, że pył zawieszony ma wpływ na wiele różnych aspektów zdrowotnych. Wpływa na zdrowie reprodukcyjne kobiet powodując bezpłodność, zaburzenia w

miesiączkowaniu oraz poronienia (Veras i in. 2010). Niepokojącym zjawiskiem jest potwierdzenie wpływu pyłów zawieszonych na niską wagę urodzeniową noworodków (Dadvand et al. 2014), zahamowanie wzrost płodu i przedwczesny poród (van den Hooven i in. 2012). Van den Hooven i in (2012) wykazali, że ekspozycja na pyły zawieszane kobiet w 3 i 4 trymestrze ciąży jest dodatnio skorelowana z przedwczesnym porodem. Z kolei Son i in. (2011) udowodnili, że narażenie na pyły zawieszane podczas ciąży ma wpływ na śmiertelność niemowląt w pierwszym roku życia, związana jest również z problemami oddechowymi u niemowląt oraz z nagłym ryzykiem zgonu niemowląt. Badania kohortowe w rejonie Tel Awiwu wykazało, że zwiększona ekspozycja na pyły PM₁₀ w okresie od 3 do 8 tygodnia ciąży jest istotnie związana ze zwiększonym ryzykiem wystąpienia wrodzonej wady serca u niemowląt (Agay i Shay i in. 2013). Na występowanie powyższych schorzeń wpływ ma obecność ciężkich pierwiastków śladowych w pyłach, udowodniono, że Cd, Pb, Mn, Hg i Ni mają toksyczne działania na układ rozrodczy kobiet (Gerhard i in. 1998).

Inne schorzenia związane z narażeniem na pyły zawieszane to uszkodzenie DNA i aktywność mutagenna (Coronas i in. 2009), wrodzone wady serca (Agay-Shay i in. 2013), choroba niedokrwienna serca (Zhang i in. 2014), stany zapalne (Silbajoris i in. 2011), śmiertelność niemowląt (Son i in. 2011), stres oksydacyjny (Kim i in. 2012) i miażdżyca (Tonne i in. 2012). Raaschou-Nielsen i in. (2013) wykazali istotnie statystyczny związek pomiędzy ryzykiem wystąpienia raka płuc a podwyższonymi stężeniami pyłów zawieszonych. Grupami najbardziej narażonymi na szkodliwe działanie pyłów zawieszonych są dzieci, kobiety w ciąży, osoby starsze oraz mające problemy z układem oddechowym. Udowodniono, że u dzieci, częściej niż u dorosłych, występuje astma, zahamowanie wzrostu płuc, alergiczny nieżyt nosa oraz infekcje górnych dróg oddechowych, które są wynikiem działania pyłów zawieszonych. Znaczący wpływ na odpowiedź autoimmunologiczną organizmu mają w tym przypadku Hg, Cd i Au obecne w pyłach (Wiesmann i Zereini, 2007). Z kolei wprowadzenie benzyny bezołowiowej wpłynęło na zmniejszenie stężenia Pb we krwi dzieci (Soto-Jimenez i Flegal 2011). Badania potwierdzają, że Pb wpływa na rozrost komórek oskrzelowych, poprzez toksyczne działanie na mitochondria (Fortoul i in. 1999).

Toksyczność metali, będących częstym składnikiem pyłów, względem organizmu wynika z braku ich biodegradacji. W związku z powyższym zostają one w tkankach przez długi czas i powodują nieodwracalne zmiany. Cr, Cd i Ni są wymieniane jako metale rakotwórcze i genotoksyczne, posiadają one zdolność zmiany systemu naprawczego DNA, przyczyniając się m.in. do rozwoju nowotworu płuc (Bohlandt i in. 2012). Inne skutki

zdrowotne wywołane przytoczonymi metalami to między innymi występowanie stanów zapalnych w tkance płuc a w konsekwencji ich uszkodzenie oraz powstawanie zmian ziarniakowatych (Cakmak i in. 2014). Z kolei As, Cd, Pb, Hg, Mn i V uszkadzają ośrodkowy układ nerwowy prowadząc do zaburzeń psychicznych i behawioralnych (Landgrigan i in. 2007, Jarup 2003). Wdychanie As może być przyczyną wystąpienia zespołu Guillaina-Barrego objawiającego się dezorientacją, drażliwością, utratą funkcji poznawczych, zanikiem reakcji werbalnych oraz paraliżem całego ciała (Sinczuk-Walczak i in. 2010). Wdychanie Pb przez dzieci powoduje obniżenie IQ poprzez nieodwracalne zmniejszenie zdolności poznawczych (Needleman i in. 1985). Inne zaburzenia behawioralne wywołane przez Pb to depresja, drażliwość, stanu dwubiegunowe, upośledzenie umysłowe i deficyt poznawczy (Manson i in. 2014). Cd może zastępować Fe i Cu w komórkach organizmu prowadząc do zaburzeń poznawczych, depresji, drażliwości i amnezji (Schoeters i in. 2006), z kolei u ludzi narażonych na działanie Hg stwierdzano osłabienie, brak zdolności koncentracji, letarg, depresję, drażliwość, ślepotę, śpiączkę i śmierć (Magos i Clarkson. 2006). Narażenie na V wpływa na pogorszenie zmysłu smaku, utratę pamięci oraz wzrost zachorowalności na chorobę Parkinsona (Ngwa i in. 2014). Inną toksycznością wynikającą z narażenia na pyły zawierające w swym składzie ciężkie pierwiastki śladowe jest powodowanie dysfunkcji układu immunologicznego, wśród metali, które niszczą układ limfatyczny wyróżnia się V, Cd, Hg, Fe, Pb, Mn, Cr, Ci i As (Fortoul i in. 2014). Działanie metali na organizm jest bardzo zróżnicowane, zależy od długości ekspozycji, charakterystyki chemicznej inhalowanego związku, drogi inhalacji i właściwości osobniczych danego organizmu. W zależności od powyższego mogą powodować nowotwory, uszkodzenia układu oddechowego i sercowo-naczyniowego, neurotoksyczność, zaburzenia zdrowia psychicznego, modyfikować metabolizm, uszkadzać układ immunologiczny, trzustkę i nerki, wpływać na rozrodczość oraz wykazywać działanie teratogenne i mutagenne (Fortoul i in. 2014).

3.6.2. Oddziaływanie pyłów zawieszonych na klimat, środowisko i ekosystemy

Obecne inicjatywy regulacyjne i badawcze dotyczące pyłu zawieszonego w pierwszej kolejności skupiają się na wpływie pyłów na zdrowie ludzi, w dalszej kolejności na oddziaływaniu na widoczność a dopiero na końcu na oddziaływaniu pyłów na ekosystemy i środowisko naturalne. Podczas gdy długoterminowe narażenie na pyły zawieszane w

perspektywie może się okazać jednym z głównych sprawców zmniejszania różnorodności biologicznej oraz zaniku ekosystemów bogatych w towary i usługi (Westman 1977).

Zanieczyszczenie powietrza prowadzi do degradacji środowiska przyrodniczego oraz ma wpływ na naturalne ekosystemy i na różnorodność biologiczną (WHO 2013, Fowler i in. 2009). Pierwiastki śladowe i związki organiczne wykazują zdolność do bioakumulacji w tkankach zwierząt i roślin, niektóre z nich mają również zdolność biomagnifikacji, co oznacza, że ich stężenie w organizmie rośnie wraz z kolejnymi poziomami w łańcuchu troficznym (EEA 2019). Pb i Cd wpływają na różnorodność biologiczną poprzez wpływ na zahamowanie wzrostu roślin oraz akumulacje w częściach roślin, z kolei Hg gromadzi się w tkankach ryb, pośrednio wpływając na zdrowie ludzi, którzy je spożywają (EEA, 2019).

Dobrze udokumentowany jest wpływ aerozolu atmosferycznego na widzialność. Pyły zawieszone o średnicy $<2,5 \mu\text{m}$ zaburzają widoczność poprzez wchłanianie i rozpraszanie promieni światła widzialnego (Kim i in. 2006, Huang i in., 2009; Pui i in., 2014). Tao i in. (2009) zbadali korelacje pomiędzy widocznością a składem chemicznym pyłu $\text{PM}_{2,5}$ w Chinach. Okazało się, że za ograniczenie widoczności oraz za rozpraszanie promieni słonecznych odpowiedzialne były siarczany wchodzące w skład pyłu. Średni udział procentowy w ograniczaniu widoczności wynosił odpowiednio 40% dla siarczanu, 16 % dla azotanu, 22 % dla substancji organicznych i 22 % dla węgla elementarnego (Tao i in. 2009).

Wysokie stężenia pyłów zawieszonych, nie tylko wpływają na obniżenie widzialności, ale także zaburzają równowagę radiacyjną na Ziemi. Raporty IPCC podkreślają znaczenie aerozoli atmosferycznych w tworzeniu zmian klimatu (Denman et al. 2007, Boucher i in. 2013). Aerozole atmosferyczne wpływają na klimat poprzez rozpraszanie i pochłanianie promieni słonecznych, ponadto cząstki aerozolu wpływają na właściwości chmur oraz na równowagę radiacyjną (Denman i in. 2007, Forster i in. 2007). W przypadku reakcji aerozol-chmura dochodzi do zmian w wielkości kropel deszczu, do zmian rodzaju opadu atmosferycznego a nawet do tworzenia opadu lodu (Stevens i Feingold 2009).

Niektóre aerozole pochłaniają promieniowanie słoneczne i przyczyniają się do procesu globalnego ocieplenia. Jednocześnie prowadzą do zmniejszenia strumienia promieniowania słonecznego dochodzącego do powierzchni Ziemi. Aerozole pochłaniające promienie słoneczne to przede wszystkim pył pustylny, sadza i czarny węgiel BC (*ang. Black carbon*) (Bergstrom i in. 2007). Wchodzące w skład BC cząsteczki EC charakteryzują się wysoką absorpcją w zakresie światła widzialnego, osiągającą $>5 \text{ m}^2/\text{g}$ przy długości fali 550 nm. Poza tym BC, pochodzący głównie ze źródeł antropogenicznych, ma znaczący udział w procesie

wymuszania radiacyjnego polegającego na zmianie bilansu promieniowania w atmosferze. Transport na dalekie odległości, sprawia, że cząsteczki węgla wpływają na ocieplenie klimatu nawet w odległych, pozbawionych źródeł emisji krainach. Osadzanie cząsteczek BC na powierzchni lodowców sprawia, że tracą one swoje zdolności odbijania promieni słonecznych, tym samym przyczyniają się do zmniejszenia pokrywy śnieżnej i zasięgu lodowców (Flanner i in. 2009, Painter i in., 2007). Międzyrządowy Zespół do spraw Zmian Klimatu (IPCC, ang. Intergovernmental Panel on Climate Change) (2013) uznał, BC za drugi po CO₂, najważniejszy antropogeniczny związek mający wpływ na globalne ocieplenie klimatu.

Badania przeprowadzone w Europie przy użyciu modelu PM CAMx (*PM Comprehensive Air quality Model*) wykazały, że wzrost temperatury powietrza o 2,5 °K spowoduje wzrost stężeń pyłów o około 1% w stosunku do poziomu obecnego. W lecie obserwowano wzrost stężeń SOA wynikający z wzmożonych emisji biogenicznych lotnych związków organicznych, z kolei stężenia azotanu amonu są niższe w związku z wyższą lotnością w wysokich temperaturach. Zimą stwierdzano wzrost stężeń siarczanu (Megaritis i in. 2013). Dalszy wzrost emisji gazów cieplarnianych będzie potęgował zjawiska ekstremalnych upałów na obszarze całej Europy (Barnett et al. 2006, Meehl and Tebaldi 2004, Schär et al., 2004). Wzrost temperatury ma wpływ na cyrkulacje powietrza, wzmaga stagnację powietrza, która z kolei przyczynia się do wzrostu zanieczyszczenia powietrza, zwłaszcza pyłami zawieszonymi. Podwyższone stężenia aerozoli atmosferycznych są wynikiem głównie powyższych zaburzeń w cyrkulacji powietrza, jednakże wzrost temperatury może pośrednio przyczynić się do wzrostu emisji pyłów np. poprzez emisje biogenne czy częstsze występowanie pożarów uwalniające do atmosfery ogromne ilości pyłów. Ponadto Pausata i in. (2013) wykazali, że fazy oscylacji północnoatlantyckiej (NOA) były skorelowane z anomaliami pyłowi w sezonie zimowych, wnioskować można zatem, że zmiany w oscylacji północnoatlantyckiej wynikające z ocieplenia klimatu, pośrednio wpływać będą na stężenia aerozoli atmosferycznych.

Depozycja jest procesem, podczas którego cząstki aerozoli osadzone są na różnych powierzchniach. Zjawisko to prowadzi do obniżenia stężeń w powietrzu, ale jednocześnie, w zależności od podłoża na jakie trafi, może powodować dalsze szkody w środowisku. Ważną rolę w procesie oczyszczania powietrza pełnią rośliny, zwłaszcza te z liśćmi o dużej powierzchni. Szorstkie i powierzchniowo duże liście mają lepsze właściwości filtrujące niż te z powierzchniami gładkimi (Beckett i in. 2000). Jednakże osadzanie cząstek stałych na

powierzchniach roślin powodują różne odpowiedzi fitotoksyczne. Siarczany, azotany, metale i pierwiastki śladowe mogą osadzać się na powierzchni organów wegetatywnych roślin lub wnikać do wnętrza organizmów bezpośrednio przez aparaty szparkowe. Z kolei WWA są akumulowane w liściach poprzez depozycję pary suchej, podział równowagowy, osadzanie cząstek związanych z pyłem, w zależności od ich właściwości fizyko-chemicznych. Mogą również trafiać do wnętrza roślin z podłoża po uprzednim osadzeniu na powierzchni gleby.

Czynnikiem determinującym toksyczność pyłów względem roślin jest, podobnie jak w przypadku zdrowia ludzi, średnica ziaren. Badania potwierdzają dodatnią istotną statystycznie korelację pomiędzy stężeniem pyłów a specyficzną powierzchnią liści podczas gdy względna zawartość wody, zawartość chlorofilu a i b oraz karotenoidów korelują ujemnie (Chen i in. 2015). Prędkość osadzania pyłów na powierzchni roślin zależy od kilku czynników, między innymi od właściwości aerozolu, lokalizacji geograficznej roślinności oraz od charakteru materiału przyjmującego (Grantz i in. 2003 i Chen i in. 2015). Nie bez znaczenia pozostaje redukcja światła potrzebnego do przeprowadzenia procesu fotosyntezy oraz wzrost temperatury powierzchni liści w wyniku zmienionych właściwości optycznych wynikających z zapylenia powietrza. Osadzanie cząstek aerozoli atmosferycznych na powierzchni roślin następuje głównie poprzez depozycję.

Depozycja sucha przebiega w wyniku kombinacji działania siły grawitacyjnej, ruchów Browna. Osadzanie grawitacyjne związane jest z grubą frakcją pyłów o średnicy powyżej kilku μm . Depozycja sucha jest procesem powolnym jednakże jest to proces ciągły działający na wszystkie odsłonięte powierzchnie roślin (Hicks 1986). Depozycja mokra z kolei polega na usuwaniu cząstek pyłu z atmosfery w wyniku opadu atmosferycznego, znaczenie w tym przypadku mają opad grawitacyjny, ruchy Browna oraz koagulacja kropeł opadu. Depozycja mokra następuje w chmurze lub też podchmurnie. W pierwszym przypadku do usuwania aerozolu atmosferycznego dochodzi wewnątrz chmur gdzie aerozole atmosferyczne przechwytywane są w jądrach kondensacji a następnie wymywane z chmury wraz z opadem atmosferycznym, w drugim przypadku pyły opadają na powierzchnię wraz z opadem atmosferycznym, cząsteczki śniegu lub deszczu zderzają się z pyłami, następuje przechwytywanie aerozoli w wyniku ruchów Browna, impakcji oraz dyfuzji turbulencyjnej. Absorpcja pyłów w chmurach usuwa ponad 70% cząstek oraz ponad 99% ich masy, podczas gdy wymywanie podchmurowe, przy słabych opadach o natężeniu poniżej 0,1 mm/h, może usunąć 50-80% cząstek w ciągu 4 godzin, zarówno w odniesieniu do ich liczby, jak i masy (Amodio i in., 2014). Depozycja przez mgłę i kropelki chmurowe występuje jedynie w

określonych warunkach, przede wszystkim na terenach górskich w obszarach występowania zachmurzenia orograficznego, a także w obszarach nadmorskich. Jednak w sytuacji jej występowania stanowi ona główną drogę depozycji zanieczyszczeń pyłowych (Fowler i in. 2009).

Negatywny wpływ pyłów zawieszonych na roślinność został udowodniony, powszechnie znane reakcje roślin na zapylenie to zatykanie aparatów szparkowych, zmniejszenie wydajności fotosyntezy, opadanie liści i śmierć rośliny (Garg i in. 2000). Osadzanie pyłów na powierzchni roślin prowadzi do zmian fizykochemicznych zachodzących w nadziemnych częściach roślin (Grantz i in. 2003). Zapychanie aparatów szparkowych obniża transpirację roślin i tym samym utrudnia proces schładzania (Sharifi i in. 1997). Chlorozy liści są efektem zaburzenia biosyntezy chlorofilu w wyniku działania pyłów zawieszonych (Seyyednejad i in., 2011). Chen i in. (2015) udowodnili wpływ pyłów na obniżenie względnej zawartości wody, chlorofilu całkowitego oraz na pH u miłorzębu dwuklapowego oraz wończy pachnącej. Prosty i in. 2005 udowodnili, że pył pochodzący z emisji komunikacyjnej wpływa na obniżenie produkcji pigmentów u figowca pogodowego i fikusa bengalskiego. Inne odpowiedzi roślin na działanie pyłów to między innymi degradacja chlorofilu, redukcja względnej zawartości wody w tkankach, redukcja zawartości cukrów, lipidów i skrobi, zahamowanie kiełkowania i wzrostu, akumulacja metali ciężkich w tkankach, wpływ na temperaturę liści, proces fotosyntezy i transpiracji (Kapoor i in. 2013, Chaturvedi i in. 2013). W Kalifornii przeprowadzono badania nad wpływem pyłu z zakładów cementowych na krzewy i użytki zielone. Stwierdzono, że w wyniku działania pyłów, w rejonie zakładów cementowych, wyginęło kilka gatunków roślin m.in. *Artemisia*, *Salvia* i *Encelia* (Parish 1910). Osadzanie pyłów na powierzchni roślin może wywoływać zmiany chemiczne w roślinie. Zależy to od składu chemicznego pyłów a nie od ich masy (Farmer, 1993). Niektóre cząstki pyłów o lekko alkalicznym pH mogą uszkodzić powierzchnię rośliny z powodu obecności wapieni (Brandt i Rhoades, 1972).

Jak wynika z powyższych przykładów, aerozole atmosferyczne mogą oddziaływać na rośliny bezpośrednio poprzez osadzanie na ich powierzchniach wegetatywnych lub pośrednio poprzez zmianę składu chemicznego podłoża oraz przez zmianę natężenia promieniowania słonecznego. Niezwykle istotne jest oddziaływanie przez zmianę składu podłoża, gdyż zaburza ona cykl odżywiania i hamuje pobieranie składników odżywczych z gleby.

Niewiele jest badań nad wpływem pyłów zawieszonych na populacje i ekosystemy jako całości. Większość z tych, które zostały przeprowadzone, skupia się na oddziaływaniu pyłu

na terenach przemysłowych. Jednakże udowodniono, że zapylenie powietrza wpływa na plonowanie, kwitnienie i wzrost roślin (Saunders i Godzik, 1986). Pyły negatywnie wpływają na ekosystemy leśne na wszystkich poziomach wegetacji i aktywności. Na etapie rozmnażania drzew leśnych zmieniają ich skład gatunkowy eliminując gatunki wrażliwe na zapylenie powietrza, na etapie wzrostu prowadzą do jego zahamowania, a tym samym do mniejszego przyrostu biomasy, poprzez zmiany w natężeniu promieniowania wpływają na metabolizm poszczególnych gatunków, zmniejszają efektywność fotosyntezy oraz zwiększają procesy oddychania. Powyższe prowadzi do zatracenia zdolności oczyszczania powietrza przez ekosystemy leśne. Pyły zaburzają działanie ekosystemów leśnych również poprzez wpływ na mikroorganizmy zamieszkujące poszczególne formacje leśne, to z kolei może prowadzić od całkowitego wyginięcia poszczególnych gatunków mikroorganizmów lub wprost przeciwnie przyczynić się do plag stwarzających zagrożenie dla ekosystemu leśnego, zaburzenia w łańcuchach troficznych ekosystemów leśnych prowadzą do występowania epidemii (Smith i in, 1974).

3.7. Metody identyfikacji pyłów zawieszonych

Przyczyny podwyższonych stężeń pyłów zawieszonych w powietrzu w pierwszej kolejności powinno się szukać w źródle emisji. Identyfikacja źródeł pyłów zawieszonych, na obszarach z podwyższonymi stężeniami pyłów, ma ogromne znaczenie w przypadku opracowywania i podejmowania działań zaradczych. Dyrektywy Komisji Europejskiej i Rady 2008/50/WE oraz 2004/107/WE nakładają szereg obowiązków w stosunku do krajów członkowskich, dla których identyfikacja źródeł pyłów wydaje się zadaniem kluczowym. Ponadto Dyrektywa 2008/50/WE wprowadza ważny zapis, zgodnie, z którym, w przypadku wystąpienia przekroczeń poziomu dopuszczalnego pyłu PM_{10} , zezwala się krajom członkowskim na odliczanie udziału pyłu pochodzącego ze źródeł naturalnych oraz wtórnego unoszenia cząstek pyłu będącego wynikiem solenia i/lub piaskowania dróg w okresie zimowym. Jednocześnie nakłada obowiązek określania udziału powyższych źródeł w stężeniach pyłu ogółem. Tylko dokładne poznanie źródeł emisji pyłów, ich zmienności, siły i zasięgu oddziaływania pozwoli wprowadzić efektywne strategie mające na celu obniżenie stężeń zanieczyszczeń w powietrzu i tym samym zminimalizować ich negatywne oddziaływanie.

W dziedzinie nauk o atmosferze identyfikacja źródeł zanieczyszczeń (*ang. source apportionment, SA*) ma na celu rekonstrukcję wpływu emisji z poszczególnych źródeł zanieczyszczeń (np. pyłu zawieszonego) na podstawie stężeń zmierzonych w miejscu receptora (Bellis i in. 2013, Viana i in. 2008, Bruinen de Bruin 2006, Hopke i Song 1997, Watson i in. 2002, Juda-Rezler i in. 2020, Rogla-Kozłowska i in. 2016, Majewski i Rogula-Kozłowska 2015, Sówka 2019). Obecnie istnieją trzy główne typy metod do identyfikacji źródeł, są to:

- Metody oparte na analizie danych monitoringowych. W metodach tych do identyfikacji źródeł stosowane są podstawowe analizy danych numerycznych tj.: korelacje stężeń zanieczyszczeń z kierunkiem wiatru, które wskazują na lokalizacje źródeł emisji (Henry i in. 1997); korelacje stężeń zanieczyszczeń gazowych ze składnikami pyłów, które wskazują na źródła emisji na podstawie skojarzonych danych; porównanie stężeń zanieczyszczeń ze stacji tła regionalnego ze stężeniami zmierzonymi na stanowiskach miejskich i komunikacyjnych w celu zidentyfikowania wkładu tła regionalnego, miejskiego i komunikacyjnego w stężeniu ogółem (Lenschow i in., 2001) oraz identyfikacja udziału naturalnej emisji pyłu w stężeniach PM poprzez odejmowanie stężeń PM w regionalnych miejscach tła od tych zmierzonych na stacjach tła miejskiego dla określonych dni (Escudero i in., 2007). Główną zaletą powyższych metod jest prostota ich stosowania a co za tym idzie niewielki wpływ błędów związanych z przetwarzaniem danych.
- Metody oparte na modelach dyspersji zanieczyszczeń i/lub inwentaryzacji emisji. Celem jest symulacja procesów zachodzących w atmosferze, od emisji poprzez przemiany fizyczne i chemiczne, transport i depozycje aerozoli atmosferycznych (Eldering i Cass 1996, Visser i in. 2001). Wadą powyższych metod jest konieczność posiadania szczegółowej inwentaryzacji emisji, która nie zawsze jest dostępna lub też zinwentaryzowane dane są mało szczegółowe. Ważnym elementem są emisje ze źródeł naturalnych, które w tych metodach również powinny być uwzględnione. Zaletą powyższych metod jest to, że można je wykorzystywać w przypadku rozpatrywania wpływu emisji antropogenicznej na stężenia pyłów w atmosferze (Viana i in. 2008).
- Metody oparte na statystycznej analizie danych dotyczących składu pyłu w miejscu receptora (modele receptorowe). Kluczowym założeniem powyższych metod jest to, że masa i rodzaj zanieczyszczenia są niezmiennie oraz to że na podstawie bilansu masowego pyłu można zidentyfikować źródło jego emisji do atmosfery (Hopke i in, 2006).

Powszechnie wykorzystuje się wiele różnych modeli receptorowych, np.: analizy wielowymiarowe (PMF, PCA), regresje wieloraką, chemiczny bilans masy. Podstawową różnicą w stosowaniu modeli receptorowych jest poziom wiedzy na temat źródła zanieczyszczenia przed zastosowaniem modelu receptorowego, skrajnymi przykładami w tym przypadku są analizy wymiarowe dla których wymagana wiedza na temat źródeł zanieczyszczeń jest niska oraz Chemiczny Bilans Masy (CMB), który wymaga kompletnej wiedzy na temat źródeł zanieczyszczeń (Viana i in 2008, Schauer i in. 2006).

Jak wyjaśniono wyżej, modele rozprzestrzeniania się zanieczyszczeń powietrza (podejście *top-down*) za punkt wyjścia przyjmują emisję zanieczyszczeń, śledząc ich drogę od emitora do receptora. Współczesne modele dyspersji zanieczyszczeń mają skomplikowaną budowę, zasilane są ogromem danych gromadzonym w bazach danych, dlatego też do przeprowadzenia symulacji konieczne są duże moce obliczeniowe. W celu przeprowadzenia modelowania dyspersji zanieczyszczeń konieczne jest zasilenie modelu parametrami meteorologicznymi, danymi na temat topografii i użytkowania terenu oraz najważniejszymi, z punktu widzenia lokalnych przemian, danymi z inwentaryzacji źródeł emisji. W warunkach obliczeniowych model rozważa różne scenariusze przemian zanieczyszczeń. Zazwyczaj dane wejściowe obarczone są błędem. Modele wykorzystują matematyczne przedstawienie opisu fizyki i chemii atmosfery, które są opisem uproszczonym, w związku z powyższym model obciążony będzie błędem wynikającym z zastosowanych założeń upraszczających. Odrębnym problemem wydaje się zbudowanie bazy emisyjnej zawierającej szczegółowe dane na temat emisji z poszczególnych źródeł. Inwentaryzacja źródeł powinna obejmować charakterystykę ich parametrów, lokalizację (współrzędne geograficzne), wielkość oraz zmienność czasową emisji. Jest to zadanie niezwykle trudne i wymagające systematyczności oraz skrupulatności w uzupełnianiu danych. Źródła zmieniają swoją lokalizację, wielkość emisji, kończą działalność lub też pojawiają się nowe dotychczas niezainwentaryzowane punkty.

Zastosowanie modelowania matematycznego jest procesem niezwykle skomplikowanym i czasochłonnym. Wymaga wielu danych wejściowych, z których najistotniejsze wydaje się stworzenie wiarygodnej i kompletnej bazy emisyjnej dla konkretnego obszaru – im szczegółowsza inwentaryzacja tym uzyskiwane wyniki modelowania są bardziej wiarygodne. Z kolei podejście *bottom up* przyjmuje, że oszacowane stężenia pyłu są podstawą do określenia w nich udziału pojedynczego źródła lub też grupy źródeł emisji. Typ stosowanego modelu receptorowego zależy od poziomu wiedzy na temat źródeł zanieczyszczeń. Chemiczny bilans masy zakłada znajomość profili emisji dla

wszystkich źródeł. W przypadku stwierdzenia, że przemiany zachodzące w zanieczyszczeniu w czasie od emisji do receptora są znikome, to zastosowanie modelu *CMB* wydaje się idealnym rozwiązaniem w celu identyfikacji źródła. Jednakże, należy pamiętać, że takie wymagania w prawie wszystkich przypadkach nie są spełnione, dlatego też stosowanie chemicznego modelu masy może być problematyczne. Ograniczeniem w stosowaniu *CMB* jest określanie wtórnych aerozoli jako pojedynczych związków chemicznych w receptorze, podczas gdy w czasie emisji dochodzi do wielu przemian chemicznych między nimi (Viana i in. 2008). Z kolei analizy wielowymiarowe (np. Dodatnia faktoryzacja macierzy *PMF*, Analiza składowych głównych *PCA*) skupiają się na wskazaniu źródeł emisji na podstawie obserwacji zmiennych w receptorze. W związku z tym, że oprogramowanie do wykonywania tego typu analiz jest powszechnie dostępne modele te wykorzystywane są przez badaczy bardzo często. Niemniej jednak, mimo wielu zalet pojawia się problem z interpretacją wyników. Często uzyskane z analizy źródła/grupy źródeł mogą w rzeczywistości stanowić mieszaninę różnych źródeł emisji, w przeciwieństwie do wyraźnie niezależnych profili źródłowych (*CMB*). Przemiany zanieczyszczeń w czasie są ograniczeniem do wykorzystanie tego typu modeli (Bruinen de Bruin i in. 2006, Viana i in. 2008). Ponadto, stosowanych jest wiele pośrednich metod SA, które wymagają tylko częściowej wiedzy na temat źródeł emisji lub ich profili. Modele konfirmacyjnej analizy czynnikowej, Bayesowskie oraz błędów pomiarowych oparte są o znane i/lub hipotetyczne udziały poszczególnych źródeł emisji w stężeniach zanieczyszczeń w receptorze oraz o niepełną znajomość ich profilu emisji (Schauer i in. 2006).

W pracy skupiono się na modelowaniu receptorowym, które jest alternatywą do modeli dyspersji. Przede wszystkim nie wymagają one potężnych mocy obliczeniowych, są niezależne od warunków meteorologicznych oraz danych dotyczących inwentaryzacji emisji. Podstawą obliczeń są pomiary stężeń zanieczyszczeń powietrza, powszechnie uznawane za najlepsze – obarczone najmniejszym błędem – oszacowanie rzeczywistego stanu atmosfery. Udział poszczególnych źródeł emisji określany jest przy wykorzystaniu wielowymiarowej analizy statystycznej. Podstawowym założeniem modelowania receptorowego jest stałość stężeń masowych od emitora do receptora oraz możliwość identyfikacji źródła/grupy źródeł na podstawie bilansu masowego (Viana i in. 2008, Belis i in. 2013).

Modele receptorowe zazwyczaj redukują liczbę zmiennych poprzez łączenie w jeden czynnik skorelowanych między sobą zmiennych. Generalnie założenia modeli receptorowych można wyrazić za pomocą równania (Hopke i in. 2003 i 2006):

$$x_{ij} = \sum_{k=1}^p g_{ik} f_{kj} + e_{ij}$$

gdzie:

x_{ij} – stężenie zanieczyszczenia j w próbce i

g_{ik} – udział źródła emisji k w próbce i

f_{kj} – stężenie zanieczyszczenia j w źródle emisji k

e_{ij} – część niewyjaśniona przez model.

Procedury modelowania receptorowego zazwyczaj wymagają włączenia funkcji błędu (e_{ij}) w ramach podstawowego wyrażenia modelowego. Celem jest identyfikacja błędu minimalnego w ramach modelowanego zestawu danych (Bruinen de Bruin i in., 2006).

Podstawowe założenia dla modelowania receptorowego to (Belis i in. 2013, Coulter 2004):

- skład wyemitowanych zanieczyszczeń nie zmienia się w czasie lub zmienia się w sposób odtwarzalny,
- między składnikami zanieczyszczenia nie zachodzą reakcje chemiczne (na drodze źródło-receptor),
- liczba wyodrębnionych źródeł lub kategorii źródeł jest mniejsza lub równa liczbie wszystkich składników zanieczyszczenia,
- wszystkie źródła i ich profile emisyjne, mogące wpływać na stężenie zanieczyszczeń w receptorze, zostały zidentyfikowane,
- profile emisji poszczególnych źródeł są od siebie liniowo niezależne,
- dane pomiarowe są reprezentatywne dla konkretnego obszaru,
- do pomiaru stężeń zanieczyszczeń stosowane są równoważne metody analityczne (dla źródła emisji i dla receptora).

Modele receptorowe, pomimo przyjętych uproszczeń, są powszechnie wykorzystywane na całym świecie w celu identyfikacji źródeł emisji. Danymi wejściowymi są zazwyczaj składniki chemiczne pyłów zawieszonych takie jak: jony, pierwiastki śladowe, OC, EC czy markery organiczne.

3.8. Przegląd modeli receptorowych

Według Gulia i in. (2015) pierwsze badania nad identyfikacją źródeł emisji pochodzą z lat 60-tych, kiedy to Blifford i Meeker (1967) zastosowali analizę czynnikową w celu identyfikacji źródeł emisji w próbkach pyłu pochodzącego z okresu 1957-1961. Od tego czasu, w celu wsparcia zarządzania jakością powietrza, na całym świecie przeprowadzono wiele badań wykorzystujących modele receptorowe jako metodę identyfikacji źródeł. Chang-Chuan Chan i in. (1996) wykorzystując metodę próbkowania Monte Carlo łańcuchami Markova (ang. *Markov Chain Monte Carlo, MCMC*) ustalili, że emisja LZO, CO, NO_x oraz WWA ogółem związana jest ze źródłami mobilnymi. Według nich emisja z samochodów osobowych jest głównym źródłem LZO i NO_x podczas gdy emisja CO i WWA związana jest z motocyklami. Zasugerowali oni również, że modelowanie receptorowe jest skutecznym narzędziem SA i może być z powodzeniem wykorzystywane w systemach zarządzania jakością powietrza. Również w 1996 roku, Schauer i in. (1996) przeprowadzili badania w Los Angeles (USA), w których do identyfikacji źródeł emisji wykorzystali model *CMB*. Odkryli wówczas, że największa emisja pierwotnych ultradrobnych cząstek pyłu pochodzi ze spalania oleju napędowego w wysokoprężnych silnikach Diesla, ścierania nawierzchni utwardzonych dróg oraz ze spalania benzyny w pojazdach silnikowych. Z kolei 2011 roku badacze z Corpus Christi w Teksasie (USA) (Karnae i John, 2011) zastosowali PMF do identyfikacji źródeł pyłu PM_{2,5}. Wykazali, że 60% masy pyłu ma pochodzenie antropogeniczne, wskazując jednocześnie że zastosowana metoda może być wykorzystana do lepszego zrozumienia wpływu regionalnych i lokalnych źródeł emisji na kształtowanie jakości powietrza, tym samym przyczyni się do wdrożenia skutecznej strategii kontroli emisji. Badania przeprowadzone w Aliaga (Turcja) wykazały, że huty żelaza są głównym źródłem emisji wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych WWA i polichlorowanych bifenyli PCB, jako metodę SA zastosowano *PMF* (Aydin i in. 2014). Niespełna 3 lata później, Li i in. (2017), również stosując *PMF*, oszacowali udział poszczególnych źródeł emisji w kształtowaniu składu pyłu PM_{2,5}. Wskazali, między innymi, że udział pierwiastków śladowych w PM_{2,5} podlega znaczącym zmiennościom czasowym i przestrzennym, co z kolei dostarcza cennych informacji o profilach poszczególnych źródeł. Autorzy sugerowali stosowanie *PMF* jako skutecznego narzędzia wspomagającego lokalne zarządzanie jakością powietrza. W tym kontekście, zauważyć należy, że w ciągu ostatnich 50 lat, nastąpiła ewolucja w wykorzystaniu modelowania receptorowego jako narzędzia wspomagającego systemy zarządzania jakością powietrza. W 2013 r. w ramach projektu APPRAISAL (Air

Pollution Policies for Assessment of Integrated Strategies At regional and Local scales), finansowanego w ramach 7. Programu Ramowego UE, przeprowadzono analizę metod identyfikacji źródeł emisji pyłów w ramach opracowanych programów ochrony powietrza. W 31% programów wykorzystywano techniki modelowania receptorowego, natomiast w blisko 70% – modelowanie dyspersji (Belis i in., 2013). Zgodnie z analizą, przeprowadzoną w 2006 roku, przez grupę FAIRMODE (ang. *Forum for air quality modelling in Europe*), na terenie EU, modele receptorowe wykorzystuje się głównie w celu identyfikacji źródeł pyłów na obszarach miast, są też często wykorzystywane do identyfikacji źródeł emisji pyłu w ramach rocznych ocen jakości powietrza – 60% spośród wszystkich krajów członkowskich EU (Fragkou i in. 2012).

Modele receptorowe, często wykorzystywane są do identyfikacji źródeł emisji pyłów (Lee i in. 2008, Thruton i in. 2011, Cheng i in. 2015). Mogą identyfikować udziały poszczególnych źródeł za pomocą właściwości fizycznych i składu chemicznego zanieczyszczenia. Stanowią one swoisty „odcisk palca” i na tej podstawie łączą zanieczyszczenie z charakterystycznym źródłem emisji (Guo i in. 2009, Norris i in. 2014). Modele receptorowe mają swoje ograniczenia, np. w przypadku stosowania metody PMF, użytkownik musi posiadać fachową wiedzę na temat indykatorów poszczególnych źródeł gdyż brak doświadczenia i fachowej wiedzy często prowadzi do błędów w interpretacji wyników (Paatero i Tapper 1994, Norris i in. 2014), poza tym część modeli receptorowych charakteryzuje się dużą wrażliwością na współliniowość, generuje to pogorszenie współczynnika korelacji Pearsona (Habre i in. 2011, Tian i in. 2013, Shi i in. 2014). Niemniej jednak, efekt kolinearności można zniwelować za pomocą różnych technik takich jak np. stosowanie modeli hybrydowych, które łączą w sobie różne modele receptorów (Wittig i Allen 2008, Shi i in. 2011, 2014, Blanchard i in. 2012) lub też zastosowanie specyficznych markerów w celu ułatwienia interpretacji wyników (Choi i in. 2015, Wang i in. 2015, Vossler i in. 2016, Galvão i in. 2019). Pomimo występujących ograniczeń, modele te stanowią ważne narzędzie SA, wykorzystywane przez wielu naukowców na całym świecie (Watson i in., 2002, Hopke 2003, Thurston i Spengler 1985, Garcia i in. 2006, Paatero i Tapper 1994, Henry 1997, 2002, Viana i in., 2008 Yatkin i Bayram 2008, Mansha i in. 2012, Belis i in. 2013, Pant i Harrison 2012, 2013).

Liczba istniejących narzędzi modelowania receptorowego jest stosunkowo duża – od prostych technik, opartych na podstawowych obliczeniach matematycznych i założeniach fizycznych, do rozbudowanych modeli wymagających dodatkowego przetwarzania danych

wejściowych i wyjściowych. Wśród najczęściej stosowanych modeli receptorowych można wyróżnić:

- podejście Lenschow'a (Lenschow i in., 2001);
- analizę współczynników wzbogacenia pierwiastków śladowych w pyle, EF (ang. *Enrichment Factor*);
- analizę czynnikową (ang. *Factor Analysis*);
- analizę składowych głównych PCA (ang. *Principal Component Analysis*);
- dodatnią faktoryzację macierzy PMF (ang. *Positive Matrix Factorization*);
- modele bilansu masy chemicznej CMB (ang. *Chemical Mass Balance*);
- modele hybrydowe.

Poniżej przedstawiono krótką charakterystykę najczęściej wykorzystywanych modeli receptorowych.

3.8.1. Metody eksploracyjne

Podejście Lenschow'a

Metoda ta została opracowana przez Lenschow'a i współpracowników (2001) w celu określenia udziału, w całkowitym stężeniu pyłu PM₁₀, zanieczyszczeń pochodzących z transportu. W tym celu naukowcy przyjęli kilka założeń, które sprowadzały się do stwierdzenia, że stężenie pyłu zmierzone na stacji typu komunikacyjnego są sumą stężeń pyłów i ich składników rejestrowanych na stacji tła miejskiego, tła regionalnego oraz stacji komunikacyjnej. Szczegółowe założenia przyjmują, że stacje typu komunikacyjnego są reprezentatywne dla najbliższego otoczenia stacji, stacje tła miejskiego określają tło zanieczyszczeń w mieście z kolei stacje tła regionalnego odzwierciedlają tło regionalne z niewielkim wpływem zanieczyszczeń z miast. Ponadto Lenschow i in. przyjęli, że różnice w stężeniach i składzie pyłu PM₁₀ na stacji typu komunikacyjnego i tła miejskiego wynikają z wpływu ruchu drogowego, różnica w stężeniach pomiędzy stacjami tła regionalnego i stacjami tła miejskiego wynika z wpływu miasta na jakość powietrza, z kolei stężenia zanieczyszczeń na stacji tła regionalnego reprezentują transport spoza danego regionu. Udziały poszczególnych typów źródeł emisji są wyznaczone na podstawie różnic stężeń zmierzonych jednocześnie na wszystkich stacjach pomiarowych.

Podejście Lenschow'a jest niewątpliwie prostą metodą identyfikacji źródeł pyłów, niewymagającą skomplikowanych obliczeń. Niemniej jednak aby wykonać analizę należy

przeprowadzić pomiary pyłu na trzech typach stacji w tym samym czasie. Nie zawsze jest to możliwe, gdyż każdy kraj nastawiony jest na inny typ pomiarów, część dysponuje dużym zasobem stacji komunikacyjnych (np. Norwegia), część posiada na swym terenie większość stacji tłowych. Polska jest krajem, w którym póki co, stacji komunikacyjnych jest niewiele.

Podejście Lenschow'a było pierwotnie zastosowane do identyfikacji źródeł emisji w Berlinie (Lenschow i in. 2001). Później było także wykorzystywane między innymi w Szwecji, Wielkiej Brytanii, Austrii, Szwajcarii, Holandii i Hiszpanii (Querol i in. 2004), a także w Amsterdamie i Barcelonie (Querol i in. 2008), Nadrenii Północnej – Westfalii (Beuck i in. 2011) oraz w Paryżu (AIRPARIF, 2012). Metoda ta została również zastosowana przez WHO do określenia udziału poszczególnych typów źródeł emisji w Wiedniu (WHO 2006). W 2011 roku, Juda-Rezler i in. (2011) wykorzystali podejście Lenschow'a w celu identyfikacji źródeł emisji pyłów w 4 polskich miastach: Szczecinie, Warszawie, Krakowie i Zabrzu.

Współczynnik wzbogacenia EF

Koncepcja analizy współczynnika wzbogacenia (ang. Enrichment Factor, EF) została opracowana w latach 70-tych XX wieku (Dams and DeJonge, 1976, Lawson i Winchester, 1979). Uznano wówczas, że jest to dobra metoda SA stosowana w odniesieniu do pyłu jednakże badacz musi posiadać wiedzę na temat profili źródeł, które będą sugerowały źródła emisji.

EF obliczany jest na podstawie zawartości badanego pierwiastka śladowego i pierwiastka referencyjnego w pyłe i w skorupie ziemskiej (Barbieri 2016):

$$EF = \frac{x_{PM}/r_{PM}}{x_{ref}/r_{ref}}$$

gdzie:

x_{PM} – stężenie badanego pierwiastka śladowego w próbce pyłu [$\mu\text{g}/\text{m}^3$],

r_{PM} – stężenie pierwiastka referencyjnego w próbce pyłu [$\mu\text{g}/\text{m}^3$],

x_{ref} – stężenie badanego pierwiastka w skorupie ziemskiej [$\mu\text{g}/\text{m}^3$],

r_{ref} – stężenie pierwiastka referencyjnego w skorupie ziemskiej [$\mu\text{g}/\text{m}^3$],

Jako pierwiastek referencyjny zazwyczaj wykorzystuje się Al, Fe, rzadziej Sc, które rzadko wzbogacają aerosol atmosferyczny ze źródeł antropogenicznych. Proporcjonalny

udział badanych analitów w stosunku do pierwiastka wzorcowego w skorupie ziemskiej i w pyłe może wskazywać na glebę jako źródło pochodzenia tych analitów. Dla pierwiastków, które nie są emitowane przez poszczególne źródła wartość EF jest bliska 1 natomiast dużo wyższe wartości współczynnika świadczą o antropogenicznym pochodzeniu pierwiastka.

Analiza współczynnika wzbogacenia jest prostą metodą i może być z powodzeniem wykorzystywana jako metoda identyfikacji źródeł emisji dla pyłów zawieszonych. Może mieć zastosowanie np. podczas identyfikacji pochodzenia metali ciężkich z komunikacji drogowej. Wartość EF będzie bliska jedności dla pierwiastków naturalnie występujących w podłożu z kolei będzie przybierała wyższą wartość dla pierwiastków „obcych” np. Cu. W przypadku, gdy znane są profile emisji poszczególnych źródeł w miejscu receptora, na podstawie wartości EF można wnioskować o ich wpływie na otaczające powietrze (np. poprzez indykatory przemysłu metalurgicznego: Zn, Fe i Mn) (Belis i in. 2013). Ponadto wyniki analizy współczynnika wzbogacenia można łączyć z innymi metodami analitycznymi np. regresją wieloraką (MLR), dwuwymiarowymi wykresami rozrzutu. Wykorzystanie wyników EF jako danych wejściowych do dalszych analiz zostało matematycznie scharakteryzowane przez Watsona i in. (2008).

Analiza EF jest metodą prostą i może być wykorzystywana jako samodzielna metoda SA lub może stanowić dane wejściowe lub uzupełniające dla innych metod analitycznych w przypadku gdy istnieje niewiele informacji na temat profili emisji i źródeł emisji. Niemniej jednak istnienie unikatowych markerów poszczególnych źródeł emisji jest bardzo rzadkie, dlatego też analizy EF należy interpretować z dużą ostrożnością (Belis i in. 2013).

Analiza EF jest powszechnie wykorzystywana na świecie do identyfikacji źródeł emisji pyłów zawieszonych. W ostatniej dekadzie, w celu identyfikacji potencjalnych źródeł emisji pyłów, analizę EF zastosowano m.in. w: Navi Mumbai, Indie (Kotchai i in. 2011), Dunkierce (Alleman i in. 2010), Barcelonie (Pey i in. 2010), Oporto w Portugalii (Oliveira i in., 2010), Belgradzie (Mijić i in. 2010), Palermo (Dongarrà i in. 2010), Delhi (Singh i in., 2011) i Pekinie (Schleicher i in. 2011, Li i in.2012), Belo Horizonte, Brazylii (Moura i in. 2011). W Polsce metoda ta została zastosowana w Warszawie (Juda-Rezler i in. 2020; Majewski i Rogula-Kozłowska 2016), Krakowie (Gruszecka-Kosowska 2019), Zabrzu (Rogula-Kozłowska i in. 2012), Raciborzu (Rogula-Kozłowska i Klejnowski 2013) i Katowicach (Rogula-Kozłowska i in. 2016).

3.8.2. Eksploracyjna analiza czynnikowa

Analiza składowych głównych PCA

W analizie składowych głównych (ang. *Principal component analysis*) równanie bilansu masy rozwiązywane jest poprzez analizę wektorów własnych macierzy (Stanisz 2007). PCA umożliwia identyfikację źródła poprzez konwersję wielu skorelowanych ze sobą zmiennych w grupy nieskorelowanych między sobą czynników. Analiza polega ona na wyznaczeniu składowych będących kombinacją liniową badanych zmiennych. Dokładna analiza składowych głównych umożliwia wskazanie tych zmiennych początkowych, które mają duży wpływ na wygląd poszczególnych składowych głównych czyli tych, które tworzą grupę jednorodną. Składowa główna (u której wariancja jest zmaksymalizowana) jest wówczas reprezentantem tej grupy. Kolejne składowe są wzajemnie nieskorelowane oraz są definiowane tak, aby zmaksymalizować zmienność, która nie została wyjaśniona przez poprzednią składową. Liczba składowych jest mniejsza lub równa liczbie zmiennych początkowych a każda składowa główna wyjaśnia pewną część zmienności zmiennych początkowych.

Wyodrębnianie składowych głównych jest równoznaczne z rotacją maksymalizującą wariancję (varimax) wyjściowej przestrzeni zmiennych. Celem rotacji jest maksymalizacja wariancji (zmienności) "nowej" zmiennej (czynnika) przy jednoczesnej minimalizacji wariancji wokół tej nowej zmiennej.

Kiedy mamy więcej niż dwie zmienne, możemy powiedzieć, że definiują one "przestrzeń", tak jak dwie zmienne definiują płaszczyznę. Zatem, jeśli mamy trzy zmienne, możemy wykreślić trójwymiarowy wykres rozrzutu, a także możemy do danych dopasować płaszczyznę. Przy więcej niż trzech zmiennych niemożliwe staje się zilustrowanie punktów na wykresie rozrzutu, jednak logika rotacji osi, w celu maksymalizacji wariancji nowego czynnika, pozostaje taka sama (Hill T. i Lewicki P. 2005).

W przypadku stosowania PCA jako metody do wyodrębniania poszczególnym źródeł pojawia się problem na etapie doboru odpowiedniej liczby nowych czynników. Kolejne wyodrębniane czynniki wyjaśniają coraz mniej zmienności. Decyzja o tym, kiedy przerwać wyodrębnianie czynników zależy zasadniczo od tego, czy pozostała tylko niewielka "losowa" zmienność. Ostateczną decyzję o wyborze liczby czynników podejmuje badacz, w swojej ocenie może oprzeć się na jednej z 3 wskazówek:

- procent wariancji wyjaśnionej przez składowe główne, zazwyczaj w dalszych analizach uwzględnia się te zmienne, które wyjaśniają 80-90% wariancji,
- kryterium Kaisera – zgodnie z nim w dalszej analizie uwzględnia się czynniki, których wartości własne są większe od 1 co w istocie oznacza, że jeżeli czynnik nie wyodrębnia przynajmniej tyle, ile jedna zmienna oryginalna – odrzuca się go,
- wykres osypiska – jest przedstawieniem graficznym przedstawionym przez Cattella w 1996 roku. Autor sugeruje, aby znaleźć na wykresie miejsce, od którego na prawo występuje łagodny spadek wartości własnych. Na prawo od tego punktu znajduje się „osypisko czynnikowe” czyli wartości, które nie mają większego znaczenia w analizie.

Kolejną trudnością, jaką napotyka badacz podczas stosowania analizy składowych głównych jest interpretacja uzyskanych wyników, czyli przypisanie konkretnych składowych głównych do potencjalnego źródła emisji pyłów. W przeciwieństwie do pozostałych metod analizy czynnikowej, PCA nie uwzględnia analizy niepewności danych wejściowych, co powoduje, że są one włączane do poszczególnych składowych. Ponadto, w rzeczywistości, wiele źródeł ma zbliżone profile emisji - występuje problem współliniowości źródeł. W rezultacie, kilka źródeł o zbliżonym profilu emisji może zostać przypisanych do tej samej składowej głównej lub wprost przeciwnie – jedno źródło może zostać przydzielone do kilku składowych głównych.

Dostępność oprogramowania służącego analizie PCA wpłynęła na wzrost popularności tej metody jako narzędzia identyfikacji źródeł. Około 24% badań dotyczących identyfikacji emisji pyłów w Europie opiera się na zastosowaniu PCA (Belis i in. 2013). Do dnia dzisiejszego wielu badaczy na całym świecie wykorzystuje Analizę składowych głównych jako metodę identyfikacji źródeł pyłu, badania zostały przeprowadzone między innymi w: Lizbonie (Almeida i in. 2005 i 2006), Barcelonie (Amato i in. 2010), Bari (południowe Włochy) (Bruno i in. 2010), Saragossie (Callen i in. 2009), Rzymie (Andriani i in. 2011), Navi Mumbai w Indiach (Kothai i in. 2011), Bolonii (Tositti i in. 2013), Nigerii (Adeniran i in. 2017), Delhi (Srishti i in. 2018), Iranie (Soleimani i in. 2018), Malezi (Abdullah i in. 2018). W Polsce identyfikację źródeł emisji pyłów z wykorzystaniem analizy PCA przeprowadzano dla stacji pozamiejskich w Diablej Górze (Juda-Rezler i in. 2011) i Brzezynie (Zwoździak i in. 2012), a także na stacjach tła miejskiego w Krakowie (Larsen i in., 2008), Wrocławiu (Sówka i in. 2012 i 2013), Zabrzju i Katowicach (Rogula-Kozłowska i in. 2013), Zabrzju (Rogula-Kozłowska i in. 2016) Krakowie, Zabrzju i Jeleniej-Górze (Reizer i Juda-

Rezler 2016), Raciborzu (Rogula-Kozłowska i in. 2016) oraz w Poznaniu i Wrocławiu (Sówka i in. 2019).

Analiza czynnikowa FA

Analiza czynnikowa jest narzędziem matematycznym, które można wykorzystać do badania różnych zbiorów danych (Reesei i Lochmüller, 1994). Stanowi zespół metod i procedur statystycznych pozwalających na badanie wzajemnych relacji między dużą liczbą zmiennych i wykrywanie ukrytych uwarunkowań, które wyjaśniają ich występowanie. Pozwala na sprowadzenie dużej liczby badanych zmiennych (skorelowanych) do znacznie mniejszej liczby wzajemnie niezależnych (nieskorelowanych) czynników. Wyodrębnione czynniki mają inną interpretację merytoryczną jednocześnie zachowując znaczną część informacji zawartych w zmiennych pierwotnych.

Przeprowadzenie analizy czynnikowej ma na celu przede wszystkim ustalenie czy zaobserwowane zmienne można wyjaśnić za pomocą mniejszej liczby zmiennych – tzw. czynników. Podobnie, jak w przypadku PCA, problemem w zastosowaniu analizy czynnikowej jest liczba wyodrębnionych czynników. Zasadniczo stosuje się te same kryteria, które wykorzystuje się podczas analizy PCA. Kolejną trudnością jest określenie kąta o jaki należy dokonać obrotu osi czynnikowej. Jest to ważny element analizy, gdyż rotacja czynników redukuje dwuznaczność interpretacji, jaka może wystąpić w rozwiązaniu bez rotacji. Dzięki obrotowi można łatwiej utożsamić każdy czynnik ze zmiennymi, z którymi jest mocno skorelowany. Podczas określania kąta obrotu należy dążyć do tzw. prostej struktury, która znacznie ułatwia interpretację wyników. Prostota takiej struktury ładunków czynnikowych polega na tym, że każda zmienna ma stosunkowo najprostszą zawartość czynnikową, tj. dominujący ładunek jakiegoś jednego czynnika i odwrotnie – miarą danego czynnika są tylko niektóre spośród analizowanych zmiennych. W praktyce rzadko można doprowadzić do struktury czynnikowej spełniającej kryteria struktury prostej, należy jednak dążyć do uzyskania wyniku najbardziej do niej zbliżonego. Do wykonania rotacji najczęściej stosuje się metodę VARIMAX lub QUARTIMAX (Czopek 2013). Kolejnym ograniczeniem stosowanie FA jest konieczność posiadania dużej liczby przypadków. Nie zaleca się przeprowadzania analizy jeżeli $n < 50$. W przypadku gdy struktura czynników nie jest jasna, zaleca się prowadzenie analizy uwzględniającej 100 i więcej przypadków. W analizie

czynnikowej dozwolone jest posiadanie większej liczby zmiennych niż przypadków (Darlington, 1997).

Uważa się, że FA jest skuteczniejszą metodą do wykrywania związków między zmiennymi niż PCA, jednakże zarówno FA jak i PCA dają zbliżone wyniki jeśli badacz dysponuje dużą liczbą zmiennych, a wartości ich wariancji są niskie. Badania z wykorzystaniem Analizy czynnikowej w celu identyfikacji źródeł pyłu zostały przeprowadzone m.in. w: New Jersey (Tsai i in. 2015), Mumbai w Indiach (Kumar i in. 2001), Tokio (Okamoto i in. 1990), Salonikach w Grecji (Voutsas i in. 2002), Izmirze w Turcji (Yatkin i Bayram 2007), Mediolanie (Marcazzan i in. 2001), Atenach, Birmingham, Bazylei (Ilacqua i in. 2007), Pekinie (Senlin i in. 2007).

Model UNMIX

Model UNMIX został opracowany przez naukowców Amerykańskiej Agencji Ochrony Środowiska EPA, których celem było naukowe wsparcie rozwoju oraz analizy danych środowiskowych. Może zostać wykorzystany w celu analizy szerokiego zakresu próbek środowiskowych np.: osadów ściekowych, mokrej depozycji, wód powierzchniowych czy powietrza zewnętrznego i wewnętrznego.

Model UNMIX, podobnie jak analiza PCA, rozwiązuje równanie bilansu masy, redukując liczbę zmiennych poprzez analizę wartości własnych. zakłada, że profile i udziały źródeł emisji są nieujemne. Obliczenia prowadzone są w pierwszej ćwiartce układu współrzędnych. Ponadto, model zakłada, że dane dotyczące składników pyłu są liniową kombinacją nieznannej liczby źródeł o nieznanym profilu, jednocześnie nie znany jest ich udział w poszczególnych próbkach. Przyjmuje się, że dla każdego zidentyfikowanego źródła przypisać można kilka próbek, w których udział tegoż źródła jest znikomy. W wyniku przeprowadzonej analizy uzyskuje się informację na temat szacunkowej liczby źródeł wraz z ich profilami udział źródeł w poszczególnych próbkach.

Dane wejściowe do modelu muszą być nieujemne, jednakże, wykazano, że same warunki nieujemności nie są wystarczające, aby dać unikalne rozwiązanie, dlatego też konieczne jest zastosowanie w analizie dodatkowych ograniczeń (Henry, 1987). W określonych przypadkach, już same dane stanowią wystarczające ograniczenie dla modelu, niemniej jednak nie zawsze pozwalają na uzyskanie rozwiązania (Henry, 1997). Jeżeli dane składają się z N obserwacji M zanieczyszczeń powietrza, wówczas dane mogą być

przedstawione w M wymiarowej przestrzeni danych, w której współrzędnymi punktów są zmierzone w receptorze stężenia zanieczyszczeń powietrza. Ponadto, jeśli istnieje N źródeł emisji, przestrzeń ta może być zmniejszona do $N-1$ – wymiarowej przestrzeni. Zakłada się również, że dla każdego źródła emisji istnieją punkty (wektory danych), w których udział tegoż źródła w stężeniach zanieczyszczeń jest znikomy (lub też nie występuje wcale) w porównaniu do innych źródeł. Są to tak zwane punkty krawędzi. Unmix znajduje punkty krawędzi i prowadzi przez nie hiperpłaszczyznę (jeśli $N = 3$, hiperpłaszczyzna jest linią), która nazywa się krawędzią. Jeżeli istnieje N źródeł emisji, wówczas przecięcie hiperpłaszczyzn $N-1$ definiuje punkt, w którym emisja tylko z jednego źródła wpływa na stężenie zanieczyszczeń w receptorze. Na tej podstawie możliwa jest identyfikacja profilu emisji tego źródła.

Niewątpliwą zaletą modelu UNMIX jest możliwość identyfikacji dużej liczby źródeł jednocześnie. Ponadto nie ma problemu z dostępnością do programu, jest to bowiem darmowy model rekomendowany przez US EPA do skutecznego zarządzania jakością powietrza. Mimo powyższych zalet, model ten nie zyskał popularności wśród naukowców na świecie, badania z wykorzystaniem UNMIX jako narzędzia SA zostały przeprowadzone w: wschodniej części Stanów Zjednoczonych (Engel-Cox i Weber 2007), Pekinie (Song i in. 2006), Phoenix (Charles i in. 2003), Delhi w Indiach (Jain i in. 2018), Dearborn w stanie Michigan (Pancras i in. 2013), Seattle w stanie Waszyngton (Kim i in. 2004), Pittsburgh'u (Pekney i in. 2007), Belgradzie (Mijić i in. 2010), Saragossie (Callén i in. 2013), 7 stacjach w Hong Kongu (Lau i in. 2012). W Polsce wykorzystano model UNMIX do identyfikacji źródeł pyłu PM10 i BaP w Krakowie (Larsen i in. 2008).

Dodatnia faktoryzacja macierzy PMF

Model PMF (Positive Matrix Factorization), podobnie jak UNMIX, jest darmowym oprogramowaniem opracowanym przez naukowców US EPA, służącym do analizy danych środowiskowych i wspierającym zarządzanie między innymi jakością powietrza. PMF redukuje dużą liczbę zmiennych do nowych czynników, które uznaje się za odpowiedniki typów źródeł emisji, określa również udziały poszczególnych źródeł w receptorze.

Jest to matematyczna metoda analizy danych, polegająca na dekompozycji macierzy danych pomiarowych na czynniki G (udziały) i F (profile) generowane przez analizę czynnikową, która wyjaśnia prawie całą wariancję macierzy X oraz macierz E stanowiącą

część wariancji niewyjaśnionej przez model. Model zakłada nieujemność elementów macierzy wynikowych. W modelu PMF rozwiązanie uzyskiwane jest ważoną metodą najmniejszych kwadratów – pomiary są ważone ich oszacowaną niepewnością (odchyleniem standardowym). PMF rozwiązuje równanie bilansu masy poprzez znalezienie minimum Q , będącego funkcją elementów macierzy G i F (Paatero, 1997):

$$Q = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m \left(\frac{e_{ij}}{s_{ij}} \right)^2$$

gdzie:

e_{ij} – niepewność modelu

s_{ij} – niepewność danych pomiarowych

Danymi wejściowymi modelu PMF EPA są stężenia składników pyłu wraz z ich niepewnościami oraz założona liczba źródeł (faktorów). Wynikiem analizy są profile źródłowe, tzw. „odciski palców” oraz udziały poszczególnych źródeł w stężeniu wraz z niepewnością. Oprogramowanie modelu PMF wykorzystuje graficzne interfejsy, które ułatwiają wprowadzanie danych, wizualizację oraz eksport uzyskanych wyników. Model jest bezpłatny i nie wymaga licencji ani innego oprogramowania. Obecnie udostępniana jest wersja EPA PMF 5.0, która w stosunku do wersji 3.0 została wzbogacona o dwie dodatkowe metody szacowania błędów stosowane podczas wyznaczania źródeł i ich profili. Dodatkowo wprowadzono wiele drobnych zmian, mających na celu ułatwienie korzystania z oprogramowania np. wizualizację wielu parametrów jednocześnie. Długość czasowa przeprowadzanej analizy zależy od liczby zmiennych oraz liczby założonych powtórzeń przebiegu analizy, może trwać od kilku minut do kilkunastu godzin a związane jest to z koniecznością przeprowadzenia dużej liczby obliczeń koniecznych do solidnego oszacowania błędów.

Powszechna dostępność, stosunkowo łatwa obsługa modelu oraz uzyskiwanie rzetelnych wyników sprawiły, że model ten jest często wykorzystywany przez wielu badaczy na całym świecie do identyfikacji źródeł pyłu. Badania z zastosowaniem modelu PMF przeprowadzono m.in. w: Pradze (Thimmaiah i in., 2009), Dunkierce (Alleman i in., 2010), Cork w Irlandii (Healy i in., 2010), Hyytiälä w Finlandii (Raatikainen i in., 2010), Lahore w Pakistanie (Raja i in., 2010), Londynie (Roy i in. 2011), Jokahomie w Japonii (Khan i in. 2011), Madrycie w Hiszpanii (Pindado i Perez 2011), w południowej Hiszpanii (cieśnina

Gibraltarska) (Pandolfi i in. 2011), Rzymie (Andriani i in., 2011), Pampelunie i Bertiz w Hiszpanii (Aldabe i in., 2011), Barcelonie, Gironie i Zurychu (Amato i in., 2011), Nadrenii Północnej – Westfalii (Beuck i in., 2011), Augsburgu w Niemczech (Gu i in., 2011), Mexico City, Dhace i Rajshashi w Bangladeszu oraz w Hanoi w Wietnamie (Johnson i in., 2011), Rotterdamie, Hellendoorn, Cabauw i Vredepeel w Holandii (Mooibroek i in., 2011), Delhi w Indiach (Tiwari i in. 2011), Rochester w stanie Nowy Jork (Wang i in. 2012), Barcelonie (Dall’Osto i in. 2013), Karachi w Pakistanie (Manscha i in. 2012), Saragossie w Hiszpani (Callén i in. 2013), Las Vegas (Brown i in. 2012), San Jose w Kaliforni (Wang i Hopke 2013), Grenadzie w Hiszpanii (Titos i in. 2014), Goteborgu w Szwecji (Molnar i in. 2014), Nelson w Nowej Zelandii (Trawis i in. 2014), Bolonii we Włoszech (Tositti i in. 2014), Ontario w Kanadzie (Sofowote i in. 2015), w Ostrawie (Pokorná i in. 2015), Chinach (Liu i in. 2017), Korei (Kim i in. 2018), Teheranie (Taghvaei i in. 2018). W Polsce badania przeprowadzono w Krakowie (Samek i in. 2018, 2020), Wrocławiu (Szałata i in. 2017) i Warszawie (Juda-Rezler i in. 2020).

3.8.3. Chemiczny bilans masy CMB

Bilans masy chemicznej CMB jest powszechnie stosowanym modelem receptorowym, może być stosowany w przypadku, gdy znane są źródła i ich profile, zlokalizowane na analizowanym terenie. CMB opiera się na założeniu, że jeśli liczba i charakter źródeł w regionie są znane, jedyną niewiadomą pozostaje udział masowy poszczególnych źródeł w badanej próbce, co z kolei można oszacować za pomocą regeneracji. Zastosowanie CMB jako metody służącej identyfikacji źródeł po raz pierwszy zasugerowali Winchester i Nifog (1971) oraz Miller i in. (1972). CMB posługuje się uogólnioną metodą najmniejszych kwadratów, zgodnie z równaniem (Watson i in. 1997):

$$(W_e)_{jj} = \frac{1}{\sigma_j^2 + \sum_{k=1}^p \sigma_{jk}^2 g_k^2}$$

gdzie:

σ_2 – oszacowana niepełność stężenia zanieczyszczenia w receptorze (xi),

σ_{jk} - oszacowana niepewność stężenia zanieczyszczenia j emitowanego ze źródła k

Do obliczeń wykorzystywane są znane profile źródeł emisji (f_{kj}) oraz stężenia zanieczyszczeń powietrza zmierzone w próbce pyłu w receptorze (x_{ij}). W metodzie tej waga (We_{ij}) jest odwrotnie proporcjonalna do kwadratu niepewności dla poszczególnych zanieczyszczeń w źródle emisji i w receptorze (Watson i in. 1997).

Dokładność wyników uzyskanych metodą CMB w dużej mierze zależy od dostępności informacji na temat lokalnych źródeł emisji i ich profili, ponadto ważne jest aby informacje na temat emisji były aktualne w stosunku do czasu w którym została pobrana próba. Model charakteryzuje się wysoką wrażliwością na współliniowość poszczególnych profili źródłowych, w powyższym przypadku konieczne jest połączenie źródeł w grupę o podobnej charakterystyce (Belis i in. 2013).

Niewątpliwie zaletą modelu CMB jest stosunkowo niska liczba przypadków koniecznych do przeprowadzenia analizy ($n \geq 25$). Z drugiej strony jednak konieczność dokładnej znajomości profili emisji wszystkich źródeł z danego obszaru jest niezwykle trudna do zrealizowania. W celu ułatwienia interpretacji wyników przyjmuje się podstawowe założenia modelowania receptorowego (Bruinen de Briun i in. 2006).

Badania wykorzystujące CMB w celu identyfikacji źródeł emisji pyłów przeprowadzili m. in.: Andriani i in. (2011), AQUELLA (2007), Belis i in. (2011), El Haddad i in. (2011b), Junninen i in. (2009), Larsen i in. (2008), Mossetti i in. (2005), Pandolfi i in. (2008), Perrone i in. (2012), Viana i in. (2008), Watson (1990), Lee i in. (2008), Shi i in. (2011, 2014), Tian i in. (2013). W Polsce model CMB wykorzystywany był do identyfikacji źródeł emisji w Krakowie i Zakopanem (Junninen i in., 2009).

3.8.4. Metody hybrydowe

Analiza trajektorii wstecznych

Jako analizy uzupełniające do analiz przy zastosowaniu wielowymiarowych technik identyfikacji źródeł emisji pyłów często wykonuje się analizy trajektorii wstecznych mas powietrza. Najczęściej, powyższą analizę, stosuje się w przypadku określania transportu zanieczyszczeń powietrza na dalekie odległości (np. Aarnio i in. 2008, Vardoulakis i Kassomenos 2008, Niemi i in. 2009, Juda-Rezler i in. 2011). Powszechnie stosowanym modelem trajektorii wstecznych mas powietrza jest model HYSPLIT – *Hybrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory* (Draxler i Rolph, 2013).

Przytoczony model jest efektem współpracy zawiązanej między Amerykańską Narodową Służbą Oceaniczną i Meteorologiczną (NOAA – *National Oceanic and Atmospheric Administration*) i Australijskim Biurem Meteorologicznym. HYSPLIT umożliwia generowanie zarówno trajektorii wstecznych, jak i w przód w celu ustalenia pochodzenia mas powietrza jak i ustalenia relacji źródło-receptor. Ponadto, poza obliczaniem toru ruchu pojedynczych cząstek powietrza, pozwala on na symulacje złożonych procesów dyspersji i depozycji zanieczyszczeń powietrza. Adwekcja i dyfuzja w modelu obliczane są zgodnie z podejściem wykorzystywanym w modelach typu Lagrange'a, natomiast stężenia zanieczyszczeń zgodnie z podejściem stosowanym w modelach Eulerowskich (Draxler i Rolph, 2013). Jako przykłady zastosowania modelu HYSPLIT należy przytoczyć śledzenie i prognozy rozprzestrzeniania się pyłów zawieszonych transportowanych z wiatrem z obszarów suchych, aerozolu morskiego czy też zanieczyszczeń powietrza z różnych stacjonarnych i mobilnych źródeł emisji. Model HYSPLIT jest modelem hybrydowym łączącym w sobie podejście Lagrange'a wykorzystywane do obliczeń adwekcji i dyfuzji zachodzących w czasie przemieszczania się mas powietrza z ich początkowego położenia, oraz podejście Eulera wykorzystywane do obliczeń stężeń zanieczyszczeń powietrza.

W trakcie ostatnich 30 lat nastąpił ogromny rozwój modelu HYSPLIT, który ewoluował od szacowania pojedynczych trajektorii w oparciu o obserwacje z sond radiowych do wyspecjalizowanego systemu uwzględniającego wielowymiarowe interakcje zachodzące między składnikami powietrza w trakcie transportu, dyspersji i depozycji w skali od lokalnej do globalnej. Niewątpliwie zaletą modelu jest możliwość uruchomienia przez przeglądarkę internetową za pośrednictwem systemu ARL READY. Model jest uzupełniany o dane meteorologiczne pochodzące z modelowania lub reanalizy danych historycznych. Jednakże, aby uniknąć przeciążenia serwera internetowego ARL, w wersji internetowej zostały wprowadzone pewne ograniczenia, których można uniknąć poprzez rejestrację i instalację oprogramowania na własnym komputerze. W tym przypadku należy mieć na uwadze, że do przeprowadzenia analizy, trzeba posiadać własne pakiety danych meteorologicznych. Trajektorie mogą być wyznaczone w postaci rysunków lub plików w formatach umożliwiających edycję w programie Google Earth (kmz) lub programach typu GIS (shp).

Analiza trajektorii wstecznych mas powietrza była wykorzystywana między innymi do określenia udziału pyłu mineralnego przenoszonego z Sahary w stężeniach PM mierzonych w krajach basenu Morza Śródziemnego (Negral i in., 2008; Querol i in., 2009), na Wyspach Kanaryjskich (Viana i in., 2002) i w Warszawie (Zawadzka i in., 2013). Obecnie,

w Polsce, metoda ta jest wykorzystywana przez Główny Inspektorat Ochrony Środowiska podczas wykonywania Rocznych ocen jakości powietrza, do identyfikacji naturalnych źródeł pyłu zawieszonego. Rogula-Kozłowska i in. (2014) zastosowali trajektorie wsteczne do określenia pochodzenia pyłów w Gdańsku, Diablej Górze i Katowicach. Ponadto badania z wykorzystaniem HYSPLIT przeprowadzono w: W Gulf Coast w USA (Yerramilli i in. 2012), Montsheny w Hiszpanii (Escudero i in. 2011), Półwyspie Iberyjskim (Stein in. 2011), Beijing w Chinach (Wang i in. 2010), Las Cruces w Meksyku (Wang i in. 2011), południowej Hiszpanii (Chen i in. 2013), Australii (McGowan i Clark, 2008), Mumbai w Indiach (Sandeep i in. 2013), Kanadzie (Bari i in. 2013) oraz w Iranie (Goudarzi i in. 2013).

3.9. Pakiet Openair

Obecnie na świecie coraz częściej do analizy danych dotyczących jakości powietrza jak również do identyfikacji źródeł emisji wykorzystuje się Pakiet Openair stworzony King's College w Londynie, który jest częścią oprogramowania R dedykowaną analizie danych dotyczących składu atmosfery. Pakiet ten jest powszechnie stosowany w środowisku akademickim, publicznym i prywatnym. Projekt początkowy finansowany był przez Brytyjską Radę ds. Badań Środowiska Naturalnego (NERC). Początki powstania Openair sięgają 2008 roku, od tego czasu projekt ciągle się rozwija aby dostarczyć narzędzi analitycznych, które mogą być stosowane przez szerokie grono użytkowników.

R to środowisko programistyczne typu „open-source”, które szybko zyskuje na popularności w wielu krajach, a jego zastosowanie jest bardzo szerokie (R Development Core Team, 2011). Język programowania R jest doskonałym narzędziem oferującym użytkownikom ogromne możliwości analizy danych wykorzystujący przy tym między innymi metody statystyczne. Jedną z głównych zalet R, dedykowaną dla Openair, jest jego dostępność – pakiet jest darmowy i możliwy do pobrania i zainstalowania na własnym sprzęcie komputerowym, przy czym zachowuje rzetelność analizy danych oraz działa na wielu platformach (Microsoft Windows, Linux, Apple OS X).

Openair jest niemalże idealnym programem do analizy danych jakości powietrza. Umożliwia zarówno zarządzanie danymi jak też ich analizę, a uzyskane wyniki można przedstawić za pomocą wysokiej rozdzielczości grafiki oraz dedykowanych wizualizacji. Co prawda pakiet R znany jest jako statystyczny język programowania, ale możliwość „pracy” programu z ogromną liczbą danych z różnych dziedzin, sprawia, że w każdej chwili można opracować zaawansowane narzędzia dedykowane konkretnym celom. Zastosowanie pakietu

R, stwarza możliwość korzystanie nie tylko z dostępnych funkcji, ale daje możliwość tworzenia nowych, które często są częścią już istniejących pakietów.

Kolejną zaletą programu R jest system jego pakietów. Oprogramowanie podstawowe oferuje różnorakie analizy, takie jak: modele regresji nieliniowej, analizę szeregów czasowych, klasyczne testy parametryczne i nieparametryczne, grupowanie, wygładzanie i inne. Dodatkowo pakiet został wyposażony w nowe funkcjonalności np. modelowanie liniowe i nieliniowe, drzewa regresji, wnioskowanie bayerowskie. Obecnie dostępnych jest ponad 2500 pakietów, dostępnych za pośrednictwem globalnej sieci repozytoriów o nazwie Comprehensive R Archive Network (CRAN) (Carslaw 2012).

Program Openair został wyposażony w narzędzia umożliwiające importowanie danych z ponad 100 stacji monitoringu powietrza na terenie Wielkiej Brytanii. W dalszych etapach analizy możliwe jest wywołanie wielu komend badających zależności pomiędzy danymi. Dodatkowo, można wykorzystać narzędzia trajektorii wstecznych, które służą określeniu wkładu źródeł naturalnych w jakość powietrza. Identyfikacja źródeł emisji z wykorzystaniem pakietu Openair może zachodzić na wielu różnych sposobów. Coraz częściej też, narzędzie to, jest wykorzystywane do oceny modeli jakości powietrza. W tym celu opracowano dedykowane narzędzia.

Podstawowe funkcje pakietu Openair to:

- import danych z baz KCL, AURN, EU AirBase;
- analiza wartości stężeń zanieczyszczeń oraz ich trendów;
- analiza potencjalnych źródeł zanieczyszczeń powietrza poprzez wykorzystanie np. funkcji róża, wiatrów, róża zanieczyszczeń, wykresy biegunowe (PolarPlots);
- szybka analiza statystyczna dużego zestawu danych lub wybranego fragmentu danych z uwzględnieniem podziału na pory dnia czy roku;
- ocena zależności między parametrami;
- operacyjna ocena modeli jakości powietrza;
- wizualizacja i pogłębiona analiza trajektorii wstecznych (HYSPLIT) (Carslaw 2012, Szulecka i in. 2017).

4. System zarządzania jakością powietrza w Polsce

Polityka jakości powietrza i polityka klimatyczna mogą przynieść dwukierunkowe korzyści: działania łagodzące zmiany klimatu najpewniej wpłyną na zmniejszenie zanieczyszczenia powietrza, z kolei działania zmierzające do obniżenia zanieczyszczenia powietrza wpłyną na obniżenie emisji gazów cieplarnianych, które wpływają na zmiany klimatyczne. Poprawa jakości powietrza w niektórych rejonach świata jest często wynikiem podejmowania działań mających na celu obniżenie emisji gazów cieplarnianych. Tymi działaniami są np. poprawa efektywności energetycznej, czy wprowadzenie standardów emisyjnych dla spalania paliw kopalnych w przemyśle, energetyce, transporcie i coraz częściej w gospodarstwach domowych.

Od czasów rewolucji przemysłowej, jakość powietrza w Europie uległa znacznemu pogorszeniu w wyniku działalności człowieka. Od wczesnych lat 70tych XX wieku Unia Europejska podejmuje działania mające na celu poprawę jakości powietrza np. poprzez kontrolowanie emisji szkodliwych substancji, poprawę jakości paliw kopalnych oraz włączenie wymogów ochrony środowiska do sektorów energetyki i transportu. W rezultacie emisja wielu zanieczyszczeń w powietrzu uległa obniżeniu na całym kontynencie europejskim, wśród nich wyróżnić należy: tlenki azotu (NO_x), dwutlenek siarki (SO_2), ołów (Pb), tlenek węgla (CO) oraz benzen (C_6H_6) (EEA, 2010). Mimo, że emisje z poszczególnych źródeł uległy obniżeniu, to stężenia zanieczyszczeń pozostają nadal wysokie. Stężenia pyłów zawieszonych, tlenków azotu oraz ozonu w powietrzu pozostają stabilne pomimo ciągłego spadku emisji (EEA, 2011). Znaczna część populacji mieszka, w miastach, w których stężenia zanieczyszczeń powietrza przekraczają normy.

W 1990 roku Unia Europejska opracowała i przyjęła szereg dyrektyw w sprawie zarządzania i oceny jakości powietrza, ustanawiające wartości graniczne i poziomy dopuszczalne substancji w powietrzu, oraz metody monitorowania i oceny jakości powietrza. Dyrektywy te utorowały drogę do wymiany danych dotyczących jakości powietrza pomiędzy krajami członkowskimi, wpłynęły na rozbudowę sieci monitoringu powietrza oraz ujednoliciły metodyki pomiarów i systemy matematycznego modelowania. Najważniejszymi celami powyższych dokumentów było opracowanie spójnych metod monitorowania i raportowania dla wszystkich krajów członkowskich

Monitoring jakości powietrza w Polsce prowadzony jest przez Główny Inspektorat Ochrony Środowiska GIOŚ, który w zakresie powietrza, odpowiedzialny jest przede

wszystkich za prowadzenie monitoringu substancji w powietrzu oraz za wykonywanie ocen jakości powietrza. Zadanie to jest wykonywane w ramach Państwowego Monitoringu Środowiska (PMS), którego program jest opracowywany przez Głównego Inspektora Ochrony Środowiska i zatwierdzany przez Ministra Środowiska. W ramach Programu PMS realizowane są przede wszystkim zadania, które wiążą się z wypełnianiem wymagań zawartych w przepisach Unii Europejskiej i prawie polskim, a także podpisanych i ratyfikowanych przez Polskę konwencjach środowiskowych.

4.1. Przepisy prawne dotyczące jakości powietrza w Polsce

Mając na uwadze konieczność ograniczenia negatywnego wpływu pyłu zawieszonego na zdrowie ludzi i środowisko jako całość, zarówno na poziomie międzynarodowym jak i krajowym określone zostały przepisy mające ograniczyć emisje pyłu i jego prekursorów do powietrza. W tym celu ustanowione zostały krajowe pułapy emisji zanieczyszczeń, dopuszczalne wielkości emisji ze źródeł stacjonarnych i mobilnych (standardy emisyjne), normy jakości powietrza atmosferycznego jak również przepisy w zakresie zintegrowanego zapobiegania zanieczyszczeniom powstającym w wyniku działalności przemysłowej, kontroli tych zanieczyszczeń, programów i planów ochrony powietrza oraz pomiarów i ocen jakości powietrza.

4.1.1. Pułapy emisji zanieczyszczeń

W ramach Konwencji w sprawie transgranicznego zanieczyszczenia powietrza na dalekie odległości protokole z Göteborga dla poszczególnych krajów określone zostały pułapy emisji do powietrza podstawowych zanieczyszczeń gazowych, będących jednocześnie prekursorami pyłu wtórnego (SO₂, NO_x, NH₃) oraz niemetanowych lotnych związków organicznych (NMLZO). Wielkości krajowych pułapów emisji określone dla Polski w protokole z Göteborga zostały również zapisane w Traktacie o przystąpieniu Rzeczypospolitej Polskiej do Unii Europejskiej (Dz. U. z 2004 r. Nr 90, poz. 864) w zakresie dyrektywy 2001/81/WE Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 23 października 2001 r. w sprawie krajowych pułapów emisji dla niektórych zanieczyszczeń powietrza (Dz. Urz. UE L 309 z 27.11.2001, str. 22). Pułapy te należało osiągnąć do 2010 r. W roku 2012 w wyniku rewizji protokołu z Göteborga przyjęto nowe, znacznie obniżone, krajowe pułapy emisji dla SO₂,

NO_x, NH₃ i NMLZO, a także określono pułap emisji dla pyłu PM_{2,5} (Decision EB, 2012). Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady EU 2016/2284 z dnia 14 grudnia 2016 roku w sprawie redukcji krajowych emisji niektórych rodzajów zanieczyszczeń atmosferycznych, zmiany dyrektywy 2003/38/WE oraz uchylecia dyrektywy 2001/81/WE nałożyła na państwa członkowskie ograniczenia rocznych emisji antropogenicznych SO₂, NO_x, NMLZO, NH₃ i pyłów zawieszonych zgodnie z krajowymi zobowiązaniami w zakresie redukcji emisji mającymi zastosowanie od roku 2020 do roku 2029 i począwszy od roku 2030. Zgodnie z powyższym Polska zobowiązana została do redukcji poziomu SO₂ w stosunku do roku 2005 o 59% w latach 2020-2029 i 70% od 2030 roku, w przypadku NO_x odpowiednio o 30 i 39%, dla NMLZO 25 i 26%, NH₃ o 1 i 17% a w przypadku pyłów zawieszonych o 16 i 58% (*OJ L 344, 17.12.2016*). Zgodnie z powyższym krajowe limity dla każdego z zanieczyszczeń w latach 2020–2029 są identyczne z limitami, do których państwa członkowskie zobowiązały się już w ramach rewizji protokołu z Göteborga. Uzgodniono też nowe, surowsze redukcje na okres od 2030 roku. Szacuje się, że tym sposobem negatywne skutki zdrowotne zanieczyszczeń do 2030 r. zmaleją o połowę w porównaniu z 2005 r.

4.1.2. Standardy emisyjne

W celu ograniczenia emisji zanieczyszczeń do powietrza ze źródeł komunikacyjnych i przemysłowych wprowadzone zostały standardy emisyjne, które określają graniczne wartości gazów i pyłów wprowadzanych do atmosfery. Standardy emisyjne zostały określone zarówno dla dużych instalacji jak i dla pojazdów silnikowych. W dyrektywie Parlamentu Europejskiego i Rady 2010/75/UE z dnia 24 listopada 2010 r. w sprawie emisji przemysłowych (zintegrowane zapobieganie zanieczyszczeniom i ich kontrola) zwanej dyrektywą IED (Dz. Urz. UE L 334 z 17.12.2010), określono m.in. nowe, znacznie zaostrzone, standardy emisji dla instalacji energetycznego spalania paliw o nominalnej mocy cieplnej ≥ 50 MW dla pyłu (pył całkowity bez podziału na frakcje) i jego prekursorów (SO₂ i NO_x w przeliczeniu na dwutlenek azotu). Standardy emisji z instalacji zostały zróżnicowane w zależności od rodzaju paliwa, nominalnej mocy cieplnej, oraz od terminu oddania instalacji do eksploatacji. Przepisy te zostały transponowane do prawodawstwa polskiego rozporządzeniem Ministra Środowiska z dnia 4 listopada 2014 r. w sprawie standardów emisyjnych dla niektórych rodzajów instalacji, źródeł spalania paliw oraz urządzeń spalania lub współspalania odpadów (Dz. U. z 2014 r., poz. 1546). Dodatkowo, w rozporządzeniu tym

określone zostały standardy emisyjne dla instalacji o nominalnej mocy cieplnej źródła <5MW. 25 listopada 2015 roku wprowadzono Dyrektywie Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) 2015/2193 w sprawie ograniczenia emisji niektórych zanieczyszczeń do powietrza ze średnich obiektów energetycznego spalania (dyrektywa MCP) określa normy emisji do powietrza: dwutlenku siarki, tlenku i dwutlenku azotu (w przeliczeniu na dwutlenek azotu) oraz pyłów – dla średnich źródeł spalania paliw (tzw. MCP – z ang. Medium Combustion Plant), czyli takich, których nominalna moc cieplna jest równa lub większa niż 1 MW i mniejsza niż 50 MW. Dyrektywa wprowadziła obowiązek objęcia tych źródeł systemem pozwoleń lub rejestracji i obowiązkowym monitorowaniem emisji oraz wprowadziła wymagania dotyczące eksploatacji urządzeń redukujących emisję. Wymagania emisyjne dyrektywy MCP wdrożone do rozporządzenia w sprawie standardów emisyjnych dla niektórych rodzajów instalacji, źródeł spalania paliw oraz urządzeń spalania lub współspalania odpadów będą miały zastosowanie do istniejących średnich źródeł spalania od 1 stycznia 2025 r. – w przypadku MCP o nominalnej mocy cieplnej >5 MW, a od 1 stycznia 2030 r. – w przypadku MCP o nominalnej mocy cieplnej ≤5 MW), natomiast dla nowych MCP – z chwilą oddania do użytkowania po 19/20 grudnia 2018 r. Utworzony będzie publicznie dostępny Rejestr średnich źródeł spalania paliw, prowadzony od 1 stycznia 2019 r. w wersji elektronicznej przez Krajowy Ośrodek Bilansowania i Zarządzania Emisjami. Do prawa polskiego dyrektywa została transponowana Rozporządzeniem Ministra Środowiska z dnia 1 marca 2018 roku w sprawie standardów emisyjnych dla niektórych rodzajów instalacji, źródeł spalania paliw oraz urządzeń spalania lub współspalania odpadów (Dz.U. 2018 poz. 680 z późn. zm.)

Pojazdy sprzedawane na terenie Unii Europejskiej oraz Europejskiego Obszaru Gospodarczego muszą spełniać europejski standard emisji spalin czyli normę określającą dopuszczalną emisję spalin. Normy te zostały opracowane w serii Dyrektyw unijnych, które sukcesywnie zwiększały swoją restrykcyjność (tabela 4.1 i 4.2). W Europie pierwsze regulacje prawne dotyczące ograniczania emisji spalin powstały w 1972 roku. Opracowana wówczas norma nosiła nazwę ECE 15/01. W roku 1982 uchwalono kolejną normę (R 49) będącą jednocześnie normą poprzedzającą serię norm EURO. Serię norm Euro rozpoczęła mało znana norma EURO 0 wprowadzona w 1988 r. Obecnie sprzedawane auta powinny spełniać normę EURO 6 dla samochodów osobowych i lekkich i EURO VI dla samochodów ciężarowych. Warto zwrócić uwagę, że obowiązują osobne przepisy dla samochodów z silnikami benzynowymi i wysokoprężnymi jednostkami napędowymi. Ramy prawne

wprowadzenia norm Euro VI i Euro 6 zostały określone w rozporządzeniu Parlamentu Europejskiego i Rady 595/2009 z dnia 18 czerwca 2009 r., dotyczącym homologacji typu pojazdów silnikowych i silników w odniesieniu do emisji zanieczyszczeń pochodzących z pojazdów ciężkich o dużej ładowności (Dz. Urz. UE L 118 z 18.07.2009, str. 1) oraz rozporządzeniu KE nr 459/2012 z dnia 29 maja 2012 r. zmieniającym rozporządzenie 715/2007 Parlamentu Europejskiego i Rady oraz rozporządzenie KE 692/2008 w odniesieniu do emisji zanieczyszczeń pochodzących z lekkich pojazdów pasażerskich i użytkowych (Euro 6) (Dz. Urz. UE L 142 z 1.06.2012, str. 16).

W przypadku normy VI standardy emisji spali odnoszą się do pojazdów podczas gdy w przypadku normy EURO VI odnoszą się do silników i określają one graniczne wartości zarówno dla silników pracujących w warunkach ustalonych (ESC) jak i nieustalonych (ETC) (tabela 4.1 i 4.2)

Spełnianie wymogów emisji jest określone przez uruchomienie silnika w standardowym testowym cyklu – WLTP (*ang. World Harmonized Light Vehicle Test Procedure*). Niespełniające wymogów emisji pojazdy nie mogą być sprzedawane na terenie UE, ale nowsze standardy nie dotyczą pojazdów już jeżdżących. Nie ma żadnych nakazów używania specyficznych technologii, by spełnić wymogi emisji, lecz przy ustalaniu standardów brana jest pod uwagę ogólnie dostępna technologia. Gdy w życie weszła norma EURO 3, producenci aut rozpoczęli inwestowanie w zdecydowanie wydajniejsze układy oczyszczania spalin niż wcześniej. Działania te dotyczyły przede wszystkim samochodów napędzanych silnikami diesla. Tak powstały popularne dziś DPF – filtry cząstek stałych. Następne normy Euro zmusiły koncerny samochodowe do znacznego rozwoju w zakresie silników, optymalizacji ich pracy, zwiększenia efektywności cieplnej jednostek napędowych oraz poprawy układów wtryskowych. Od 1 września 2017 roku na terenie Unii Europejskiej wszystkie nowe modele samochodów muszą być poddawane testom WLTP i RDE (*ang. Real Driving Test*), które znacznie lepiej sprawdzają pojazdy w porównaniu do rzeczywistej jazdy pod kątem spalania oraz emisji spalin.

Tabela 4.1. Dopuszczalne wartości emisji spali w poszczególnych normach EURO dla różnych typów pojazdów (źródło: opracowanie własne na podstawie Jachimowski i in. 2015)

Norma	Termin wejścia w życie	CO	HC	NMHC	NOx	HC+NOx	PM
Samochody osobowe z silnikami benzynowymi [g/km]							
EURO 1	1992	2,72	-	-	-	0,97	-
EURO 2	1996	2,20	-	-	-	0,50	-

Norma	Termin wejścia w życie	CO	HC	NMHC	NOx	HC+NOx	PM
EURO 3	2000	2,30	0,2	-	0,15	-	-
EURO 4	2005	1,0	0,1	-	0,08	-	-
EURO 5	2009	1,0	0,1	0,068	0,06	-	0,005
EURO 6	2014	1,0	0,1	0,068	0,06	-	0,005
Samochody osobowe z silnikami wysokoprężnymi [g/km]							
EURO 1	1992	2,72	-	-	-	0,97	0,14
EURO 2	1996	1,0	-	-	-	0,70	0,08
EURO 3	2000	0,64	-	-	0,5	0,56	0,05
EURO 4	2005	0,5	-	-	0,25	0,30	0,025
EURO 5	2009	0,5	-	-	0,18	0,23	0,005
EURO 6	2014	0,5	-	-	0,08	0,17	0,005
Samochody dostawcze z silnikiem benzynowym o masie <1350 kg [g/km]							
EURO 1	1992	2,72	-	-	-	0,97	-
EURO 2	1996	2,20	-	-	-	0,50	-
EURO 3	2000	2,3	0,2	-	0,15	-	-
EURO 4	2005	1,0	0,1	-	0,08	-	-
EURO 5	2009	1,0	0,1	0,068	0,06	-	0,005
EURO 6	2014	1,0	0,1	0,068	0,06	-	0,005
Samochody dostawcze z silnikiem wysokoprężnym o masie <1350 kg [g/km]							
EURO 1	1992	2,72	-	-	-	0,97	0,14
EURO 2	1996	1,0	-	-	-	0,70	0,08
EURO 3	2000	0,64	-	-	0,5	0,56	0,05
EURO 4	2005	0,5	-	-	0,25	0,30	0,025
EURO 5	2009	0,5	-	-	0,18	0,23	0,005
EURO 6	2014	0,5	-	-	0,08	0,17	0,005
Samochody dostawcze z silnikiem benzynowym o masie 1350-1760 kg [g/km]							
EURO 1	1992	5,17	-	-	-	1,4	-
EURO 2	1996	4,0	-	-	-	0,6	-
EURO 3	2000	4,17	0,25	-	0,18	-	-
EURO 4	2005	1,81	0,13	-	0,10	-	-
EURO 5	2009	1,81	0,13	0,09	0,075	-	0,005
EURO 6	2014	1,81	0,13	0,09	0,075	-	0,005
Samochody dostawcze z silnikiem wysokoprężnym o masie 1350-1760 kg [g/km]							
EURO 1	1992	5,17	-	-	-	1,4	0,19
EURO 2	1996	1,25	-	-	-	1,0	0,12
EURO 3	2000	0,80	-	-	0,65	0,72	0,07
EURO 4	2005	0,63	-	-	0,33	0,39	0,04
EURO 5	2009	0,63	-	-	0,235	0,295	0,005
EURO 6	2014	0,63	-	-	0,105	0,195	0,005
Samochody dostawcze z silnikiem benzynowym o masie 1760-2100 kg [g/km]							
EURO 1	1992	6,90	-	-	-	1,70	-
EURO 2	1996	5,0	-	-	-	0,70	-
EURO 3	2000	5,22	0,29	-	0,21	-	-
EURO 4	2005	2,27	0,16	-	0,11	-	-
EURO 5	2009	2,27	0,16	0,108	0,082	-	0,005
EURO 6	2014	2,27	0,16	0,108	0,082	-	0,005

Norma	Termin wejścia w życie	CO	HC	NMHC	NOx	HC+NOx	PM
Samochody dostawcze z silnikiem wysokoprężnym o masie 1760-2100 kg [g/km]							
EURO 1	1992	6,90	-	-	-	1,7	0,25
EURO 2	1996	1,50	-	-	-	1,2	0,17
EURO 3	2000	0,95	-	-	0,78	0,86	0,1
EURO 4	2005	0,74	-	-	0,39	0,46	0,06
EURO 5	2009	0,74	-	-	0,28	0,35	0,005
EURO 6	2014	0,74	-	-	0,125	0,215	0,005

Tabela 4.2. Normy emisji spalin dla silników samochodów ciężarowych o masie >2600 kg (źródło: opracowanie własne na podstawie Jachimowski i in. 2015)

Norma	Termin wejścia w życie	NH3	PT	HC/THC	CO	NOx	
Testy w warunkach ESC							
EURO 1	1992	-	0,612/0,36 ¹	1,1	4,5	8	
EURO 2	1996	-	0,25/0,15 ²	1,1	4,0	7	
EURO 3	2000	-	0,10/0,13 ³	0,66	2,1	5	
EURO 4	2005	-	0,02	0,46	1,5	3,5	
EURO 5	2009	-	0,02	0,46	1,5	2	
EURO 6	2014	0,01	0,01	0,13	1,5	0,5	
Testy w warunkach ETC							
Norma	Termin wejścia w życie	NH3	THC/NMHC	CH4 ⁴	PT	NOx	CO
EURO 3	2000	-	0,78	1,6	0,16/21 ³	5	5,45
EURO 4	2005	-	0,55	1,1	0,03	3,5	4,0
EURO 5	2009	-	0,55	1,1	0,03	2,0	4,0
EURO 6	2014	0,01	0,16	05	0,01	0,4	4,0

4.1.3. Normy jakości powietrza dla pyłu zawieszonego

Dla pyłów zawieszonych oraz zanieczyszczeń w pyłe, w prawie polskim, określone zostały poziomy dopuszczalne i docelowe w powietrzu konieczne do wykonania ocen jakości powietrza. Dla pyłu PM_{2,5} określony został pułap stężenia ekspozycji oraz krajowy cel redukcji narażenia. Dla pyłu zawieszonego PM₁₀ określono poziomy alertowe: informowania i alarmowy.

Ocenę jakości powietrza w Polsce prowadzi się zgodnie z prawodawstwem krajowym i europejskim. Monitoring prowadzony jest zgodnie z kryteriami określonymi w dyrektywie Parlamentu Europejskiego i Rady 2008/50/WE z dnia 21 maja 2008 roku w sprawie jakości powietrza i czystsze powietrze dla Europy oraz dyrektywie Parlamentu Europejskiego i Rady 2004/107/WE z dnia 15 grudnia 2004 r. w sprawie arsenu, kadmu, niklu, rtęci i wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych w otaczającym powietrzu. Dyrektywy

te w zakresie norm jakości powietrza zostały transponowane do prawodawstwa krajowego rozporządzeniem Ministra Środowiska z dnia 24 sierpnia 2012 r. w sprawie poziomów niektórych substancji w powietrzu (Dz. U. z 2012 r., poz. 1031). Wyjątkiem jest krajowy cel redukcji narażenia na pył PM_{2,5}, który został określony rozporządzeniem Ministra Środowiska z dnia 14 sierpnia 2012 r. w sprawie krajowego celu redukcji narażenia (Dz. U. z 2012 r., poz. 1030). Zgodnie z powyższymi dokumentami w Polsce wyznaczone zostały poziomy dopuszczalne substancji w powietrzu dla pyłów PM₁₀ i PM_{2,5} oraz Pb jak również poziomy docelowe dla pyłu PM_{2,5} i As, Cd, Ni oraz B(a)P w PM₁₀ (tabela 4.3). Zarówno w prawie krajowym, jak i europejskim nie zostały określone normy regulujące emisję WWA do powietrza. Również w przypadku wykonywania oceny jakości powietrza uwzględnia się jedynie zanieczyszczenie powietrza B(a)P - nie bierze się pod uwagę pozostałych WWA. Wynika to z zapisów dyrektywy 2004/107/WE, według której B(a)P powinien być stosowany jako marker rakotwórczego ryzyka związanego z obecnością pozostałych kancerogennych WWA. Zgodnie z powyższym dokumentem, mimo, iż nie uwzględniane w ocenie jakości powietrza, monitorowane są również inne związki z grupy WWA - takie jak: benzo(a)antracen, benzo(b)fluoroanten, benzo(j)fluoroanten, benzo(k)fluoroanten, indeno(1,2,3-cd) piren, dibenzo (a, h,) antracen i bezno(a)piren.

Dla pyłu PM₁₀, pyłu PM_{2,5} i Pb w PM₁₀ określone są poziomy dopuszczalne substancji w powietrzu, czyli poziomy, które mają być osiągnięte w określonym terminie i który po tym czasie nie powinien być przekraczany (tabela 4.3). Poziom dopuszczalny jest standardem jakości powietrza. Dla pyłu PM_{2,5}, metali ciężkich (As, Cd, Ni) w PM₁₀ oraz dla benzo(a)pirenu BaP w PM₁₀ określone zostały poziomy docelowe, czyli takie które mają być osiągnięte w określonym czasie za pomocą ekonomicznie uzasadnionych działań technicznych i technologicznych (tabela 4.4). Określa się je w celu uniknięcia, zapobiegania lub ograniczenia negatywnego wpływu danego zanieczyszczenia na zdrowie ludzi i środowisko. W przypadku zanieczyszczeń pyłowych w prawie polskim zostały określony poziomy brane pod uwagę tylko pod kątem ochrony zdrowia.

Tabela 4.3. Poziomy dopuszczalne substancji w powietrzu (Dz.U2012 poz. 1031)

Nazwa substancji	Okres uśredniania wyników pomiarów	Poziom dopuszczalny [µg/m ³]	Dopuszczalna częstość przekraczania poziomu dopuszczalnego w roku kalendarzowym	Termin osiągnięcia poziomu dopuszczalnego
Pył PM ₁₀ ¹	24 godziny	50	35	2015

Nazwa substancji	Okres uśredniania wyników pomiarów	Poziom dopuszczalny [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	Dopuszczalna częstość przekraczania poziomu dopuszczalnego w roku kalendarzowym	Termin osiągnięcia poziomu dopuszczalnego
	rok kalendarzowy	40	-	2015
Pył PM _{2,5} ²	rok kalendarzowy	25	-	2015
	rok kalendarzowy	20 ³	-	2020
Ołów Pb ⁴	rok kalendarzowy	0,5	-	2005

¹ Stężenie pyłu o średnicy aerodynamicznej ziaren do 10 μm (PM₁₀) mierzone metodą wagową z separacją frakcji lub metodami uznanymi za równorzędne.

² Stężenie pyłu o średnicy aerodynamicznej ziaren do 2,5 μm (PM_{2,5}) mierzone metodą wagową z separacją frakcji lub metodami uznanymi za równorzędne.

³ Poziom dopuszczalny dla pyłu zawieszonego PM_{2,5} do osiągnięcia do dnia 1 stycznia 2020 r. (faza II).

⁴ Suma metalu i jego związków w pyłe zawieszonym PM₁₀.

Poziomy dla pyłu zawieszonego w powietrzu ustala się w warunkach rzeczywistych.

Tabela 4.4. Poziomy docelowe substancji w powietrzu (Dz.U. 2012 poz. 1031)

Nazwa substancji	Okres uśredniania wyników pomiarowych	Poziom docelowy	Termin osiągnięcia poziomu docelowego
Pył PM _{2,5}	rok kalendarzowy	25 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ¹	2010
Arsen As ²	rok kalendarzowy	6 ng/m^3	2013
Nikiel Ni ²	rok kalendarzowy	20 ng/m^3	2013
Kadm Cd ²	rok kalendarzowy	5 ng/m^3	2013
Benzo(a)piren ³	rok kalendarzowy	1 ng/m^3	2013

¹ Stężenie pyłu o średnicy aerodynamicznej ziaren do 2,5 μm (PM_{2,5}) mierzone metodą wagową z separacją frakcji lub metodami uznanymi za równorzędne.

² Suma metalu i jego związków w pyłe zawieszonym PM₁₀.

³ Całkowita zawartość benzo(a)pirenu w pyłe zawieszonym PM₁₀.

W związku z wysoką toksycznością pyłów względem zdrowia ludzi, w prawie zostały określone poziomy alertowe dla pyłu PM₁₀. Są to wartości, które nie zostały uregulowane na jednakowym poziomie dla każdego kraju członkowskiego, dlatego też w każdym kraju obowiązują inne normy pod tym względem. Pod pojęciem poziomu informowania rozumie się stężenie substancji w powietrzu, powyżej którego istnieje zagrożenie zdrowia ludzkiego wynikające z krótkotrwałego narażenia na działanie zanieczyszczenia wrażliwych grup ludności. W takim przypadku informacja o wysokim zanieczyszczeniu powietrza powinna dotrzeć do możliwie jak największej liczby mieszkańców danego terenu. Osoby starsze, dzieci i kobiety w ciąży powinny ograniczyć przebywanie na zewnątrz. Odpowiednie wytyczne powinny zostać przesłane do przedszkoli, szkół czy szpitali. Z kolei poziom alarmowy określa poziom substancji w powietrzu, którego nawet krótkotrwałe przekroczenie może powodować zagrożenie dla zdrowia ludzkiego. Po ogłoszeniu poziomu alarmowego władze lokalne i regionalne zobowiązane są podjąć doraźne działania mające na celu poprawę jakości powietrza w danym miejscu.

Do 2019 roku w Polsce obowiązywał poziom informowania wynoszący $200 \mu\text{g}/\text{m}^3$ oraz alarmowy $300 \mu\text{g}/\text{m}^3$. W październiku 2019 roku w życie weszło nowe rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 8 października 2019 roku zmieniające rozporządzenie w sprawie poziomów niektórych substancji w powietrzu (Dz.U.2019, poz. 1931), zgodnie z którym poziomy alertowe zostały obniżone odpowiednio do 100 i $150 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Mimo to, Polska nadal jest jednym z krajów, w których poziomy alertowe znajdują się na najwyższym poziomie.

Według Światowej Organizacji Zdrowia (WHO, ang. World Health Organization) nie ma bezpiecznego dla zdrowia poziomu pyłu zawieszonego. W związku z powyższym poziomy dopuszczalne dla pyłów zalecane przez WHO są zdecydowanie niższe niż te nakładane przez Dyrektywy. WHO zaleca, aby średnie roczne stężenia PM_{10} nie przekraczały $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$ z kolei pyłu $\text{PM}_{2,5}$ – $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (WHO, 2006).

Ze względu na szczególnie toksyczny charakter pyłu $\text{PM}_{2,5}$ dla tego zanieczyszczenia, oprócz poziomu dopuszczalnego i docelowego, został określony również pułap stężenia ekspozycji odnoszący się do terenów tła miejskiego w miastach powyżej 100 tys. mieszkańców i dla aglomeracji. Na podstawie pomiarów przeprowadzonych na wyżej wymienionych obszarach określa się wskaźnik średniego narażenia dla miasta powyżej 100 mieszkańców i aglomeracji, który określa średni poziom substancji w powietrzu. Na jego podstawie określa się krajowy wskaźnik średniego narażenia, który określa średni poziom substancji w powietrzu na terenie całego kraju, który z kolei jest podstawą do wyznaczenia pułapu stężenia ekspozycji. Ponadto każdy kraj członkowski w oparciu o krajowy wskaźnik średniego narażenia oraz kryteria określone w dyrektywie Parlamentu Europejskiego i Rady 2008/50/WE z dnia 21 maja 2008 roku w sprawie jakości powietrza i czystsze powietrze dla Europy musi określić krajowy cel redukcji narażenia na pył $\text{PM}_{2,5}$ czyli procentowe zmniejszenie krajowego wskaźnika średniego narażenia dla roku odniesienia, w celu ograniczenia szkodliwego wpływu danej substancji na zdrowie ludzi, który ma być osiągnięty w określonym terminie.

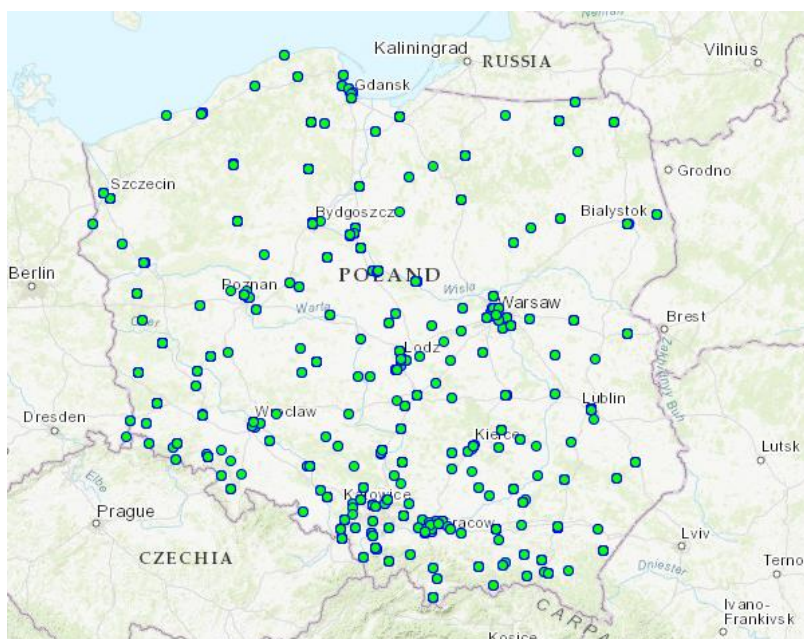
4.2. Monitoring powietrza

Monitoring jakości powietrza obejmuje zadania związane z badaniem i oceną stanu zanieczyszczenia powietrza, w tym pomiary i oceny jakości powietrza w strefach, monitoring tła miejskiego pod kątem WWA, pomiary stanu zanieczyszczenia powietrza pyłem $\text{PM}_{2,5}$ dla potrzeb monitorowania procesu osiągnięcia krajowego celu redukcji narażenia, pomiary stanu zanieczyszczenia powietrza metalami ciężkimi i WWA oraz rtęcią w stanie gazowym na

stacjach monitoringu tła regionalnego, pomiary składu chemicznego pyłu $PM_{2,5}$, monitoring prekursorów ozonu; programy badawcze dotyczące zjawisk globalnych i kontynentalnych wynikające z podpisanych przez Polskę konwencji ekologicznych.

Ok. 90% pomiarów jakości powietrza wykonywanych w ramach PMS¹ oraz roczne i pięcioletnie oceny jakości powietrza w strefach są wykonywane przez GIOŚ i regionalne wydziały. Na zlecenie Głównego Inspektoratu Ochrony Środowiska są realizowane krajowe programy monitoringu jakości powietrza, GIOŚ jednocześnie nadzoruje i koordynuje wykonywanie programu badań i ocen jakości powietrza określonego w krajowym i wojewódzkich programach Państwowego Monitoringu Środowiska.

GIOŚ, zgodnie z przepisami ustawy Prawo ochrony środowiska (Dz. U. z 2018 r., poz. 799) i rozporządzeń wykonawczych, prowadzi pomiary stężeń dwutlenku siarki, dwutlenku azotu, tlenków azotu, benzenu, tlenku węgla, ozonu, pyłu zawieszonego PM_{10} i $PM_{2,5}$ oraz pomiary ołowiu, arsenu, kadmu, niklu i benzo(a)pirenu w pyłe PM_{10} . Na wybranych stacjach miejskich prowadzi się również pomiary składu pyłu PM_{10} pod kątem zawartości 6 wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA) (oprócz wcześniej wymienionego benzo(a)pirenu). W ramach PMS¹ na obszarach oddalonych od źródeł emisji prowadzone są również pomiary kationów (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , NH_4^+), anionów (SO_4^{2-} , NO_3 , Cl^-), węgla organicznego i elementarnego w pyłe $PM_{2,5}$ oraz pomiary całkowitej rtęci gazowej. Na rysunku 4.1 przedstawiono rozmieszczenie stanowisk pomiarowych pyłu PM_{10} oraz $PM_{2,5}$ na terenie Polski.



Rysunek 4.1. Rozmieszczenie stanowisk pomiarowych pyłu PM_{10} i $PM_{2,5}$ należących do GIOŚ na terenie Polski (www.powietrze.gios.gov.pl/pjp/maps/sensors)

Jednym z najważniejszych zadań GIOŚ jest wykonanie rocznej oceny jakości powietrza. Zgodnie z art. 89 ust. 1 ustawy Prawo ochrony środowiska na podstawie wyników pomiarów prowadzonych na stacjach Państwowego Monitoringu Środowiska GIOŚ (w tym Regionalne Wydziały Monitoringu Środowiska GIOŚ) co roku, w terminie do 30 kwietnia, dokonuje oceny jakości powietrza w danym województwie za poprzedni rok kalendarzowy. Wyniki ocen GIOŚ przekazuje zarządowi województwa, który w razie konieczności opracowuje i wdraża program ochrony powietrza w województwie dla wybranych stref, w których zanotowano przekroczenia norm jakości powietrza. Główne cele rocznej oceny jakości powietrza to:

- dokonanie klasyfikacji stref, według określonych kryteriów (poziom dopuszczalny substancji, poziom docelowy, poziom celu długoterminowego);
- uzyskanie informacji o przestrzennych rozkładach stężeń zanieczyszczeń na obszarze strefy, w zakresie umożliwiającym wskazanie obszarów przekroczeń wartości kryterialnych oraz określenie poziomów stężeń występujących na tych obszarach;
- wskazanie prawdopodobnych przyczyn występowania ponadnormatywnych stężeń zanieczyszczeń w określonych rejonach (w zakresie możliwym do uzyskania na podstawie posiadanych informacji).

Wśród substancji dla których należy wykonać ocenę jakości powietrza znajduje się pył PM₁₀, pył PM_{2,5}, As, Cd, Ni, Pb oraz BaP w PM₁₀. Ocenę wykonuje się w strefach, pod kątem ochrony zdrowia ludzi na podstawie określonych prawem norm. W zależności od uzyskanych stężeń, każdemu zanieczyszczeniu przypisuje się odpowiednią klasę wynikową: A lub C. Klasa wynikowa strefy dla danego zanieczyszczenia odpowiada najmniej korzystnej spośród uzyskanych z klasyfikacji według parametrów dla tego zanieczyszczenia. Przypisanie do klasy A oznacza, że poziom dopuszczalny/docelowej substancji w powietrzu nie został przekroczony z kolei do klasy C oznacza, że poziom dopuszczalny/docelowy został przekroczony. W tym przypadku należy podjąć odpowiednie działania mające na celu osiągnięcie odpowiednich poziomów dopuszczalnych lub docelowych substancji w powietrzu w wyznaczonym terminie Należy do nich opracowanie programu ochrony powietrza, o ile program taki nie został opracowany wcześniej i nie jest realizowany w odniesieniu do danego zanieczyszczenia i obszaru. Ponadto, przynajmniej raz na 5 lat, GIOŚ wykonuje tak zwaną pięcioletnią ocenę jakości powietrza. Wyniki klasyfikacji stref uzyskane w ocenie

pięcioletniej są podstawą do określenia wymagań dotyczących systemu ocen rocznych, w tym metod ich wykonywania.

Jednym z zadań GIOŚ jest wspomaganie rocznych ocen jakości powietrza poprzez wykonywanie modelowania matematycznego. Realizacja zadania wynika zarówno z zapisów dyrektywy Parlamentu Europejskiego i Rady 2008/50/WE z dnia 21 maja 2008 r. zalecających stosowanie modelowania jako metody uzupełniającej pomiary jakości powietrza lub w szczególnych warunkach je zastępującą, jak i z zapisów w decyzji wykonawczej Komisji 2011/850/EU z dnia 12 grudnia 2011 r. ustanawiająca zasady stosowania dyrektyw 2004/107/WE i 2008/50/WE odnośnie konieczności raportowania danych przestrzennych do Komisji Europejskiej w tym obszarów, na których miało miejsce przekroczenie norm jakości powietrza. Od 2019 roku modelowanie matematyczne transportu i przemian substancji w powietrzu dla potrzeb rocznej ocen jakości powietrza, o którym mowa w art. 88 ust. 6 pkt 1 ustawy – Poś jest wykonywane przez Instytut Ochrony Środowiska - Państwowy Instytut Badawczy (IOŚ-PIB) zgodnie z art. 88 ust. 7 ustawy – Poś. Dane emisyjne do tego modelowania zapewnia Krajowy Ośrodek Bilansowania i Zarządzania Emisjami (KOBiZE) znajdujący się w IOŚ-PIB. Do obliczeń stężeń zanieczyszczeń przy powierzchni ziemi wykorzystuje się model dyspersji zanieczyszczeń GEM-AQ (Kamiński i in., 2008), który został opracowany na bazie numerycznego modelu prognoz pogody GEM (Global Environmental Multiscale), eksploatowanego przez Kanadyjskie Centrum Meteorologiczne (Côté i inni, 1998a, 1998b). W ramach projektu MAQNet model meteorologiczny został rozbudowany przez wprowadzenie kompleksowego modułu chemii troposfery (Kamiński i in. 2008). Model GEM-AQ może być używany w szerokim zakresie skal przestrzennych: od globalnej do skali meso- γ . Opis transportu i procesów fizycznych w GEM-AQ pochodzi z modelu meteorologicznego. Krajowy Ośrodek Bilansowania i Zarządzania Emisjami, prowadzi Krajową bazę o emisjach gazów cieplarnianych i innych substancji, która stanowi źródło informacji o źródłach i ładunkach substancji odprowadzanych do powietrza ze źródeł punktowych. Zgodnie z art. 88 ust.7 ustawy z dnia 14 grudnia 2017 r. o zmianie ustawy o Inspekcji Ochrony Środowiska oraz ustawy – Poś w 2019 r. w Krajowym Ośrodku Bilansowania i Zarządzania Emisjami znajdującym się w Instytucie Ochrony Środowiska – Państwowym Instytucie Badawczym została utworzona Centralna Baza Emisyjna (CBE), która w kolejnych latach będzie umożliwiać weryfikację danych emisyjnych przez GIOŚ.

W skład Państwowego Monitoringu Środowiska wchodzi monitoring tła zanieczyszczenia atmosfery. Zadanie ma na celu wypełnienie jednego ze zobowiązań Polski wynikających z

„Konwencji w sprawie transgranicznego zanieczyszczenia powietrza na dalekie odległości” oraz Protokołu do tej Konwencji w sprawie finansowania EMEP, związanego z dostarczaniem informacji o stężeniach i strumieniach wybranych zanieczyszczeń docierających do podłoża. Ponadto, zgodnie z zapisami dyrektywy Parlamentu Europejskiego i Rady 2008/50/WE w sprawie jakości powietrza i czystszeo powietrza dla Europy – część badań ma na celu dostarczanie informacji o stężeniu i składzie chemicznym pyłu PM_{2,5}. Program pomiarowy ustalany jest przez Organ Sterujący EMEP. Informacje wytworzone w ramach zadania są wykorzystywane do oceny działań podejmowanych w Europie oraz w skali kraju na rzecz ochrony środowiska i zdrowia ludzkiego przed zakwaszającymi, utleniającymi i toksycznymi (WWA i metale ciężkie) zanieczyszczeniami powietrza.

Na stacjach tła regionalnego prowadzony jest monitoring powietrza pod kątem określenia składu chemicznego pyłu drobnego PM₁₀ i PM_{2,5}. Pomiary prowadzone są na trzech stacjach: Osieczów (woj. dolnośląskie), Zielonka (woj. kujawsko-pomorskie) oraz Puszcza Borecka (woj. warmińsko-mazurskie). Program ten jest odpowiedzią na wymagania unijne zawarte w Dyrektywach unijnych, które wprowadzają obowiązek monitoringu powietrza na stacjach tła regionalnego w celu zapewnienia informacji o jakości powietrza na obszarach oddalonych od źródeł emisji. Jednym z elementów Programu jest badanie składu chemicznego pyłu zawieszonego PM_{2,5}. Obowiązek prowadzenia pomiarów składu PM_{2,5} wynika z zapisów dyrektywy Parlamentu Europejskiego i Rady 2008/50/WE z dnia 21 maja 2008 roku w sprawie jakości powietrza i czystszeo powietrza dla Europy (Dz. Urz. UE L 152 z 11.06.2008, str.1). W celu uzyskania średnich rocznych informacji na temat stężenia pyłu PM_{2,5} na obszarach tła regionalnego oraz składu chemicznego tego pyłu na 4 wybranych stacjach tła regionalnego wykonywane są pomiary pyłu PM_{2,5} oraz pomiary kationów (Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, NH₄⁺), anionów (SO₄²⁻, NO₃⁻, Cl⁻), węgla organicznego i elementarnego w pyłe PM_{2,5}. Jednocześnie w celu monitorowania transgranicznego przenoszenia zanieczyszczeń pyłowych pomiędzy Polską a Republiką Czech na stacji umiejscowionej w rejonie Bramy Morawskiej (Godów - województwo śląskie) prowadzony jest monitoring zanieczyszczenia powietrza, w tym monitoring składu pyłu PM_{2,5} w zakresie pomiarów kationów i anionów (Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, NH₄⁺, SO₄²⁻, NO₃⁻, Cl⁻) oraz węgla elementarnego i organicznego.

5. Krótka charakterystyka jakości powietrza w Europie i Polsce

5.1. Jakość powietrza w Europie.

Na obszarze kontynentu europejskiego występuje duży problem zanieczyszczenia powietrza, zwłaszcza pyłami zawieszonymi. Najgorzej sytuacja wygląda w dużych miastach. Zgodnie z danymi Europejskiej Agencji Środowiska (EEA) znaczna część Europy znajduje się w obszarze, na którym stwierdzane są przekroczenia pyłów PM_{10} i $PM_{2.5}$. W 2015 roku w 20 spośród 28 krajów członkowskich unii europejskiej stwierdzono przekroczenie dziennej normy określonej dla PM_{10} , dodatkowo przekroczenie takie stwierdzono w 5 krajach nienależących do EU. W przypadku pyłu $PM_{2.5}$ przekroczenie stwierdzono w 3 krajach członkowskich oraz 3 krajach nienależących do wspólnoty. Duża część (19%) populacji europejskiej była narażona na działanie pyłu PM_{10} przekraczające normę określoną przez EU, niemalże 53% populacji narażone było na stężenia przekraczające wytyczne określone przez WHO. Siedem procent mieszkańców Unii Europejskiej narażonych było na działanie pyłu $PM_{2.5}$ na poziomie przekraczającym normę UE, aż w 82% mieszkańców narażonych było na stężenia $PM_{2.5}$ przekraczające poziom uznany za stwarzający zagrożenie dla życia i zdrowia ludzi (EEA 2016).

W pracy „Analysis of concentrations trends and origins of PM_{10} in selected European cities” (Chlebowska-Styś i in. 2017) obliczony został wskaźnik jakości powietrza jako średnie arytmetyczne średnich wartości rocznych ze stacji pomiarowych danego typu w kolejnych latach. Odnosząc wartości obliczonego wskaźnika do standardów ustalonych przez Komisję Europejską w odniesieniu do rocznego stężenia PM_{10} , wykazano, że wartości dopuszczalne zostały przekroczone dziewiętnastokrotnie w 3 z 18 wybranych miastach. Wszystkie przypadki przekroczeń obserwowano w miastach Polski: 10 razy w Krakowie (5 razy na stacji komunikacyjnej i 5 stacji tłowej), 3 razy w Warszawie na stacji komunikacyjnej i 3 razy we Wrocławiu (raz na stacjach tłowej i 2 razy na stacji komunikacyjnej) (tabela 5.1). W wielu miastach wartości indeksu zbliżały się do normy. We wszystkich analizowanych miastach obserwowano wyższe stężenia PM_{10} w przypadku stacji komunikacyjnych, które są zlokalizowane w bliskości ulic o wysokim natężeniu ruchu. Wskazuje to na dominujący wpływ emisji z transportu na jakość powietrza w centralnych częściach miast, gdzie często zlokalizowane są stacje komunikacyjne.

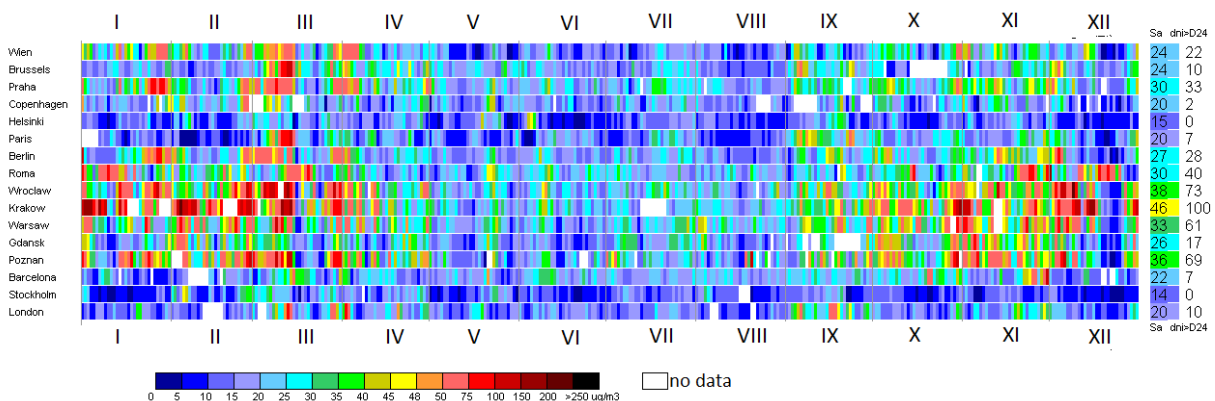
Tabela 5.1. Średnioroczne stężenia PM₁₀ na wybranych stacjach w europejskich miastach (źródło: Chlebowska-Styś i in. 2017)

Kraj	Miasto	Typ stacji	Średnioroczne stężenie PM ₁₀ [µg/m ³]				
			2010	2011	2012	2013	2014
Austria	Wiedeń	Tła miejskiego	27	27	23	23	21
Austria	Wiedeń	Tła miejskiego	31	32	26	26	23
Belgia	Bruksela	Tła miejskiego	26	27	25	24	23
Belgium	Brussel	Komunikacyjna	27	27	24	24	23
Czechy	Praga	Tła miejskiego	25	26	24	25	26
Czechy	Praga	Komunikacyjna	32	30	27	27	28
Niemcy	Berlin	Tła miejskiego	25	23	21	21	23
Niemcy	Berlin	Komunikacyjna	33	30	27	27	31
Dania	Kopenhaga	Tła miejskiego	12	nd	17	nd	19
Dania	Kopenhaga	Komunikacyjna	26	32	28	27	28
Hiszpania	Barcelona	Tła miejskiego	27	28	27	21	22
Hiszpania	Barcelona	Komunikacyjna	33	36	35	26	28
Finlandia	Helsinki	Tła miejskiego	14	13	11	12	15
Finlandia	Helsinki	Komunikacyjna	23	22	18	21	21
Francja	Paryż	Tła miejskiego	26	24	27	26	18
Francja	Paryż	Komunikacyjna	39	39	37	36	29
Wielka Brytania	Londyn	Tła miejskiego	17	21	18	18	19
Wielka Brytania	Londyn	Komunikacyjna	26	29	25	26	25
Węgry	Budapeszt	Tła miejskiego	32	33	29	28	29
Węgry	Budapeszt	Komunikacyjna	36	38	28	31	36
Włochy	Rzym	Tła miejskiego	28	31	28	26	27
Włochy	Rzym	Komunikacyjna	34	35	34	31	30
Polska	Gdańsk	Tła miejskiego	27	25	22	20	26
Polska	Kraków	Tła miejskiego	48	54	53	44	46
Polska	Kraków	Komunikacyjna	79	76	66	60	64
Polska	Poznań	Tła miejskiego	38	39	33	27	32
Polska	Warszawa	Tła miejskiego	35	35	37	32	32
Polska	Warszawa	Komunikacyjna	52	49	39	40	42
Polska	Wrocław	Tła miejskiego	48	39	39	36	35
Polska	Wrocław	Komunikacyjna	62	53	nd	nd	nd
Szwecja	Sztokholm	Tła miejskiego	13	15	13	15	14
Szwecja	Sztokholm	Komunikacyjna	25	29	24	28	22

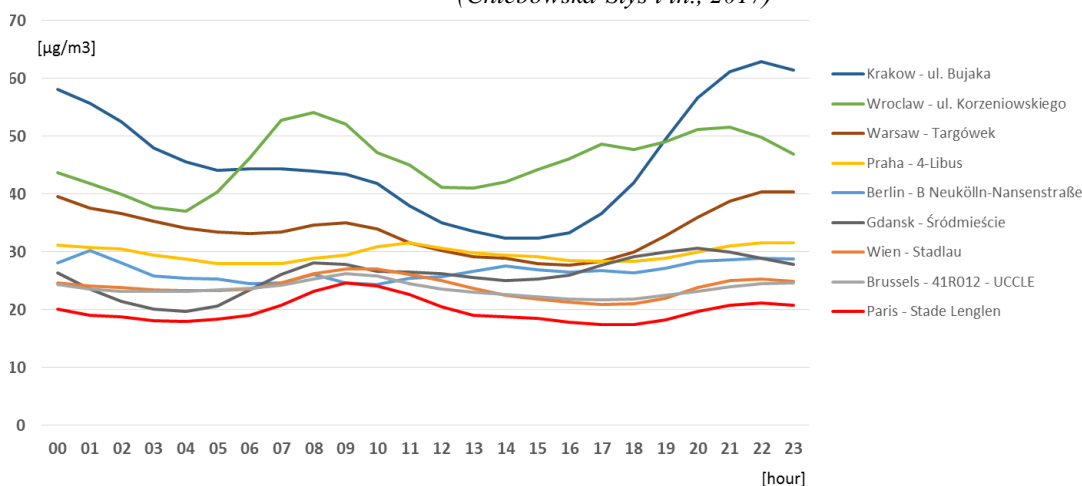
Z przeanalizowanych danych wynika, że im dalej na wschód kontynentu, tym wyraźniej zarysowuje się sezonowa zmienność stężeń pyłów zawieszonych (Rysunek. 5.1). Głównie w polskich miastach w sezonie zimowym występują wysokie stężenia pyłów zawieszonych, w północnej części Europy praktycznie nie obserwuje się sezonowych zmian stężeń pyłów zawieszonych. Wyższe stężenia na wschodzie Europy spowodowane są zarówno panującymi tam warunkami meteorologicznymi i geograficznymi ale również dostępnością węgla jako

podstawowego paliwa, na którym opiera się gospodarka. W europejskich miastach charakteryzujących się dobrym przewietrzaniem i wysokim stopniem gazyfikacji stężenia pyłów zawieszonych przez cały rok pozostają na zbliżonym, zazwyczaj niskim poziomie. W pozostałych miastach, w których stężenia są na średnim poziomie i nie obserwuje się zmienności sezonowej jako źródło emisji pyłów można podejrzewać emisję z komunikacji.

Dla pyłu PM_{10} obserwuje się również zmienność w cyklu dobowym. Na terenie Polski występują dwa maksima w ciągu doby (rysunek 5.2). Najwyższe dzienne stężenia PM_{10} obserwuje się wieczorem i późnym wieczorem (18.00-23.00), a następnie rano (6.00-9.00). Zjawisko to jest skorelowane z rytmem ogrzewania budynków - mieszkańcy zaczynają ogrzewać domy po powrocie z pracy (po południu), a następnie powtarzają ten krok w godzinach porannych. Ponadto należy wziąć pod uwagę wpływ gorszych warunków rozproszenia zanieczyszczeń, które występują w godzinach nocnych. W innych europejskich miastach (Paryż, Praga, Berlin, Wiedeń i Bruksela) obserwuje się niewielki wzrost stężenia PM_{10} w godzinach porannych, w czasie, gdy ludzie podróżują do pracy.



Rysunek 5.1. Średnie dobowe stężenia PM_{10} na wybranych europejskich stacjach tła miejskiego w 2014 r. (Chlebowska-Styś i in., 2017)



Rysunek 5.2. Godzinowe stężenia PM_{10} uśrednione w ciągu roku dla wybranych stacji tła miejskiego (Chlebowska-Styś i in., 2017)

5.2. Zanieczyszczenie powietrza pyłami w wybranych miastach Polski

Na terenie Polski obserwuje się wyraźną zmienność sezonową w stężeniach pyłów zawieszonych. Problem z wysokimi stężeniami zanieczyszczeń występuje w sezonie jesiennym i zimowym i jest wyraźnie skorelowany z warunkami meteorologicznymi. Im niższe temperatury powietrza i większa liczba cisz wiatrowych tym stężenia pyłów są wyższe. Zjawisko to związane jest z kulturą ogrzewania budynków oraz z powszechnym dostępem do węgla kamiennego czy brunatnego, który w Polsce jest podstawowym nośnikiem energii. Analizując dane pochodzące z bazy danych Głównego Inspektoratu Ochrony Środowiska zauważyć można, że stężenia pyłów w sezonie grzewczym są niemalże dwukrotnie wyższe niż w sezonie pozagrzewczym. Zależność tą obserwuje się zwłaszcza na południu kraju, natomiast im dalej na północ tym różnica ta jest mniejsza. Poza tym, podkreślić należy, że również stężenia zanieczyszczeń pyłowych spadają w kierunku północnym. To zjawisko z kolei związane jest z warunkami meteorologicznymi i położeniem geograficznym. Generalnie na południu kraju przewietrzanie terenu jest znacznie utrudnione z racji występowania kotlin górskich, równocześnie prędkość wiatru w tym rejonie Polski jest niższa niż na północy. Złe warunki do dyspersji zanieczyszczeń i jednoczesny bezpośredni dostęp do surowca jakim jest węgiel powodują silne zanieczyszczenie powietrza w tym rejonie kraju. Średniodobowe stężenia PM₁₀ niekiedy nie spadają poniżej normy (50 µg/m³) przez cały sezon grzewczy przyczyniając się tym samym do pogorszenia jakości życia mieszkańców. Północna część kraju charakteryzuje się dobrym przewietrzaniem, silniejsze niż na południu wiatry oraz płaska rzeźba terenu sprawiają, że warunki dyspersji zanieczyszczeń w tym rejonie są dobre (tabela 5.2 i 5.3).

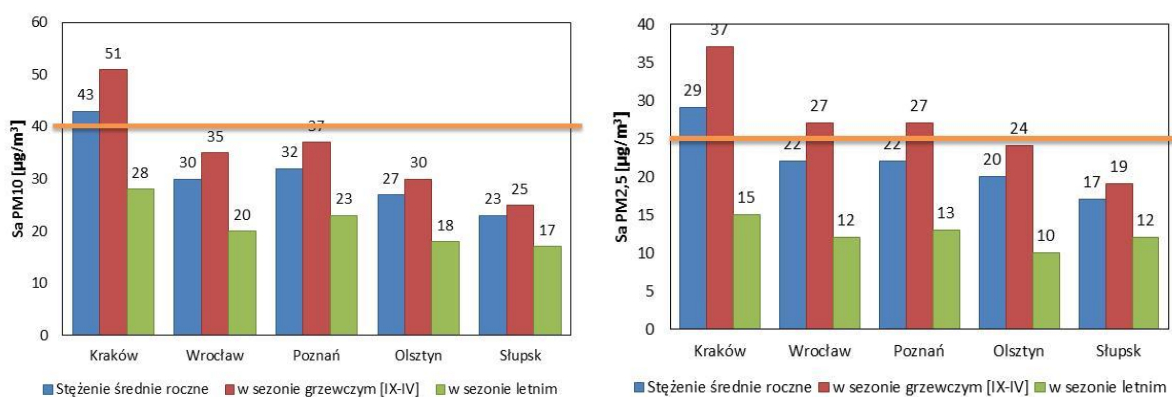
Tabela 5.2. Średnioroczne stężenia PM₁₀ w latach 2010–2015 (źródło: opracowanie własne na podstawie danych PMŚ)

Rok	Stężenie średnie roczne	Stęż. śr. roczne w stosunku do wartości dop.	Stężenie średnie w sezonie grzewczym [IX-IV]	Stęż. śr. w sezonie grzewczym w stosunku do wart. dop.	Stężenie średnie w sezonie letnim [V-VIII]	Stęż. średnie w sezonie letnim w stosunku do wart. dop.
	[µg/m ³]	[%]	[µg/m ³]	[%]	[µg/m ³]	[%]
Kraków, ul. Bujaka						

Rok	Stężenie średnie roczne	Stęż. śr. roczne w stosunku do wartości dop.	Stężenie średnie w sezonie grzewczym [IX- IV]	Stęż. śr. w sezonie grzewczym w stosunku do wart. dop.	Stężenie średnie w sezonie letnim [V-VIII]	Stęż. średnie w sezonie letnim w stosunku do wart. dop.
	[$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	[%]	[$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	[%]	[$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	[%]
2010	50	124	bd	bd	29	73
2011	55	137	70	175	24	60
2012	53	132	65	163	28	69
2013	46	115	57	143	24	61
2014	47	117	59	148	22	56
2015	46	114	55	138	26	66
2016	40	100	49	124	23	57
2017	43	108	56	139	22	54
2018	43	108	51	129	28	69
Wrocław, Wyb. Jana Conrada-Korzeniowskiego						
2010	62	155	79	198	44	110
2011	53	133	68	170	38	95
2012	38	95	52	130	25	63
2013	37	93	47	118	26	65
2014	38	95	49	123	27	68
2015	37	93	46	115	27	68
2016	36	90	42	104	25	61
2017	31	78	36	91	29	71
2018	30	75	35	87	20	51
Poznań, ul. Polanka (od 2016 ul. Dąbrowskiego)						
2010	39	97	47	118	22	56
2011	40	99	45	120	23	58
2012	36	91	44	109	22	55
2013	30	74	35	88	19	46
2014	36	90	42	98	23	58
2015	35	87	39	89	26	64
2016	30	75	36	87	19	46
2017	29	73	35	93	18	44
2018	32	80	37	93	23	57
Olsztyn, ul. Puszkina						
2010	22	64	24	59	18	44
2011	20	51	21	53	19	46
2012	26	64	28	71	20	50
2013	27	68	28	71	25	63
2014	30	74	33	82	23	58
2015	28	69	30	74	24	60
2016	24	60	27	68	16	40
2017	23	58	26	66	18	46
2018	27	68	30	76	18	45
Ślupsk, ul. Kniaziewiczza						
2010	28	71	31	80	21	53
2011	27	66	31	77	18	45
2012	26	64	29	72	19	48
2013	22	55	22	54	17	42
2014	25	62	29	72	17	41
2015	24	59	26	65	19	47
2016	19	76	22	88	14	56
2017	21	84	23	92	17	68
2018	23	92	25	100	17	68

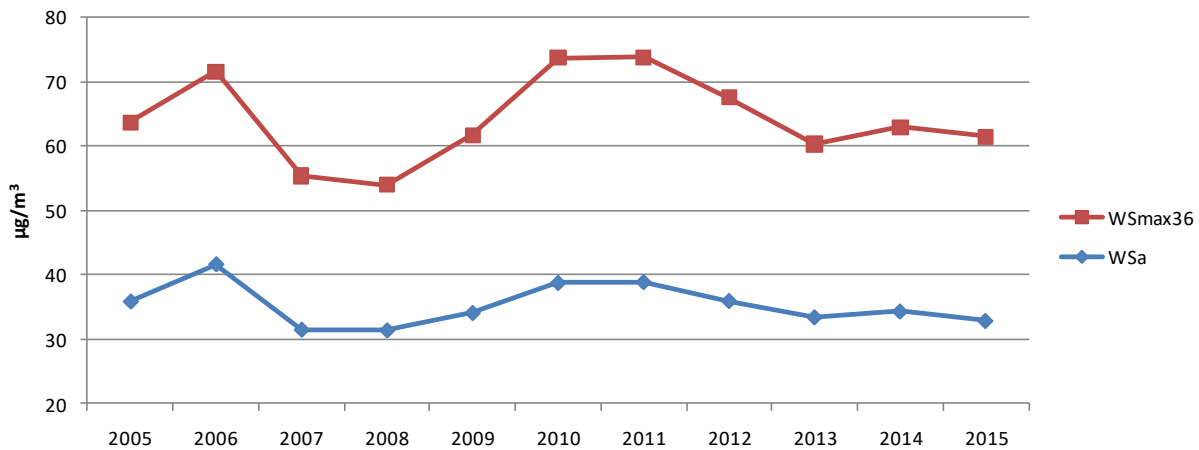
Tabela 5.3. Średnioroczne stężenia $\text{PM}_{2,5}$ w latach 2010–2015 (źródło: opracowanie własne na podstawie danych PMS)

Rok	Stężenie średnie roczne	Stęż. śr. roczne w stosunku do wartości dop.	Stężenie średnie w sezonie grzewczym [IX-IV]	Stęż. śr. w sezonie grzewczym w stosunku do wart. dop.	Stężenie średnie w sezonie letnim [V-VIII]	Stęż. średnie w sezonie letnim w stosunku do wart. dop.
	[$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	[%]	[$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	[%]	[$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	[%]
Kraków, ul. Bujaka						
2010	34	138	bd	bd	17	67
2011	38	153	49	196	bd	bd
2012	35	140	45	180	16	62
2013	32	127	40	138	17	66
2014	32	130	42	169	13	52
2015	32	129	40	161	16	35
2016	29	116	40	161	14	54
2017	31	124	40	160	13	53
2018	29	116	37	147	15	61,0
Wrocław, Wyb. Jana Conrada-Korzeniowskiego						
2010	32	128	48	192	17	68
2011	28	112	42	168	15	60
2012	27	108	41	164	12	48
2013	28	112	38	152	18	72
2014	23	92	32	128	16	64
2015	23	92	30	120	15	60
2016	24	96	29	116	13	52
2017	23	92	29	116	11	44
2018	22	88	27	108	12	48
Poznań, ul. Polanka (od 2016 ul. Dąbrowskiego)						
2010	32	125	40	159	14	56
2011	31	122	39	154	15	59
2012	29	114	29	114	15	58
2013	22	86	27	107	11	44
2014	21	85	27	107	11	42
2015	19	76	22	90	12	48
2016	29	116	35	140	18	72
2017	22	88	28	112	12	48
2018	22	88	27	107	13	52
Olsztyn, ul. Puszkina						
2010	20	76	22	89	9	38
2011	19	77	23	93	12	46
2012	18	72	21	86	11	45
2013	16	63	19	71	10	41
2014	17	67	21	83	9	35
2015	17	68	20	81	10	40
2016	15	60	16	64	8	32
2017	17	68	18	72	10	40
2018	20	80	24	96	10	40
Słupsk, ul. Kniaziewiczza						
2010	18	74	23	90	10	40
2011	18	70	19	77	10	40
2012	16	65	18	72	9	35
2013	19	63	15	60	10	40
2014	16	64	19	80	8	33
2015	14	55	16	64	10	40
2016	15	60	17	68	10	40
2017	15	60	16	64	9	36
2018	17	68	19	76	12	48



Rysunek 5.3. Średnioroczne oraz sezonowe wartości stężeń PM_{10} i $PM_{2,5}$ (w $\mu\text{g}/\text{m}^3$) w 2018 roku w wybranych miastach (źródło: opracowanie własne na podstawie danych PMS/GIOŚ).

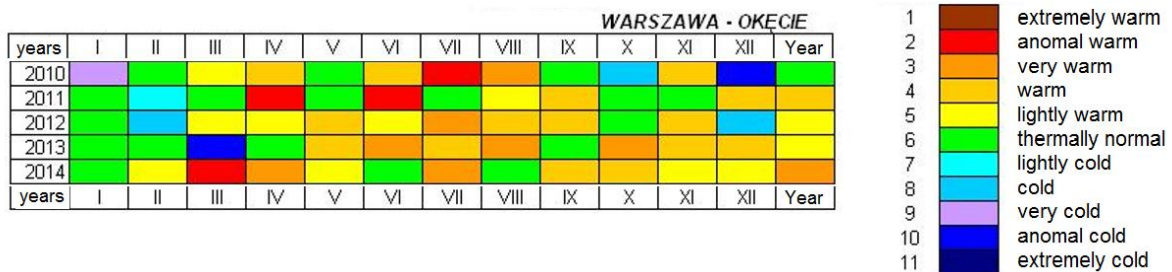
Zgodnie z powyższym problem jakości powietrza na terenie Polski występuje głównie w sezonie zimowym. Rozpatrując stężenia pyłów zawieszonych w ciągu całego roku zauważyć należy, że normy roczne zazwyczaj są dotrzymanywane. Instytut Ochrony Środowiska – Państwowy Instytut Badawczy (IOŚ-PIB) wykazał, że od 2010 roku w Polsce obserwuje się spadek stężeń PM_{10} – zarówno średniorocznych jak i średnio dobowych. Indeks średniorocznych stężeń PM_{10} , obliczony dla Polski zgodnie z metodyką opisaną w (Iwanek i Kobus 2016) od 2007 roku nie przekracza $40 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (rysunek 5.4.). Jednakże sytuacja w polskich miastach jest zdecydowanie gorsza. Wartość indeksu obliczona dla poszczególnych miast, jest wyższa niż w przypadku indeksu uśrednionego dla całego roku. Stężenia w Krakowie i Warszawie są wyższe o około $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$ od średniej obliczonej dla kraju. Mimo, iż średnie roczne stężenia PM_{10} na terenie Polski od kilku lat utrzymują się na poziomie poniżej normy, to obserwuje się przekroczenie dozwolonej liczby dni z przekroczeniem wartości $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Sytuacja ta ma miejsce, głównie w miesiącach zimowych co również potwierdza, że problem zanieczyszczenia powietrza pyłami w Polsce jest zjawiskiem sezonowym. Odnosząc dane Instytutu Meteorologii i Gospodarki Wodnej (IMGW) (rysunek 5.4.) do występujących w Polsce w latach 2010-2014 stężeń PM_{10} obserwuje się wyraźne relacje między temperaturą powietrza a stężeniem PM_{10} w powietrzu (np. anomalii zimnej i bardzo zimnej) (rysunek 5.5). To kolejny dowód na to, iż emisja pyłów z sektora komunalno-bytowego w Polsce jest znacząca. Niskie temperatury zmuszają mieszkańców Polski do ogrzewania domów i spalania złej jakości węgla (co związane z ich sytuacją gospodarczą i niską świadomością ekologiczną) wpływa na pogorszenie jakości powietrza na obszarach miejskich. Ponadto, częste występowanie w sezonie zimowym niskiej prędkości wiatru, wysokiego ciśnienia atmosferycznego i inwersji temperatury może sprzyjać wystąpieniu sytuacji smogowej.



Źródło danych: PMS - Inspekcja Ochrony Środowiska

Opracowanie: Instytut Ochrony Środowiska - PIB

Rysunek 5.4. Średnie roczne stężenia PM₁₀ (WSa) oraz liczba dni z przekroczeniami wartości 50 µg/m³ w Polsce w latach 2007-2015. (źródło: Iwanek i in. 2016)



Rysunek 5.5. Termiczna klasyfikacja miesięcy i lat wg danych IMGW – PIB. (źródło: Chlebowska-Styś i in., 2017)

W pracy pt. *The impact of road transport of air quality in selectet Polish cities* (Chlebowska-Styś i in. 2020) analizie poddano wpływ komunikacji na jakość powietrza w polskich miastach. Dla pyłu zawieszonego PM₁₀ obliczone zostały Sa (średnia roczna), L>50 (liczba dni z wartością powyżej 50 µg/m³) oraz Perc. 90.4. Z analizy danych wynika, że stężenie średnioroczne, dla którego norma wynosi 40 µg/m³, w latach 2010-2015, zostało przekraczane 2 razy we Wrocławiu na stacji komunikacyjnej, 12 razy w Krakowie (6 razy na stacji komunikacyjnej i 6 na stacji tła miejskiego) oraz 4 razy w Warszawie na stacji komunikacyjnej (tabela 5.4). Wyższe stężenia obserwowano na stacjach komunikacyjnych (38,6-79,0 µg/m³). Zgodnie z obowiązującym prawem, w roku dopuszcza się 35 dni z wartością powyżej 50 µg/m³. W analizowanym okresie wartość ta została dotrzymana tylko raz w Poznaniu przy ul. Dąbrowskiego. Wyższe wartości L>50 stwierdzono ponownie na stacjach komunikacyjnych. Podobną zależność zaobserwowano dla Perc. 90.4 - wyższe wartości występowały na stacjach komunikacyjnych.

Wyższe średnioroczne stężenia PM_{2,5} (Sa), podobnie jak w poprzednich przypadkach, stwierdzono na stacjach komunikacyjnych. Najwyższe stężenia występowały w Krakowie natomiast najniższe w Poznaniu i Warszawie na stacjach tła miejskiego. Średnioroczna norma dla PM_{2,5} od 2015 roku wynosi 25 µg/m³, wcześniej obowiązywał margines tolerancji. Odnosząc się jednak do wartości obowiązującej do 2020 roku zauważyć można, że w analizowanym okresie czasu, wartość ta była wielokrotnie przekraczana. Norma została dotrzymana jedynie w 10 przypadkach: 2 razy we Wrocławiu na stacji komunikacyjnej, 5 razy w Warszawie (1 raz na stacji komunikacyjnej, 4 razy na stacji tła miejskiego) i 3 razy w Poznaniu na stacji tła miejskiego.

Tabela. 5.4. Statystyki obliczone dla pyłu PM₁₀ i PM_{2,5} w latach 2010-2015 (źródło: Chlebowska i in. 2020)

Rok	Miasto	Typ stacji	Kod stacji	Sa PM ₁₀ [µg/m ³]	L>50 PM ₁₀ [-]	Perc. 90.4 PM ₁₀ [µg/m ³]	Sa PM _{2,5} [µg/m ³]
2010				61,9	183	111,0	Nd
2011				53,1	146	97,0	32,3
2012	Wrocław	komunikacyjna	DsWrocAlWisn	nd	nd	nd	30,7
2013				nd	nd	nd	30,4
2014				nd	nd	nd	28,6
2015				nd	nd	nd	30,3
2010							nd
2011	Wrocław	tła miejskiego	DsWrocWybCon	38,8	54	80,0	28,3
2012				38,1	71	86,0	26,8
2013				36,5	77	63,2	27,8
2014				37,7	73	66,4	23,1
2015				36,6	69	66,0	22,9
2010	Kraków	komunikacyjna	MpKrakAlKras	79,0	223	150,8	61,1
2011				76,6	200	151,8	55,0
2012				65,9	132	134,7	46,2
2013				59,7	158	112,7	43,5
2014				63,9	188	128,1	45,0
2015	67,8	200	132,4	43,8			
2010	Kraków	tła miejskiego	MpKrakBujaka*	47,9	65	103,0	35,6
2011				54,2	127	121,0	37,3
2012				53,5	116	110,0	41,3
2013				44,4	106	94,0	33,4
2014				46,3	100	96,0	33,0
2015	45,1	99	90,0	33,7			
2010	Warszawa	komunikacyjna	MzWarAlNiepo	52,4	150	89,2	Nd
2011				49,1	129	80,2	31,6
2012				38,6	50	59,4	25,1
2013				39,7	75	63,6	31,2
2014				41,7	84	65,5	29,9
2015	41,1	80	71,4	24,1			

Rok	Miasto	Typ stacji	Kod stacji	Sa PM ₁₀ [µg/m ³]	L>50 PM ₁₀ [-]	Perc. 90.4 PM ₁₀ [µg/m ³]	Sa PM _{2,5} [µg/m ³]
2010	Warszawa	tła miejskiego	MzWarWokalna**	35,0	48	63,2	28,3
2011				35,9	56	65,1	24,2
2012				37,2	72	64,9	28,7
2013				33,8	46	55,2	22,4
2014				29,3	36	51,2	23,0
2015				31,5	41	53,7	21,0
2010	Poznań	tła miejskiego	WpPoznDabrow	37,7	81	81,5	30,9
2011				39,1	90	80,5	27,5
2012				33,2	59	62,9	24,4
2013				24,8	28	44,6	23,4
2014				33,0	51	59,2	26,4
2015				31,3	55	60,4	24,4
2010	Poznań	tła miejskiego	WpPoznPolank	38,4	80	82,8	nd
2011				39,0	84	80,6	nd
2012				36,2	69	75,7	nd
2013				29,5	44	55,0	nd
2014				35,7	69	63,3	nd
2015				34,7	54	65,6	nd

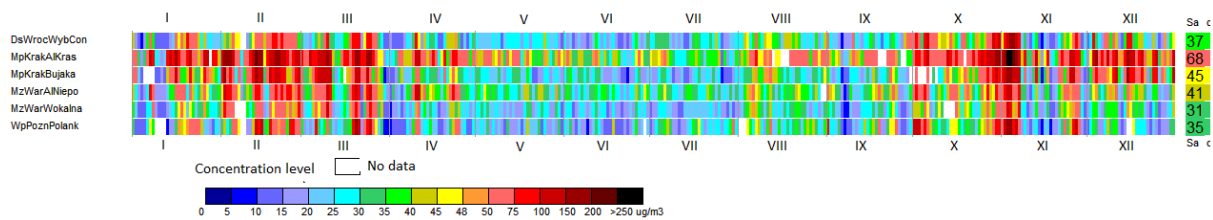
* Pomiary CO w Krakowie prowadzone były na stacji typu industrial o kodzie MpKraKulwar

** Pomiary CO w Warszawie prowadzone były na stacji typu background o kodzie MzWarKondrat

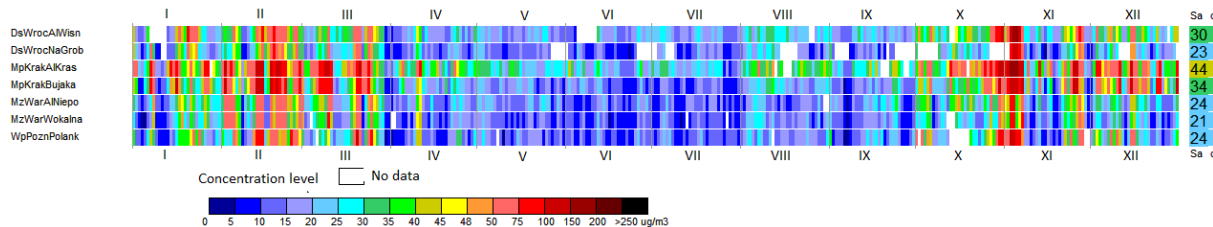
W tabeli wyróżniono wartości przekraczające odpowiednie poziomy dopuszczalne, określone w przepisach prawa. Oznaczenie „nd” wskazuje na brak danych dla określonej stacji i zanieczyszczenia lub ich dostępność lecz nie uwzględnienie w analizach.

Na wykresach mozaikowych zostały przedstawione roczne przebiegi średnich dobowych stężeń PM₁₀ i PM_{2,5} w 2015 roku (rysunek 5.6). Wyraźnie wykazują one, że wyższe stężenia zanieczyszczeń występowały na stacjach komunikacyjnych. Dodatkowo, w przypadku stacji komunikacyjnych wysokie wartości stężeń utrzymywały się na zbliżonym poziomie w ciągu całego roku, w przypadku stacji tła miejskiego wyższe stężenia obserwowano w sezonie jesienno-zimowym. Świadczy to o istotnym, i co ważne równym wpływie, emisji ze źródeł mobilnych w trakcie całego roku na jakość powietrza na terenie aglomeracjach miejskich. Wysokie koncentracje zanieczyszczeń pyłowych jedynie w chłodnym sezonie na stacjach tła miejskiego świadczą o wpływie niskiej emisji z sektora komunalno-bytowego na kształtowanie jakości powietrza w miastach.

a)

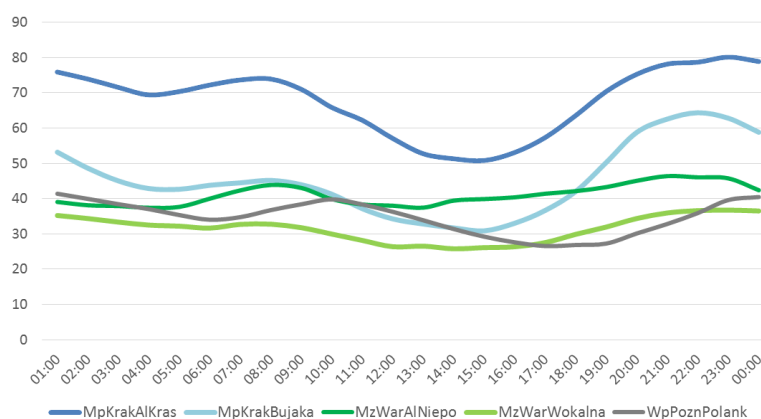


b)



Rysunek 5.6. Roczny przebieg średnich dobowych stężeń PM_{10} (a) i $PM_{2,5}$ (b) w 2015 roku (źródło: Chlebowska-Styś i in. 2020)

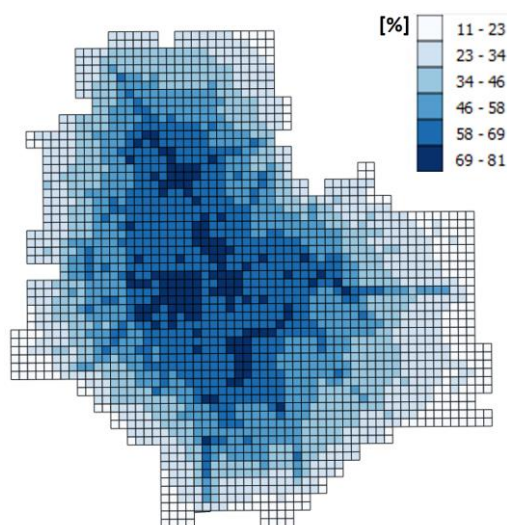
Zmienność dobowa stężeń zanieczyszczeń może świadczyć o wpływie danego źródła emisji na jakość powietrza. W przypadku PM_{10} obserwowano zbliżony poziom stężenia w ciągu całej doby, nieznacznie stężenie wzrastało w godzinach popołudniowych i utrzymywało się na tym poziomie do wczesnych godzin rannych. Zaznacza się jeszcze poranny wzrost stężeń, związany ze szczytem komunikacyjnym. Zjawisko to jest związane z dobowym rytmem funkcjonowania społeczeństwa. Mieszkańcy aglomeracji miejskich podróżują rano do pracy i szkół, wtedy obserwuje się wzrost ruchu samochodowego i tym samym wzrost stężeń NO_2 , który jest produktem spalania paliw w silnikach samochodowych, ponownie wzrost ruchu samochodowego i jednocześnie stężeń NO_2 obserwuje się w godzinach popołudniowych kiedy rozpoczynają się powroty do domu (rysunek 5.7). Mieszkańcy po powrocie do domu zaczynają ogrzewać swoje mieszkania z czym wiąże się wzrost stężeń PM_{10} w tych godzinach, widoczny zwłaszcza w miastach, w których udział emisji pyłu z sektora komunalno-bytowego jest znaczący.



Rysunek 5.7. Uśredniony dobowy przebieg stężeń PM_{10} w 2015 roku (źródło: Chlebowska i in. 2020)

Udział transportu samochodowego w generowaniu stężenia poszczególnych zanieczyszczeń w powietrzu jest zróżnicowany w analizowanych miastach. W ramach określonego miasta może być on również odmienny w różnych jego rejonach. Jest to związane z układem drogowym, gęstością ulic i ich obciążeniem ruchem oraz jego płynnością, ograniczeniem przewietrzania przez zabudowę, a także obecnością innych źródeł emisji. W przypadku Warszawy, jako stolicy Polski, transport można uznać za dominujący czynnik zanieczyszczenia powietrza, zwłaszcza w odniesieniu centralnego obszaru miasta oraz okolic głównych dróg. Potwierdzeniem tego są obliczenia modelowe wykonywane np. na potrzeby opracowania programu ochrony powietrza (Program..., 2013) dla strefy aglomeracja warszawska oraz zrealizowane w ramach ocen jakości powietrza. Struktura emisji pyłu PM_{10} w Warszawie dla roku 2011, zaprezentowana w pierwszym z tych dokumentów wskazuje na 63% udziału komunikacji samochodowej w całkowitym bilansie emisji tego zanieczyszczenia, pochodzącej z obszaru miasta. Zanieczyszczenia pochodzące z wysokich emitorów punktowych są w znacznej mierze transportowane poza obszar miasta i nie oddziałują bezpośrednio na kształtowanie się poziomów stężenia na jego obszarze.

Udział transportu w średniorocznych stężeniach pyłu PM_{10} w Warszawie, oszacowany na podstawie modelowania matematycznego dla roku 2015, dochodzi do przeszło 80% (rysunek 5.8). Maleje on wraz z przybliżaniem się do peryferyjnych rejonów miasta na rzecz lokalnej emisji powierzchniowej (indywidualne systemy grzewcze) i przede wszystkim napływu zanieczyszczeń z miejscowości podwarszawskich, gdzie jest duże oddziaływanie sektora komunalno-bytowego.



Rysunek 5.8. Procentowy udział emisji komunikacyjnej w średnim rocznym stężeniu PM_{10} w Warszawie w 2015 roku (źródło: Chlebowska-Styś i in. 2020)

Przedstawiona sytuacja dla Warszawy w odniesieniu do zanieczyszczenia powietrza pyłem PM₁₀ wiąże się, między innymi, z dobrze rozwiniętą siecią ciepłą i gazową w mieście, w związku z czym presja ze strony spalania paliw stałych w sektorze komunalno-bytowym jest stosunkowo niewielka na znacznym obszarze. Inaczej udziały te kształtują się w miastach, których oddziaływanie indywidualnych urządzeń grzewczych wykorzystujących paliwa stałe jest duże w różnych rejonach. Przykładem może być Kraków, gdzie spalanie paliw w sektorze komunalno-bytowym stanowi czynnik decydujący o zanieczyszczeniu, niemniej jednak udział transportu jest również znaczący.

5.3. Jakość powietrza w Poznaniu.

W pracy Seasonal variations of PM_{2.5} and PM₁₀ concentrations and inhalation exposure from PM-bound metals (As, Cd, Ni): first studies in Poznań (Poland) (Sówka i in. 2018) analizie poddano między innymi stężenia pyłów zawieszonych PM₁₀, PM_{2.5} oraz metali ciężkich w pyłe PM₁₀ w Poznaniu w latach 2010-2016.

Stwierdzono, że w latach 2010-2016 na żadnym stanowisku w Poznaniu średnioroczny dopuszczalny poziom PM₁₀ nie został przekroczony. Zaobserwowano, że w analizowanych latach, wartości stężeń średniorocznych wykazywały tendencję spadkową, w przypadku stanowiska przy ul. Polanka (punkt pomiarowy 1) stężenie PM₁₀ w 2010 roku było o 14% wyższe niż stężenie w 2016 roku, na stanowisku przy ul. Dąbrowskiego było wyższe o 19%, w przypadku dwóch pozostałych stanowisk również zaobserwowano spadki, ale były one niewielkie. Średnioroczne stężenie PM_{2.5} przekroczyło normę w 2011 oraz 2014 roku, w pozostałych latach wartości stężeń zbliżały się do wartości dopuszczalnej (tabela 5.5).

Tabela 5.5. Wartości średniorocznych stężeń PM₁₀ i PM_{2.5} oraz średnich stężeń w sezonie grzewczym i pozagrzewczym w Poznaniu w latach 2010-2016 (źródło: Sówka i in. 2018)

Rok	Sezon	Stężenie PM ₁₀ [µg/m ³]					Stężenie PM _{2.5} [µg/m ³]	
		ul. Polanka	ul. Dąbrowskiego	ul. Chwiałkowskiego	ul. Szymanowskiego	ul. Jana Pawła II	ul. Polanka	ul. Jana Pawła II

Rok	Sezon	Stężenie PM ₁₀ [µg/m ³]					Stężenie PM _{2.5} [µg/m ³]	
		ul. Polanka	ul. Dąbrowskiego	ul. Chwiałkowskiego	ul. Szymanowskiego	ul. Jana Pawła II	ul. Polanka	ul. Jana Pawła II
2010	Sa	38	37	-	-	-	25	-
	G	53	53	49	-	-	37	-
	NG	24	23	31	-	-	14	-
2011	Sa	39	39	-	-	-	28	-
	G	53	53	-	-	-	39	-
	NG	27	25	-	-	-	16	-
2012	Sa	36	33	-	29	-	24	-
	G	49	46	-	39	-	34	-
	NG	24	22	-	21	-	15	-
2013	Sa	30	25	32	21	-	23	-
	G	40	31	41	26	-	32	-
	NG	20	19	23	13	-	16	-
2014	Sa	36	37	35	26	-	26	-
	G	45	41	48	37	-	35	-
	NG	27	18	22	18	-	18	-
2015	Sa	35	31	33	26	-	24	-
	G	43	43	42	34	-	34	-
	NG	27	20	24	18	-	15	-
2016	Sa	33	30	32	27	-	24	-
	G	38	37	38	31	25	32	15
	NG	29	23	26	22	-	16	-
2017	Sa	-	-	-	-	-	-	-
	G	-	-	-	-	-	-	-
	NG	-	-	-	--	17	-	10

G – sezon grzewczy (X-III)

NG – sezon pozagrzewczy (IV-IX)

Na podstawie powyższej informacji można by przypuszczać, że jakość powietrza na terenie miasta jest dobra a zapylenie powietrza nie stanowi problemu. Jednakże dla pyłu zawieszonego PM₁₀ została określona jeszcze jedna norma – a mianowicie liczba dni w ciągu roku z przekroczeniem średniodobowej wartości 50 µg/m³ (L>50). W rozpatrywanym okresie, poza nielicznymi wyjątkami, była ona przekraczana na każdym stanowisku w mieście każdego roku. Wyjątek zaobserwowano jedynie dla stanowiska przy ul. Polanka w 2013 roku oraz dla stanowiska przy ul. Chwiałkowskiego w latach 2013-2016. Jednak również na tych

stanowiskach liczba dni z przekroczeniem wartości $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ w ciągu roku była wysoka i zbliżała się do normy (35 dni). Dni z przekroczeniami wartości $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ w ciągu doby częściej występowały w okresie jesienno-zimowym.

Z analizy danych w sezonie grzewczym oraz pozagrzewczym (tabela 5.5) wynika jasno, że wyższe stężenia pyłów (zarówno PM_{10} jak i $\text{PM}_{2.5}$) występują w sezonie grzewczym. W rozpatrywanym okresie w 14 przypadkach średnie stężenie PM_{10} w sezonie grzewczym przekroczyło normę określoną dla roku, w przypadku okresu pozagrzewczego w żadnym przypadku średnie stężenie nie osiągnęło dopuszczalnej normy - wynosiło od 33% normy przy ul. Szymanowskiego w 2013 do 78% normy przy ul. Chwiałkowskiego w 2010 rok. Średnie stężenie $\text{PM}_{2.5}$ w sezonie grzewczym w rozpatrywanym okresie było wyższe niż norma roczna, stanowiło od 126% normy w 2013 roku do 156% normy w 2011 roku. Stężenie w sezonie pozagrzewczym stanowiło około 50% normy (od 53% w 2010 roku do 71% w 2014). Powyższe informacje wskazują na poważny problem zapylenia miasta w sezonie grzewczym. Podobnie sytuacja wygląda w pozostałych polskich miastach (powietrze.gios.gov.pl). Na stanowiskach tłowych znaczące różnice pomiędzy sezonami wskazują na emisje z ogrzewania jako główne źródła zanieczyszczenia. Zgodnie z powyższym, należy przypuszczać, że na stan jakości powietrza w Poznaniu wpływ ma przede wszystkim emisja z sektora komunalno-bytowego w sezonie zimowym. Dodatkowo warunki meteorologiczne panujące w sezonie zimowym (częste występowanie cisz wiatrowych, inwersja temperatury) w połączeniu ze zwartą zabudową miejską utrudniają cyrkulację powietrza na obszarze miasta, potęgując tym samym szkodliwe działanie pyłów.

W tabeli 5.6 przedstawiono średnie wartości metali ciężkich w latach 2012-2016, w wybranych punktach pomiarowych na terenie Poznania. Zgodnie z określonymi w Dyrektywie 2004/107/WE Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 15 grudnia 2004 r. w sprawie arsenu, kadmu, rtęci, niklu i wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych w otaczającym powietrzu poziomy dopuszczalne wybranych PM_{10} -bound heavy metals, kształtują się następująco dla: Ni - $20 \text{ ng}/\text{m}^3$, As - $6 \text{ ng}/\text{m}^3$ oraz Cd - $5 \text{ ng}/\text{m}^3$ (Dz.U. 2012 poz. 1031, Dz. Urz. UE L 152 z 11.06.2008, str.1).

Najwyższe stężenie As stwierdzono w 2015 roku na stanowisku przy ul. Chwiałkowskiego. Wyższe stężenia As uzyskiwano w próbkach pochodzących z sezonu grzewczego niż z sezonu pozagrzewczego. Najwyższe stężenie As w sezonie grzewczym stwierdzono na stanowisku przy ul. Chwiałkowskiego w 2016 roku. W przypadku Cd najwyższe stężenie wystąpiło w 2012 roku, podobnie jak wyżej, wyższe stężenia

występowały w sezonie grzewczym. Podobnie jak w przypadku As i Cd, najwyższe stężenie niklu wystąpiło w 2012 roku. W 2012 i 2014 roku wyższe stężenia występowały w sezonie grzewczym natomiast w 2013 i 2016 stężenie Ni było wyższe w sezonie pozagrzewczym.

Tabela 5.6. Stężenia metali oznaczone w pyłe zawieszonym PM₁₀ w Poznaniu 2010-2016.

Metal	Stanowisko	Stężenie [ng/m ³]	2012	2013	2014	2015	2016	2017	2012-2016
As	ul. Chwiałkowskiego	Sa	2,10	1,82	1,23	2,34	1,95	-	1,89
		G	2,81	2,55	1,81	2,34	3,34	-	2,57
		NG	1,50	1,08	0,75	-	0,55	-	0,97
Cd	ul. Chwiałkowskiego	Sa	0,65	0,45	0,35	0,45	0,41	-	0,46
		G	0,92	0,65	0,55	0,45	0,52	-	0,62
		NG	0,43	0,24	0,18	-	0,25	-	0,28
Ni	ul. Chwiałkowskiego	Sa	2,15	1,30	1,00	1,04	0,69	-	1,24
		G	2,66	1,19	1,13	1,04	0,62	-	1,33
		NG	1,78	1,40	0,88	-	0,79	-	1,21

II. CZĘŚĆ BADAWCZA

6. Obszar i metodyka badań

6.1. Charakterystyka obszaru badań

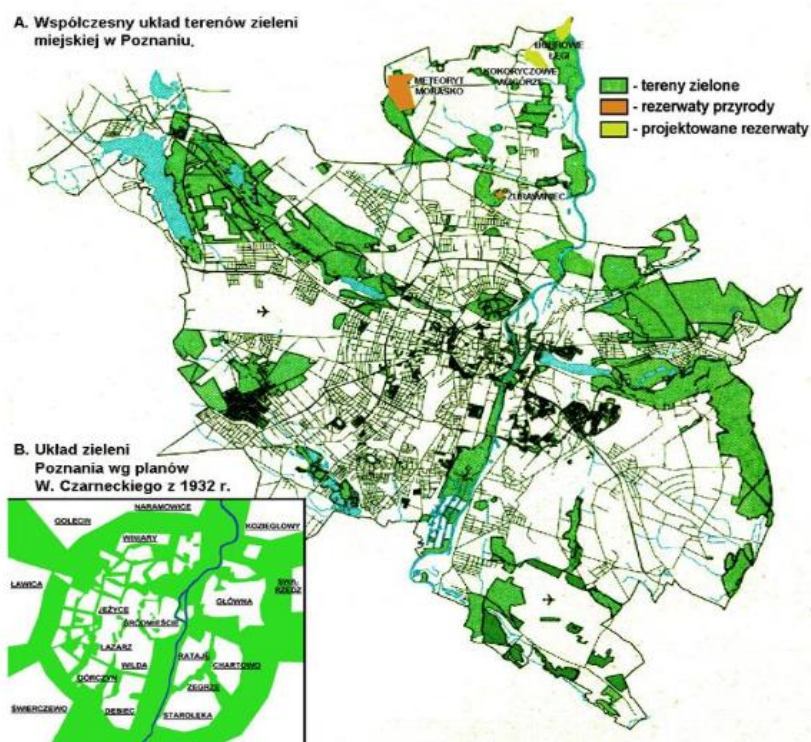
Badania przeprowadzono w Poznaniu – piątym pod względem liczby ludności i ósmym pod względem zajmowanej powierzchni miastem w Polsce. Jest ono położone w środkowo-zachodniej Polsce, na Pojezierzu Wielkopolskim nad rzeką Wartą, w centralnej części województwa wielkopolskiego. Miasto jest ważnym węzłem drogowym i kolejowym, znajduje się tam również międzynarodowy port lotniczy – Ławica. Jest to również ważny ośrodek przemysłowy, handlowy i turystyczny (rysunek 6.1). W granicach miasta funkcjonuje wiele uczelni wyższych, teatrów, kin. Działają tam również filharmonia, opera czy balet. Na 26 uczelniach wyższych kształci się ponad 120 tys. studentów.



Rysunek 6.1. Poznań z lotu ptaka – widok na Ostrów Tumski (źródło: aveos.pl)

Miasto położone jest na obszarze trzech mezoregionów fizjograficznych: zachodnia część na Pojezierzu Poznańskim, wschodnia na Równinie Wrzesińskiej, a najstarsza część miasta znajduje się na dnie zorientowanego wzdłuż osi północ-południe Poznańskiego Przełomu Warty (Kondracki, 1967). Te trzy obszary są częściami makroregionu Pojezierze Wielkopolskie. Poznań położony jest w dolinie rzeki Warty, a także w dolinach mniejszych

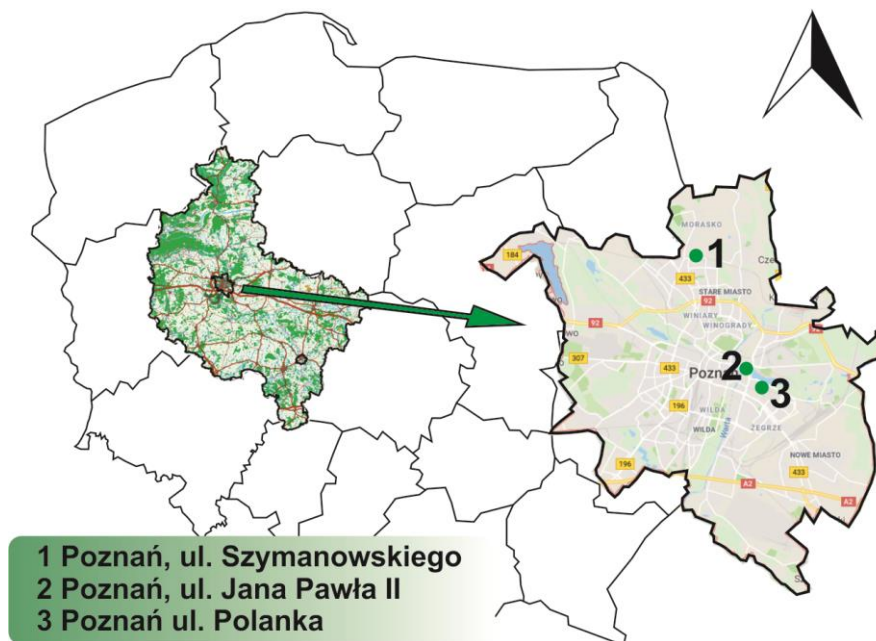
cieków: Bogdanki, Cybiny i Główniej. Ponad 56% obszaru Poznania znajduje się na terenach wysoczyznowych, położonych powyżej 80 m n.p.m. – około 36% powierzchni na wyższych terasach rzecznych oraz w obrębie rynien glacialnych, a ok. 8% na terasie zalewowej doliny Warty. Najwyżej położonym punktem na terenie miasta jest Góra Moraska (154 m n.p.m.), która znajduje się w jego północnej części. Najniższej położonym obszarem jest dolina Warty (50 m n.p.m.) (Urząd Miasta Poznania, 2003 i 2009). W Poznaniu przeważają wpływy mas powietrza polarnomorskiego, napływającego z Oceanu Atlantyckiego. Znacznie mniejsze znaczenie mają masy powietrza polarno-kontynentalnego oraz zwrotnikowego. W rejonie Poznania najczęściej występują wiatry zachodnie o prędkościach od 2 do 10 m/s. Rejon Poznania należy do obszarów o najmniejszych opadach w Polsce. Na podstawie danych z lat 1971–2000 obliczono, że średnioroczna wysokość opadu atmosferycznego wynosi 634 mm, przy największym średnim miesięcznym opadzie w lipcu (76 mm). Najniższa średnia miesięczna temperatura powietrza w Poznaniu wynosi $-1,0^{\circ}\text{C}$ dla stycznia. Najwyższa średnia miesięczna temperatura powietrza wynosi $18,2^{\circ}\text{C}$ dla lipca (WIOŚ w Poznaniu, 2000). System przyrodniczy miasta opiera się na pierścieniowo-radialnym układzie terenów zieleni w formie klinów odchodzących od centrum w kierunku peryferii. Wyróżnia się pięć klinów zieleni: wschodni w Dolinie Cybiny, północny w Dolinie Warty, zachodni w Dolinie Bogdanki, południowo-zachodni i południowy w Dolinie Warty. System klinów uzupełniany jest przez pierścieniowy układ terenów zieleni, na który składają się zespoły parków w pasie tak zwanych plant (Ring Stübena) oraz zieleń znajdująca się na terenie pierścienia fortów. Zwornikiem systemu klinowego miasta jest Park Cytadela, w pobliżu którego zaczynają się aż trzy z nich (wschodni, północny i zachodni) (Rysunek 6.2). Klinowo pierścieniowy układ zieleni otwartej w Poznaniu jest unikatowy na skale Europy. Spełnia nie tylko rolę turystyczną i rekreacyjną, ale przede wszystkim powstał w celu ochrony zasobów wodnych miasta oraz zachowaniu dobrego przewietrzania miasta. Zarówno położenie geograficzne jak i częściowe zachowanie klinów zieleni sprzyjają dobrej cyrkulacji powietrza w mieście. Występujące w zimie cisze wiatrowe oraz zjawisko inwersji temperatury, coraz ciaśniejsza zabudowa miasta w połączeniu z wysoką emisją zanieczyszczeń na obszarze miasta prowadzą do występowania sytuacji smogowych.



Rysunek 6.2. Współczesny układ terenów zieleni w Poznaniu w porównaniu do założeń z 1932 roku (źródło: Urbański i in., 2008)

6.2. Charakterystyka stanowisk pomiarowych

Na terenie miasta zlokalizowane są 4 stacje GIOŚ mierzące stężenia pyłów zawieszonych PM₁₀ oraz jedna stacja badająca stężenie PM_{2,5}. W ramach pracy doktorskiej pomiary pyłu zawieszonego prowadzono na dwóch stanowiskach WIOŚ w Poznaniu (obecnie GIOŚ) zlokalizowanych w Poznaniu oraz na jednym własnym stanowisku pomiarowym (rysunek 6.3). Stacje WIOŚ zostały wybrane po przeanalizowaniu dostępności filtrów po wykonaniu obowiązku sprawozdawczego WIOŚ w Poznaniu. W pyłe PM₁₀ na stacji przy ul. Szymanowskiego oraz w pyłe PM_{2,5} na stacji przy ul. Polanka nie są oznaczane żadne dodatkowe substancje. Dlatego też, za zgodą Wielkopolskiego Wojewódzkiego Inspektora Ochrony Środowiska w Poznaniu zostały one przekazane do dalszych analiz chemicznych.



Rysunek 6.3. Lokalizacja punktów pomiarowych (źródło: opracowanie własne)

Stanowiska WIOŚ, z których pochodziły filtr do analiz, działały w ramach Wojewódzkiej Sieci Monitoringu Powietrza a pomiary na nich prowadzone są zgodnie z Programem Państwowego Monitoringu Środowiska. Wybrane stację reprezentują typ stacji tło miejskie, spełniają kryteria określone w Rozporządzeniu Ministra Środowiska z dnia 13 września 2012 roku w sprawie dokonywania oceny substancji w powietrzu (Dz.U. 2012 poz. 1032).

Stanowisko pomiarowe przy ul. Szymanowskiego 17 zlokalizowane jest na terenie EmiTel Sp. z o.o. w pobliżu SLR Piątkowo (rysunek 6.4). Takie położenie stanowiska gwarantuje bezpieczeństwo sprzętu, bowiem wejście na teren prywatny możliwe jest jedynie po okazaniu przepustek. Stanowisko pomiarowe od zachodu graniczy z zabudową usługową oraz wielorodzinną, od północy i południa z zabudową wielorodzinną natomiast od zachodu i południowego zachodu z dzielnicą Poznania – Podolany, charakteryzującą się zabudową jednorodziną (rysunek 6.5). Osiedla budynków wielorodzinnych (wielokondygnacyjne bloki) podłączone są do miejskiej sieci ciepłej natomiast mieszkańcy Podolan w większości mają zagwarantowany dostęp do gazu ziemnego jako nośnika energii. Z inwentaryzacji przeprowadzonej przez WIOŚ w Poznaniu wynika jednak, że wielu mieszkańców z możliwości tej nie korzysta, domostwa ogrzewa używając innego paliwa, zazwyczaj deklarują węgiel lub drewno. Warunki meteorologiczne panujące w otoczeniu stacji są typowe dla strefy, w której się znajduje, nie ma również w pobliżu przeszkód, które mogłyby zaburzyć

proces dyspersji zanieczyszczeń. Na stanowisku pomiarowym przy ul. Szymanowskiego prowadzony jest wyłącznie manualny pomiar pyłu zawieszonego PM₁₀ (tabela 6.1).



Rysunek 6.4. Pobornik pyłu PM₁₀ przy ul. Szymanowskiego (autor: B. Gruchociak)



Rysunek 6.5. Najbliższe otoczenie stacji monitoringu powietrza przy ul. Szymanowskiego od strony północnej (a), południowej (b), wschodniej (c) i zachodniej (d) (autor: B. Gruchociak)

Tabela 6.1. Charakterystyka stacji monitoringu powietrza w Poznaniu przy ul. Szymanowskiego

Parametr	Charakterystyka
Kod krajowy stacji	WpPoznanSzymanowskiego17
Województwo	wielkopolskie
Nazwa i kod strefy	Aglomeracja poznańska

Adres	ul. Szymanowskiego 17, 60-685 Poznań
Współrzędne geograficzne	E 16.906200, N 52.459192
Typ obszaru	miejski
Typ stacji	tło miejskie
Data uruchomienia	01.01.2012
Właściciel	Wojewódzki Inspektorat Ochrony Środowiska w Poznaniu (obecnie GIOŚ)
Mierzone zanieczyszczenia i parametry meteorologiczne	pył zawieszony PM ₁₀
Parametry oznaczane w PM ₁₀	brak

Stacja pomiarowa przy ul. Polanka umiejscowiona jest na terenie Komisariatu Policji Poznań – Nowe Miasto (rysunek 6.6). O wyborze miejsca zdecydowały podobnie jak wyżej: dobre warunki dyspersji zanieczyszczeń oraz zapewnienie bezpieczeństwa sprzętu. Stacja pomiarowa od północy oraz północno-zachodu otoczona jest zabudową wielorodzinną ogrzewaną z lokalnych kotłowni. W niedalekiej odległości, w kierunku północnym znajduje się również sztuczny zbiornik wodny Jezioro Maltańskie. Od wschodu znajduje się zabudowa wielorodzinną ogrzewaną z miejskiej sieci ciepłej, natomiast od południowego zachodu zlokalizowana została duża galeria handlowa (rysunek 6.7). W odległości około 800 m na południowy wschód znajduje się emitor punktowy – Przedsiębiorstwo Malta-Decor zajmujące się produkcją papieru dekoracyjnego. Na stacji przy ul. Polanka prowadzi się automatyczny pomiar PM₁₀, PM_{2,5}, NO, NO_x, NO₂, SO₂ i CO, manualny pomiar PM_{2,5}, prowadzone są również pomiary podstawowych parametrów meteorologicznych (tabela. 6.2).



Rysunek 6.6. Stacja monitoringu powietrza przy ul. Polanka (autor: Anna Chlebowska-Styś)



Rysunek 6.7. Najbliższe otoczenie stacji monitoring powietrza przy ul. Polanka od strony północnej (a), południowej (b), wschodniej (c) i zachodniej (d) (autor: B. Gruchociak)

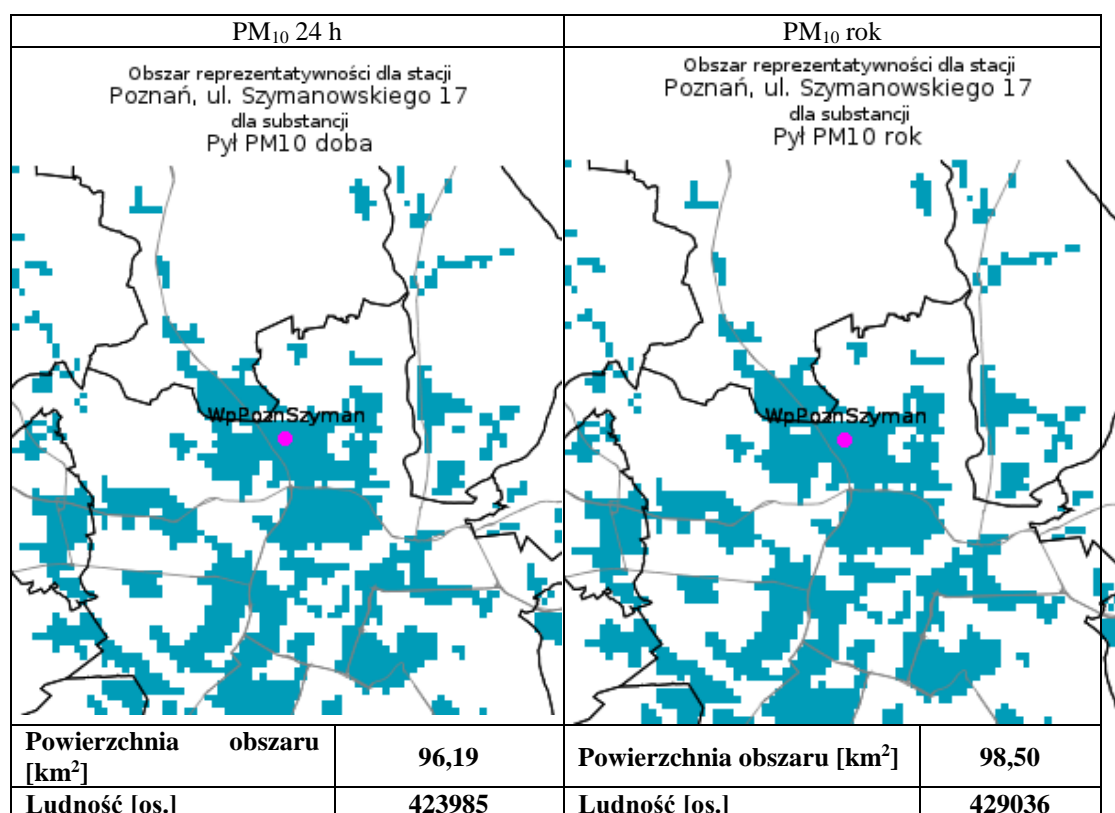
Tabela 6.2. Charakterystyka stacji monitoringu powietrza w Poznaniu przy ul. Polanka

Parametr	Charakterystyka
Kod krajowy stacji	WpPoznPolank
Województwo	Wielkopolskie
Nazwa i kod strefy	Aglomeracja Poznańska
Adres	ul. Polanka 24, 61-131 Poznań
Współrzędne geograficzne	E 16.95951944, N 52.39817500
Typ obszaru	Miejski
Typ stacji	Tło miejskie
Data uruchomienia	01.01.2010
Właściciel	Wojewódzki Inspektorat Ochrony Środowiska w Poznaniu (obecnie GIOŚ)
Mierzone zanieczyszczenia i parametry meteorologiczne	Metodą automatyczną: PM ₁₀ , PM _{2.5} , NO, NO _x , NO ₂ , CO, SO ₂ Metodą manualną: PM _{2.5} Parametry meteorologiczne: kierunek wiatru, prędkość wiatru, ciśnienie atmosferyczne, temperatura, wilgotność względna
Parametry oznaczane w PM ₁₀	Brak

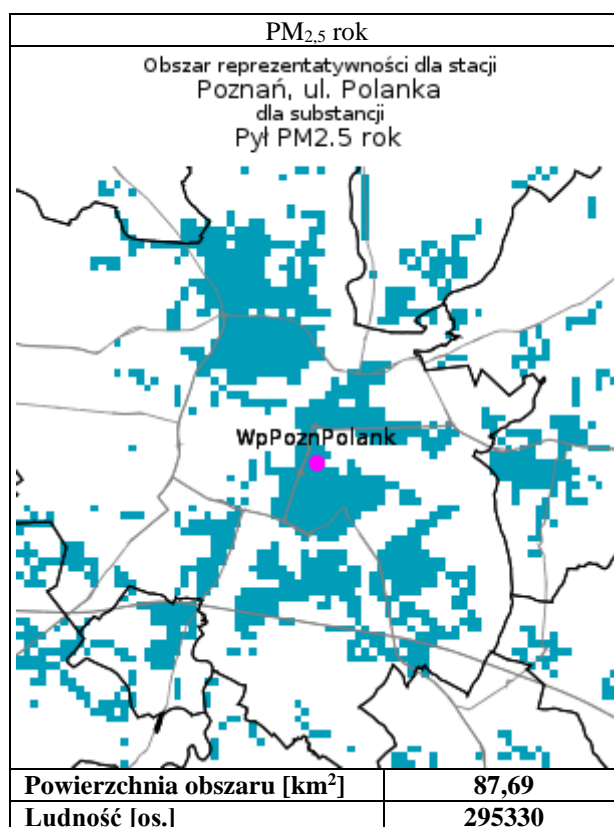
W 2016 roku dla stacji pomiarowych monitoringu jakości powietrza GIOŚ zostały wyznaczone obszary reprezentatywności. Wykonawca podczas analiz wykorzystał:

- dane meteorologiczne dla lat 2012 – 2014 pochodzą z modelu meteorologicznego WRF ARW (Weather Research and Forecasting), który jest mezoskalowym systemem numerycznego przewidywania pogody zaprojektowanym do symulacji warunków meteorologicznych, w wielu skalach przestrzennych, w oparciu o dane rzeczywiste lub prognozowane;
- bazę emisji EMEP (<http://www.ceip.at/>). Pobrana baza zasilila model mezoskalowy, który dostarczył informacji do określenia reprezentatywności dla stacji tła regionalnego; własną bazę emisyjną uwzględniającą informacje o emitorach punktowych, emisji z ogrzewania indywidualnego oraz o emisji z komunikacji;
- wyniki modelowania substancji za lata 2012-2014 – wykorzystano model modele CAMx oraz CALMET/CALPUFF;
- Informacje o rzeźbie oraz użytkowaniu terenu na podstawie programu CORINE Land Cover.

Obszar reprezentatywności dla stacji przy ul. Szymanowskiego wynosi 96 km² dla średniej dobowej oraz nieco ponad 98 km² dla średniej rocznej) (rysunek 6.8) W przypadku stacji przy ul. Polanka obszar reprezentatywności wynosi 87 km² dla średniej rocznej (rysunek 6.9)



Rysunek 6.8. Obszary reprezentatywności dla stacji monitoringu powietrza przy ul. Szymanowskiego (źródło: Ekometria, 2016)



Rysunek 6.9. Obszary reprezentatywności dla stacji monitoringu powietrza przy ul. Polanka (źródło: Ekometria, 2016)

Własne stanowisko pomiarowe zlokalizowano przy ul. Jana Pawła II 10. Jest to jedna z głównych ulic na terenie dwóch jednostek pomocniczych Poznania: Osiedla Ostrów Tumski-Śródka-Zawady-Komandoria i Osiedla Rataje na obszarze dawnej dzielnicy administracyjnej Nowe Miasto w Poznaniu. Ulica jest wspólnym fragmentem dla I ramy oraz II ramy komunikacyjnej. Jest to ulica dwujezdniowa z wydzielonym torowiskiem tramwajowym pomiędzy jezdniami. Odcinek ten zazwyczaj jest w znacznej mierze zakorkowany. Wybrana lokalizacja miała na celu odzwierciedlać wpływ emisji z komunikacji na jakość powietrza na danym obszarze. Poborniki pyłu (PM₁₀, PM_{2,5} i PM_{1,0}) zlokalizowane zostały na terenie Poznańskiego Centrum Superkomputerowo-Sieciowego (PCSS) afiliowanego przy Instytucie Chemii Bioorganicznej PAN (rysunek 6.10) Teren ten bezpośrednio graniczy z ulicą. Urządzenie zainstalowane zostały w odległości około 50 m od jezdni, na terenie zielonym należącym do PCSS. Od zachodu stanowisko graniczyło bezpośrednio z ulicą, tuż za nią znajduje się Jezioro Maltańskiego, od północy z terenami zielonymi, od zachodu z rzeką Cybiną natomiast od południa z Kampusem Politechniki

Poznańskiej. Na stanowisku pomiarowym prowadzono w sposób manualny pobór trzech frakcji pyłu: PM₁₀, PM_{2.5} i PM_{1.0}.



Rysunek 6.10. Najbliższe otoczenie stanowiska pomiarowego przy ul. Jana Pawła II (autor: Anna Chlebowska-Styś)

6.3. Terminy badań i charakterystyka warunków meteorologicznych

6.3.1. Terminy sesji pomiarowych

W ramach badań zostały przeprowadzone dwie kampanie pomiarowe: I kampania pomiarowa - w sezonie jesienno-zimowym (25.10-22.11.2016 r.) oraz II kampania pomiarowa - w sezonie wiosenno-letnim (05.06-02.07.2017 r.). Terminy pomiarów zostały zaplanowane na sezon grzewczy i poza grzewczy, tak aby możliwe było porównanie składu chemicznego pyłu w dwóch różnych termicznie sezonach.

6.3.2. Warunki meteorologiczne w roku 2016 i 2017

Charakterystykę warunków pogodowych na obszarze miasta Poznań w roku 2016 i 2017 opracowano na podstawie danych Instytutu Meteorologii i Gospodarki Wodnej w Warszawie, przedstawionych w Biuletynie Monitoringu Klimatu za rok 2016 i w Biuletynie Państwowej Służby Hydrologiczno-Meteorologicznej za rok 2017 oraz na podstawie pomiarów meteorologicznych prowadzonych na stacjach automatycznych monitoringu powietrza w Poznaniu należących do GIOŚ.

Średnia roczna temperatura powietrza na obszarze Polski w 2016 roku była wyższa przeciętnie o 1,3°C od normy wieloletniej 1971-2000, natomiast w 2017 roku średnia była wyższa od normy wieloletniej o 1,5 °C. W porównaniu z rokiem 2016, rok 2017 był cieplejszy. Zgodnie z jedenastostopniową klasyfikacją termiczną H. Lorenc, według danych

ze stacji meteorologicznej Poznań-Ławica, rok 2017 był ciepły a rok 2016 lekko ciepły. Październik i listopad 2016, podczas których prowadzono pomiary, wg klasyfikacji termicznej były normalne. Czerwiec 2017 zostały określony jako ciepły natomiast lipiec 2017 jako normalny (tabela 6.3).

Tabela 6.3. Termiczna klasyfikacja miesięcy w roku 2016 i 2017 dla stacji meteorologicznej Poznań-Ławica (źródło: IMGW 2016, 2017)

Miesiąc											
I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII
2016											
Normalny	Ciepły	Normalny	Lekko ciepły	Bardzo ciepły	Anormalnie ciepły	Lekko ciepły	Normalny	Ekstremalnie ciepły	Normalny	Normalny	Lekko ciepły
2017											
Normalny	Normalny	Bardzo ciepły	Normalny	Normalny	Ciepły	Normalny	Ciepły	Normalny	Bardzo ciepły	Ciepły	Ciepły

Średnia roczna suma opadów w roku 2016 w skali kraju wynosiła 110% normy (z okresy 1971-2000), natomiast w roku 2017 – 121% normy. Według skali Z. Kaczorowskiej, lata 2016 i 2017 zostały sklasyfikowane jako wilgotne. Miesiące z pierwszej kampanii pomiarowej (X i XI) zostały sklasyfikowane jako skrajnie wilgotny i wilgotny, natomiast miesiące z drugiej kampanii pomiarowej (VI i VII) jako bardzo wilgotny i skrajnie wilgotny (tabela 6.4).

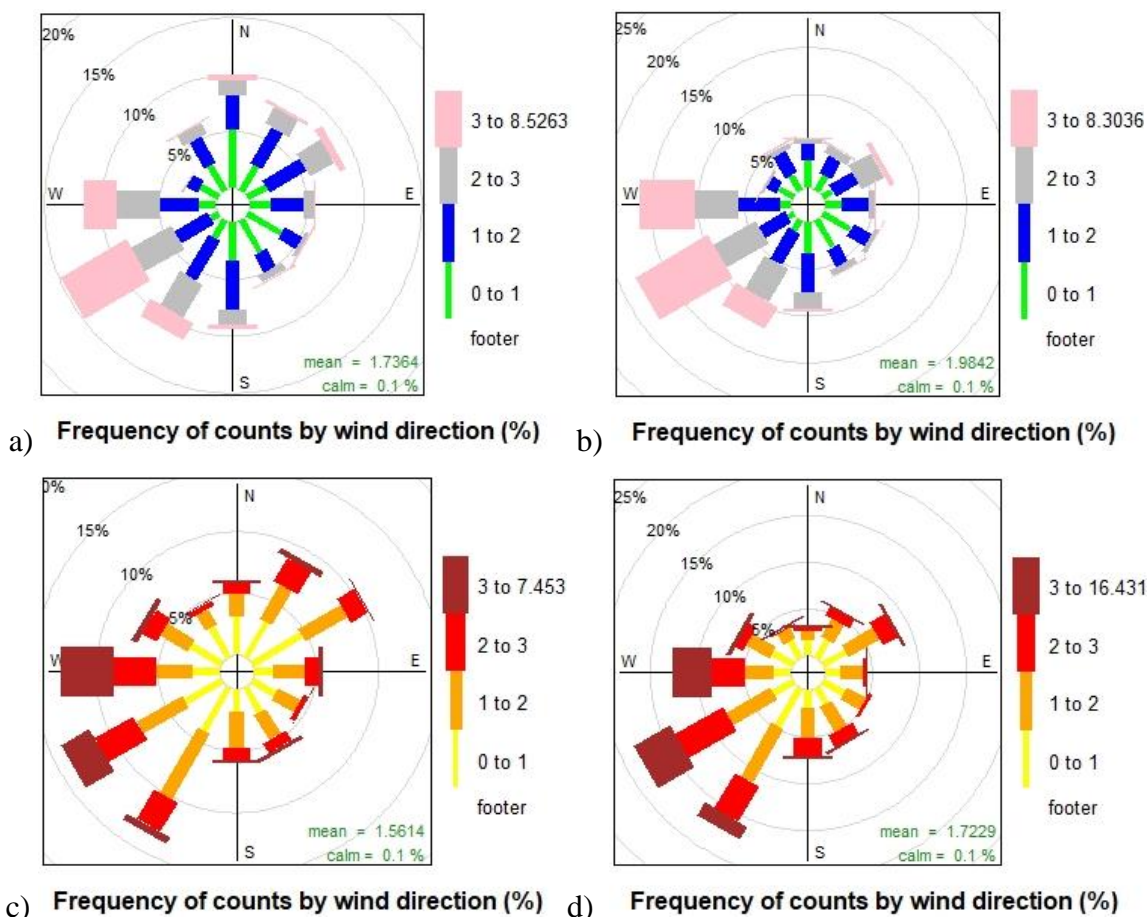
Tabela 6.4. Średniomiesięczne opady atmosferyczne w roku kalendarzowym 2016 i 2017 w Poznaniu (źródło: IMGW 2016, 2017)

Miesiąc	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII
2016												
Klasyfikacja wg. skali Z. Kaczorowskiej	bardzo wilgotny	skrajnie wilgotny	bardzo wilgotny	skrajnie wilgotny	suchy	wilgotny	skrajnie wilgotny	bardzo suchy	skrajnie suchy	skrajnie wilgotny	wilgotny	normalny
Suma opadu [mm]	39,1	40,9	45,3	47,8	41,3	74,3	128,3	36,3	3,4	75	37,8	38,5
% normy w odniesieniu do wielolecia (1971-2000)	133	179	137	153	88	120	169	66	8	215	115	99
Liczba dni z opadem	18	18	14	17	12	17	14	9	3	22	11	14
2017												

Klasyfikacja wg. skali Z. Kaczorowskiej	suchy	bardzo wilgotny	wilgotny	normalny	bardzo suchy	bardzo wilgotny	skrajnie wilgotny	skrajnie wilgotny	normalny	skrajnie wilgotny	wilgotny	normalny
Suma opadu [mm]	22,0	33,7	37,5	33,9	32,9	87,0	127,1	97,0	40,1	67,9	42,1	46,5
% normy w odniesieniu do wielolecia (1971-2000)	75	147	114	109	70	141	167	175	92	195	128	120
Liczba dni z opadem	12	13	11	13	12	17	18	13	14	19	20	24

W okresie od października 2016 do kwietnia 2017 pokrywa śnieżna zalegała zdecydowanie krócej niż w wieloleciu 1971–2000. W Poznaniu maksymalna grubość pokrywy śnieżnej wystąpiła w styczniu i wyniosła 5 cm.

W latach 2016, 2017, podobnie jak w wieloleciu (1971-2000), przeważały wiatry z kierunku zachodniego i południowo-zachodniego (rysunek 6.11).

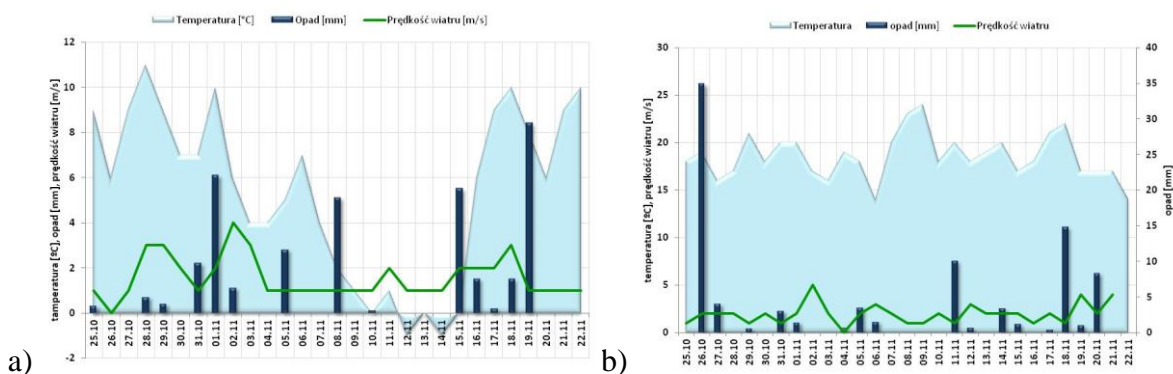


Rysunek 6.11. Róże wiatrów wykonane dla stacji pomiarowej przy ul. Polanka za 2016 rok (a) i 2017 rok (b) oraz dla stacji przy ul. Dąbrowskiego za 2016 rok (c) i 2017 rok (d) (źródło; opracowanie własne na podstawie danych GIOŚ)

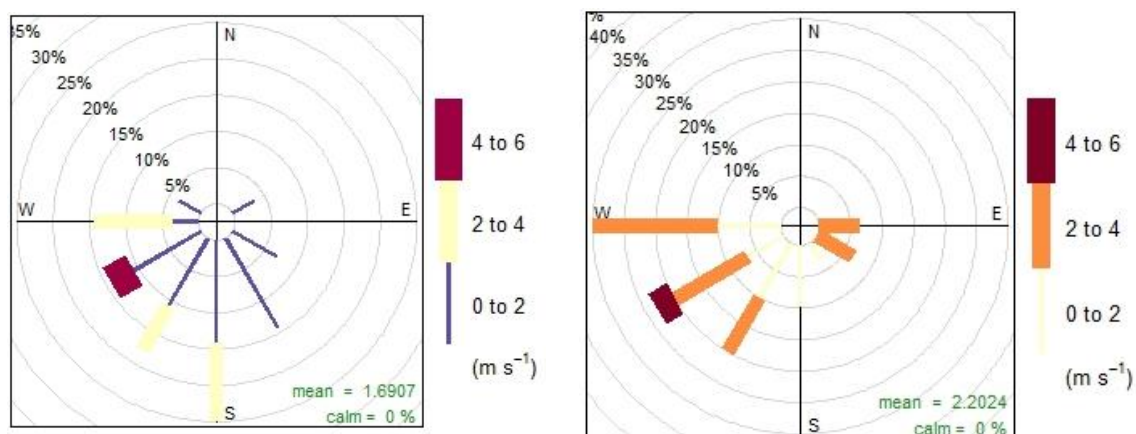
6.3.3. Warunki meteorologiczne podczas sesji pomiarowych

Dane meteorologiczne wykorzystane w opracowaniu pochodzą ze stacji pomiarowej WIOŚ przy ul. Polanka. Stacje meteorologiczne instalowane są razem z analizatorami zanieczyszczeń powietrza w celu ułatwienia interpretacji danych i w tym celu posłużą również w niniejszym opracowaniu.

W trakcie pierwszej sesji pomiarowej dominowały wiatry z kierunku południowo-zachodniego i południowego o średniej prędkości 2 m/s (rysunek 6.13a). Średnia temperatura powietrza wynosiła 5 °C natomiast średnia wilgotność względna powietrza była stosunkowo wysoka i wynosiła 87% (załącznik 1a). W trakcie drugiej sesji pomiarowej dominowały wiatry z kierunku zachodniego o średniej niskiej prędkości 2 m/s (rysunek 6.13b). Średnia temperatura powietrza wynosiła 19 °C natomiast średnia wilgotność względna była niższa o 20% niż w sezonie jesiennym i wynosiła 70% (załącznik 1b). Przebieg temperatury powietrza, prędkości wiatru oraz sumy opadów podczas pierwszej i drugiej kampanii pomiarowej przedstawiono na rysunku 6.12.



Rysunek 6.12. Przebieg prędkości wiatru, temperatury powietrza i sumy opadów podczas pierwszej (a) i drugiej (b) kampanii pomiarowej (źródło: opracowanie własne na podstawie danych GIOŚ i IMGW)



a) **Frequency of counts by wind direction (%)** b) **Frequency of counts by wind direction (%)**

Rysunek 6.13. Róże wiatrów wykreślone dla pierwszej (a) i drugiej (b) kampanii pomiarowej (źródło: opracowanie własne na podstawie danych GIOŚ)

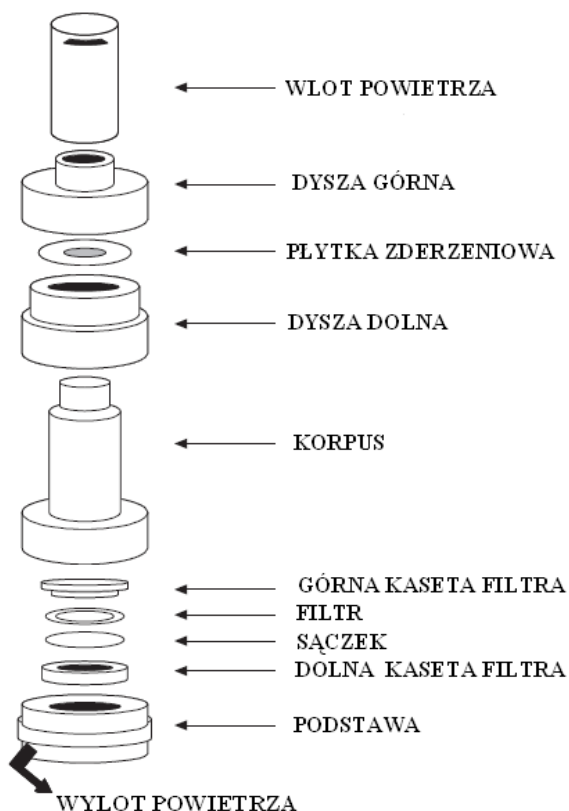
6.4. Pobór pyłu

Poboru pyłu PM_{10} przy ul. Szymanowskiego w trakcie I kampanii pomiarowej dokonywano przy pomocy impaktora sekwencyjnego niskoprzepływowego DERENDA PNS 16T-3.1 natomiast w trakcie II kampanii pomiarowej impaktorem sekwencyjnym niskoobjętościowym LVS marki Umwelttechnik MCZ GmbH typu MicroPNS LVS 16 charakteryzującego się przepływem $2,3 \text{ m}^3/\text{h}$. Oba impaktory posiadały magazyn filtrów na maksymalnie 14 sztuk. Jako materiał eksploatacyjny w pierwszym przypadku wykorzystywane były filtry kwarcowe Whatman QM-A o średnicy 150 mm natomiast w drugim przypadku filtry kwarcowe Whatman QM-A o średnicy 47 mm. Czerpnia impaktorów znajdowała się na wysokości 5 m od poziomu gruntu (tabela. 6.5).

Poboru pyłu $\text{PM}_{2.5}$ przy ul. Polanka w trakcie obu serii pomiarowych dokonywano przy pomocy impaktora sekwencyjnego niskoobjętościowego LVS marki Umwelttechnik MCZ GmbH typu MicroPNS LVS 16 charakteryzującego się przepływem $2,3 \text{ m}^3/\text{h}$. Impaktor posiada magazyn filtrów na maksymalnie 14 sztuk. Jako materiał eksploatacyjny wykorzystywane były filtry kwarcowe Whatman QM-A o średnicy 47 mm. Czerpnia impaktora znajdowała się na wysokości 5 m od poziomu gruntu (tabela. 6.6).

Do poboru prób pyłu zawieszonego $\text{PM}_{1.0}$, $\text{PM}_{2.5}$ i PM_{10} w badaniach własnych zastosowano impaktory typu Harvard (MS&T Area Samplers, Air Diagnostics and Engineering, Inc., Harrison, ME, USA) (rysunek 6.14). Przepływ powietrza był wymuszany przez ultra-ciche bezolejowe pompy próżniowe (Air Diagnostics and Engineering, air

sampling pump, model SP-280E). Jako podłoże zostały zastosowane filtry kwarcowe Whatman QM-A o średnicy 37 mm. Natężenie przepływu wynosiło kolejno przy poborze cząstek \leq od $1,0 \mu\text{m}$ - $23 \text{ dm}^3\text{min}^{-1}$, cząstek \leq od $2,5 \mu\text{m}$ oraz \leq od $10 \mu\text{m}$ - $10 \text{ dm}^3\text{min}^{-1}$. Objętość pompowanego powietrza kontrolowano przepływomierzem typu Ataris. Czas poboru próbek wynosił 24 h.



Rysunek 6.14. Schematy impaktorów wykorzystanych do poboru próbek pyłu zawieszonego: Impaktor Harvard'a (Sarmat i in., 2003)

Tabela 6.5. Charakterystyka punktu pomiarowego PM₁₀ przy ul. Szymanowskiego

Stanowisko pomiarowe	Stężenie PM	Typ miernika/ producent	Wysokość czerpni n.p.m.	Czas próbkowania	Lokalizacja Miernika
Poznań, ul. Szymanowskiego	PM ₁₀	I kampania: DERENDA PNS 16T-3.1 II kampania: MCZ Umwelttechnik MicroPNS LVS16	5 m	24 godz.	miernik w obudowie zewnętrznej zlokalizowane na terenie stacji pomiarowej

Tabela 6.6. Charakterystyka punktu pomiarowego PM₁₀ przy ul. Polanka

Stanowisko pomiarowe	Stężenie PM	Typ miernika/ producent	Wysokość czerpni n.p.m.	Czas próbkowania	Lokalizacja Miernika
Poznań, ul. Polanka	PM _{2.5}	MCZ Umwelttechnik MicroPNS LVS16	5 m	24 godz.	miernik w obudowie zewnętrznej

					zlokalizowane na terenie stacji pomiarowej
--	--	--	--	--	--

Filtry do/z punktu pomiarowego transportowano do/z WIOŚ w Poznaniu, gdzie poddawano je kondycjonowaniu i ważeniu przed i po ekspozycji w pokoju wagowym (przy stałej wilgotności $45 \pm 5\%$ i temperaturze powietrza $20 \pm 2^\circ\text{C}$). Do pomiarów wykorzystywano wagę analityczną Xa 60/220 firmy RADWAG (rysunek 6.15). Filtry po ekspozycji kondycjonowano w takich samych warunkach temperatury i wilgotności względnej, w jakich były przygotowane przed ekspozycją przez okres przynajmniej 48 godzin (rysunek 6.16). Po kondycjonowaniu filtry ważono dwukrotnie, z 24 godzinną przerwą. Filtry po ekspozycji, kondycjonowaniu i ważeniu umieszczano w szczelnie zamkniętych pojemnikach i przechowywano w chłodni do momentu wykonania oznaczeń chemicznych.



Rysunek 6.15. Waga Xa 60/220 firmy RADWAG w pokoju wagowym WIOŚ w Poznaniu (obecnie CLB GIOŚ) (autor: Anna Chlebowska-Styś)



Rysunek 6.16. Filtry ze stanowiska przy ul. Jana Pawła II po ekspozycji w sezonie jesienno-zimowym (autor: Anna Chlebowska-Styś)

Pomiar pyłów prowadzono metodą grawimetryczną zgodnie z normą PN-EN 12341(PN-EC 12341, 2014-07). Stężenie pyłu zawieszonego [$\mu\text{g}/\text{m}^3$], wyznaczono jako stosunek masy pyłu zebranego na filtrze do objętości pobranego powietrza:

$$S_{PM} = \frac{m_2 - m_1}{V} [\mu g/m^3]$$

S_{PM} – stężenie pyłu

m_1 – masa filtra przed ekspozycją [μg]

m_2 – masa filtra po ekspozycji [μg]

V – objętość powietrza [m^3]

6.5. Metodyka analiz chemicznych

Analiza zawartości OC i EC w próbkach pyłu

Analizę zawartości OC i EC w pyłe przeprowadzono metodą termiczno-optyczną z wykorzystaniem analizatora węgla OC/EC Sunset Laboratory Inc. Analiza przebiega w następujący sposób. Wycinek próbki filtra z pyłem umieszczany jest w piecu. Temperatura pieca stopniowo się podnosi, a desorbowane termicznie składniki organiczne i produkty pirolizy kierowane są do pieca utleniającego z tlenkiem magnezu (MnO_2), gdzie ulegają ilościowej przemianie w CO_2 . CO_2 jest wypierany z pieca utleniającego strumieniem helu i mieszany z wodorem. Mieszanina ta przechodzi następnie przez podgrzewany katalizator niklowy, gdzie jest stechiometrycznie konwertowana do metanu. Ilość metanu mierzona jest za pomocą detektora z płomieniem jonizacyjnym (FID). Następnie piec jest schładzany, strumień gazu nośnego zmieniany jest na mieszaninę utleniającą helu i tlenu. Rozpoczyna się drugi etap podgrzewania, w którym utleniany jest węgiel pierwiastkowy. Dalej węgiel pierwiastkowy jest oznaczany w sposób identyczny jak węgiel organiczny.

W analizatorze Sunset Laboratory stosowane są różne protokoły pomiarowe. Różnią się one wysokością temperatury w każdym kroku analizy, ilością tych kroków, czasem trwania każdego kroku. W tej pracy analizę przeprowadzono przy użyciu protokołu „EUSAR-2”.

Kontrolę jakości wyników prowadzono w następujący sposób:

- analizę prowadzono w klimatyzowanym, czystym pomieszczeniu laboratorium analiz węgla, gdzie temperatura nie przekraczała $18^\circ C$; w tym samym pomieszczeniu, w chłodziarce przechowywano jedną partię filtrów przeznaczonych do analizy w jednym dniu; pozostałe próbki do czasu analizy przechowywano szczelnie zamknięte, w chłodni, podobnie jak próbki ślepe i próbki transportowe,
- w trakcie analizy stosowano certyfikowane gazy firmy Air Liquide,

- z każdą partią próbek rzeczywistych analizowano próbki ślepe w celu sprawdzenia śladów obecności OC i EC; na podstawie wyników z 45 próbek ślepych obliczono granice wykrywalności LOD i granice oznaczalności LOQ metody (LOD wynosi 0,55 i 0,13 $\mu\text{g C/cm}^2$ odpowiednio dla OC i EC, a LOQ 1,1 i 0,26 $\mu\text{g C/cm}^2$)
- sprawdzono powtarzalność pomiaru na podstawie 20 niezależnych powtórzeń pomiaru tej samej próbki w tych samych warunkach pomiarowych (wycinka filtra kwarcowego z roztworem wzorcowym glukozy o stężeniu 4 $\mu\text{g C}/\mu\text{l}$); powtarzalność dla OC wynosi 1,8%, a dla EC 32,4%,
- sprawdzano homogeniczność próbki jako stopień zgodności wyników kolejnych pomiarów tej samej wielkości mierzonej, wykonanych w tych samych warunkach pomiarowych (serii wyników z jednej próbki rzeczywistej z pyłem); homogeniczność dla OC wynosi 2,1%, a dla EC 5,8%,
- okresowo analizowano referencyjny materiał odniesienia firmy NIST (RM 8785 NIST oraz RM 8786 NIST) z certyfikowaną zawartością OC i EC; uzyskano odzysk wzorca na poziomie 119% dla OC i 104% dla EC.

Analiza zawartości rozpuszczalnych w wodzie jonów w próbkach pyłu

Próbki pyłu na zebrane podkładach umieszczano w pojemnikach ekstrakcyjnych (marki ROTH). Do każdego pojemnika ekstrakcyjnego dodano 50 cm^3 dejonizowanej wody i szczelnie zakręcono, by zapobiec wyciekaniu podczas ekstrakcji. Następnie ekstrakty poddano działaniu ultradźwięków w łaźni ultradźwiękowej (60 min), w temperaturze nie przekraczającej 15°C. Dalej, pojemniki ekstrakcyjne umieszczono w mechanicznej wytrząsarce i wytrząsano całą noc w pokoju (w temperaturze około 18°C) przy 60 cyklach na minutę. Ekstrakty przesączono przez filtr mikroporowy (marki CRONUS z membraną PES o porowatości 0,2 μm).

Zawartość jonów w otrzymanych ekstraktach wodnych oznaczano metodą chromatografii jonowej:

- dla anionów (F^- , Cl^- , NO_3^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-}) na podstawie akredytowanej procedury badawczej IPIŚ PAN PB12 (<http://www.pca.gov.pl/zakresy/AB/AB%20950.pdf>);
- dla kationów (Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) na podstawie akredytowanej procedury badawczej IPIŚ PAN PB13 (<http://www.pca.gov.pl/zakresy/AB/AB%20950.pdf>).

Do oznaczeń wykorzystano chromatograf jonowy firmy Metrohm (Herisau Metrohm AG, Szwajcaria) wyposażony w: 818 IC Pump, 819 IC Detector, 837 IC Eluent Degasser, 830 IC Interface, 820 IC Separation Center, program Metrodata 2.3.

Kontrolę jakości oznaczania jonów prowadzono w następujący sposób:

- Analizowano próbki ślepe, wraz z każdą partią próbek rzeczywistych, w celu sprawdzenia śladów obecności oznaczanych jonów;
- Sprawdzano poprawność uzyskiwanych wyników poprzez analizę próbki kontrolnej o stężeniu odpowiadającemu posiadanemu CRM (certyfikowany referencyjny materiał odniesienia), w trakcie każdej serii pomiarowej, na tej samej krzywej kalibracyjnej i w tych samych warunkach w jakich badano próbki;
- okresowo analizowano referencyjny materiał odniesienia;
- uczestniczono w badaniach między-laboratoryjnych.

Metoda została wcześniej zwalidowana w oparciu o oznaczenia certyfikowanego materiału odniesienia (CRM Fluka products nos. 89316 i 89886, odzysk certyfikowanej wartości mieścił się w granicach 92-109%). Limity detekcji były na poziomie: 0,02 mg l⁻¹ dla NH₄⁺, 0,05 mg l⁻¹ dla Cl⁻, SO₄²⁻ i K⁺, 0,07 mg l⁻¹ dla NO₃⁻ i Na⁺, 0,12 mg l⁻¹ dla Ca²⁺ i Mg²⁺.

Analiza zawartości pierwiastków śladowych w próbkach pyłu PM₁₀

Mineralizację mikrofalową filtrów przeprowadzono zgodnie z normą PN-EN 14902:2010 -Jakość powietrza atmosferycznego - Standardowa metoda oznaczania Pb, Cd, As i Ni we frakcji PM₁₀ pyłu zawieszonego (Roztworzenie pyłów na filtrach w mieszaninie stężonego kwasu azotowego, H₂O₂ oraz H₂O), która jest zgodna z "Metodyka oznaczania As, Cd, Ni i Pb w pyłe zawieszonym PM₁₀", zalecaną przez Głównego Inspektora Ochrony Środowiska. Fe i Al zostały oznaczone metodą atomowej spektrometrii emisyjnej ze wzbudzeniem w plazmie indukowane (ICP OES), do analizy zastosowano spektrometr ICP OES Perkin Elmer Avio 200. Zawartość As, Br, Cd, Cr, Mn, Ni, Pb, V i Zn zbadano techniką spektrometrii emisyjnej ze wzbudzeniem plazmowym (ICP MS) zgodnie z normą PN-EN 14385:2005, analizę przeprowadzono z wykorzystaniem spektrometru ICP MS Perkin Elmer Elan 6100 DRC.

Dla poszczególnych metali ciężkich określone zostały granice oznaczalności pierwiastków: As < 0,023 µg/próbkę, Br < 0,1 µg/próbkę, Cd < 0,002 µg/próbkę, Cr < 0,01 µg/próbkę, Mn < 0,04 µg/próbkę, Mo < 0,01 µg/próbkę, Ni < 0,008 µg/próbkę, Pb < 0,01

$\mu\text{g}/\text{próbkę}$, $V < 0,015 \mu\text{g}/\text{próbkę}$, $\text{Zn} < 0,125 \mu\text{g}/\text{próbkę}$, $\text{Fe} < 0,5 \mu\text{g}/\text{próbkę}$, $\text{Al} < 0,5 \mu\text{g}/\text{próbkę}$.

6.6. Metody i narzędzia informatyczne

Trajektorie wsteczne mas powietrza docierających do stacji pomiarowych w Poznaniu wyznaczono za pomocą modelu HYSPLIT-4, którego krótką charakterystykę zawarto w rozdziale 3.8.4. W obliczeniach wykorzystano interaktywną wersję modelu, udostępnioną na stronie internetowej Air Resources Laboratory (ARL), jednostki podlegającej NOAA (<http://ready.arl.noaa.gov>). Symulacje wykonano przy użyciu globalnych danych meteorologicznych, pochodzących z reanalizy danych historycznych (*REANALYSIS*), obejmującej okres od 1948 r. do chwili obecnej. Analizy wykonywano dla 5-dniowych wstecznych trajektorii mas powietrza (120 godzin), dla godziny 12:00 i dla przyjętych przez Komisję Europejską trzech poziomów: 750 m n.p.m., 1500 m n.p.m. i 2500 m n.p.m. z zaznaczeniem funkcji modelowania pionowego profilu prędkości wiatru. Dodatkowo analizowano również mapy rozkładu aerozoli i ich grubości optycznej oraz napływu na terytorium Polski dostępne pod wskazanymi adresami: <https://dust.aemet.es/forecast/nmmb-bsc-dust-forecast-aod>; <http://db.eurad.uni-koeln.de/de/vorhersage/eurad-im.php>; <https://www.nrlmry.navy.mil/aerosol/>; https://www.nrlmry.navy.mil/aerosol/bin/aerosol/display_directory_all_t.cgi?DIR=/web/aerosol/public_html/globaer/ops_01/europe/. Sytuację synoptyczną przeanalizowano na podstawie danych synoptycznych dostępnych pod adresem http://pogodynka.pl/polska/mapa_synoptyczna.

Pochodzenie pierwiastków śladowych zostało ocenione poprzez zastosowanie EF, który szerzej został opisany w rozdziale 3.8.1. Pochodzenie pierwiastków podzielono na 3 grupy: $EF < 10$, wskazuje na krystalne pochodzenie pierwiastka, $10 < EF < 100$ wskazuje na mieszane źródła emisji tzn. pierwiastek może pochodzić zarówno ze źródeł antropogenicznych jak i ze skorupy ziemskiej; $EF > 100$ wskazują na antropogeniczne pochodzenie pierwiastka. W niniejszej pracy jako pierwiastek odniesienia przyjęty został Al ($EF_{Al}=1$), skład górnej skorupy ziemskiej przyjęto za McLennan (2001). Dla porównania przeprowadzono również obliczenia opierając się na składzie skorupy ziemskiej za Wedepohl (1995), uzyskane wyniki były zbieżna co do pochodzenia pierwiastków z wynikami przedstawionymi w opracowaniu. EF obliczono dla pierwiastków śladowych w pyłe PM₁₀ na stanowisku przy ul.

Szymanowskiego i na stanowisku przy ul. Jana Pawła II. Metale brane pod uwagę w trakcie obliczeń to: As, Br, Cd, Cr, Mn, Mo, Ni, Pb, V, Zn, Al i Fe.

W celu identyfikacji źródeł emisji pyłu wykonano obliczenia z zastosowanie metody PCA, którą szerzej scharakteryzowano w rozdziale 3.8.2. Analizę wykonano dla pyłu PM_{2,5} na stanowisku przy ul. Polanka oraz ul. Jana Pawła II w dwóch seriach pomiarowych. Zmiennymi w analizie były Na⁺, NH₄⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻ w PM_{2,5} oraz OC i EC w PM_{2,5}. Dodatkowo, w celu porównania uzyskanych wyników, przeprowadzono analizę PCA dla składu pyłu PM_{2,5} na stacji tła regionalnego w Puszczy Boreckiej (województwo warmińsko-mazurskie). Dane zaczerpnięto z bazy danych GIOŚ, analizowano te same zmienne co w przypadku pyłu PM_{2,5} w Poznaniu. W przypadku próbek z Puszczy Boreckiej analizy przeprowadzono w rozbiciu na sezon jesienno-zimowy (X, XI i XII) oraz sezon wiosenno-letni (V, VI i VII). W celu uzyskania bardziej czytelnej struktury otrzymanych składowych głównych zastosowano rotację Varimax. W obliczeniach uwzględniano jedynie składowe główne o wartościach własnych większe od 1. Wszystkie obliczenia statystyczne, w tym analiza PCA, zostały przeprowadzone w pakiecie STATISTICA v. 13.

Identyfikację i kwantyfikację źródeł PM_{2,5} przeprowadzono z zastosowaniem modelu dodatkowej faktoryzacji macierzy PMF szerzej opisanym w rozdziale 3.8.2. Model nie tylko identyfikuje czynniki ale również określa ich udziały w stężeniach. W niniejszym opracowaniu dane wejściowe zostały przygotowane zgodnie z procedurą zaproponowaną przez Polissar i in. (1998), zgodnie z którym stężenia poniżej granicy oznaczalności (LOQ) zostały zastąpione połową wartości LOQ dla danego składnika a ich niepewności ustalono na poziomie 5/6 wartości LOQ. Niepewności obliczono na podstawie Zabalza i in. 2006 zgodnie z równaniem:

$$\sigma_{ij} = 0,2x_{ij} + \frac{2}{3}(DL_j); DL_j < x_{ij} < 3DL_j$$

$$\sigma_{ij} = 0,1x_{ij} + \frac{2}{3}(DL_j); x_{ij} > 3DL_j$$

gdzie x_{ij} jest stężeniem dla gatunku j w i -tej próbce, a DL_j stanowi granice oznaczalności dla gatunków j . Współczynniki 0,1 i 0,2 zostały wyznaczone empirycznie przez Zabalza i in. (2006). Zmienne wejściowe, które zachowały znaczący sygnał zostały rozdzielone od tych zdominowanych przez hałas, zgodnie z kryterium sygnał/szum (S/N) (Paatero i Hopke, 2003).

Gatunkom ze stosunkiem $S/N < 0,2$ potraktowano jako „złe zmienne” i usunięto je z analizy, gatunki ze stosunkiem $0,2 < S/N < 2$ sklasyfikowano jako „słabe zmienne” – ich wartość została obniżona o współczynnik równy 3. Gatunki ze stosunkiem $S/N > 2$ zdefiniowano jako „silne zmienne”, w ich przypadku nie stosowano żadnych współczynników korekcyjnych, weszły one do analizy bez zmian. Jako komplementarne kryterium zastosowano procent danych powyżej LOQ (Amato i in. 2016, Cesari i in. 2018). W sumie zastosowano 10 zmiennych w przypadku pyłu $PM_{2,5}$ (Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , OC i EC).

W celu zaprezentowania stężeń zanieczyszczenia/czynnika w receptorze w zależności od kierunku i prędkości wiatru wykonano wykresy biegunowe z wykorzystaniem pakietu Openair będącego częścią oprogramowania R. Badania donoszą, że jest to cenne narzędzie służące identyfikacji źródeł i lepszemu zrozumieniu dyspersji zanieczyszczeń (Carslaw i in. 2006, Westmoreland i in. 2007). Analizy przeprowadzono z wykorzystaniem bezpłatnego pakietu Openair dostępnego do pobrania i zainstalowania na stronie openair-project.org. oraz pakietu rStudio będącym profesjonalnym oprogramowaniem służącym analizie danych. RStudio to zintegrowane środowisko programistyczne (IDE) dla R. Zawiera konsolę, edytor podświetlania składni, który obsługuje bezpośrednio wykonywanie kodu, a także narzędzia do drukowania, historii, debugowania i zarządzania obszarem roboczym. RStudio jest dostępny w wersjach open source i komercyjnych oraz działa na komputerze stacjonarnym (Windows, Mac i Linux) lub w przeglądarce podłączonej do RStudio Server lub RStudio Server Pro (Debian/Ubuntu, Red Hat/CentOS i SUSE Linux). W niniejszej pracy wykorzystano wersję open source dla której wczytano pakiet Openair. W celach analitycznych wykorzystano funkcję do kreślenia dwuwymiarowych wykresów z wygładzeniem (polar Plot). Funkcja ta służy do wykreślenia stężenia zanieczyszczenia we współrzędnych biegunowych pokazujących stężenie według prędkości wiatru (lub innej zmiennej numerycznej) i kierunku. Średnie stężenia są obliczane dla „przedziałów” kierunku wiatru (np. 0-1, 1-2 m / s, ... i 0-10, 10-20 stopni itp.). Aby ułatwić interpretację, wygładzanie gamą przeprowadza się za pomocą `mgcv`. Ponadto róże wiatrów przedstawione w niniejszym opracowaniu wykonano wykorzystując funkcję róży wiatrów (`windRose`), która wykreśla tradycyjny wykres róży wiatrów wykreślając prędkość i kierunek wiatru w różnych odstępach czasu.

7. Wyniki badań wraz z ich dyskusją

7.1. Stężenia pyłu zawieszonego

7.1.1. Stężenia pyłów PM₁₀, PM_{2,5} i PM₁ w trakcie dwóch kampanii pomiarowych

W trakcie pierwszej sesji pomiarowej (25.10.-21.11.2016) stężenia pyłu PM₁₀ na stanowisku przy ul. Jana Pawła II mieściły się w zakresie 9,39-68,59 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, wartość średnia wynosiła 25,37 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Stężenia zmierzone na stanowisku przy ul. Szymanowskiego mieściły się w zakresie 8,69-69,58 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, wartość średnia wynosiła 32,92 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (tabela 7.1). Mimo, że wartości stężeń na obu stanowiskach mieściły się w podobnym zakresie, to na stanowisku przy ul. Szymanowskiego stężenie średnie było o 22% wyższe (7,19 $\mu\text{g}/\text{m}^3$). Jednocześnie stężenia pyłów podczas I sesji pomiarowej były zdecydowanie wyższe od stężeń zmierzonych w trakcie II sesji (05.06-02.07.2017). Na stanowisku przy ul. Jana Pawła II średnie stężenie PM₁₀ w sezonie letnim było o 35% niższe niż w trakcie pierwszej sesji pomiarowej, w przypadku stanowiska przy ul. Szymanowskiego, stężenie w II sesji pomiarowej było niższe od średniego stężenia w I sesji pomiarowej aż o 55%. Wartości stężeń PM₁₀ na stanowisku przy ul. Jana Pawła II w trakcie II sesji pomiarowej zawierały się w zakresie 5,22-42,82 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, średnie stężenie wynosiło 18,51 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, natomiast w przypadku stanowiska przy ul. Szymanowskiego wartości te odpowiednio wynosiły 1,00-22,58 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ i 14,67 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Należy przypuszczać, że spadek stężeń pyłów w sezonie letnim związany jest ze spalaniem paliw w celach grzewczych w sezonie zimowym. Jak już opisano wyżej, okolice stacji przy ul. Szymanowskiego to w dużej mierze zabudowa jednorodzinna, sposób opalania domów w sezonie grzewczym, w tym przypadku wpływa na jakość powietrza. Zauważyć należy, że średnie stężenie PM₁₀ w sezonie wiosenno-letnim na stanowisku przy ul. Szymanowskiego było niższe niż na stanowisku przy ul. Jana Pawła II. Sytuacja ta, również potwierdza, że wyeliminowanie czynnika, jakim jest ogrzewanie budynków, wpływa na jakość powietrza na danym terenie. Jednocześnie, stanowisko przy ul. Jana Pawła II, utworzono w celu pomiarów emisji z komunikacji, wystąpienie wyższych stężeń pyłów na tym stanowisku w trakcie II sesji pomiarowej, sugeruje, że w sezonie letnim to właśnie komunikacja jest głównym źródłem pyłów. Ponadto na występowanie znaczących różnic przestrzennych w masowych stężeniach grubych cząstek PM silny wpływ mają warunki atmosferyczne, głównie opad atmosferyczny, siła i kierunek wiatru (Monn 2001; Pöschl 2005). Rysunek 7.1.a. przedstawia średnie stężenia pyłu PM₁₀ na stanowiskach tła miejskiego w wybranych miastach Polski, w

sezonie grzewczym (IX-IV) 2016 oraz pozagrzewczym (V-VIII) 2017 oraz na własnych stanowiskach pomiarowych w trakcie dwóch kampanii pomiarowych. Według danych GIOŚ, średnie stężenie PM_{10} w sezonie grzewczym (IX-IV) w Poznaniu wynosiło $36 \mu\text{g}/\text{m}^3$, czyli był zbliżone do średniego stężenia pyłu PM_{10} zmierzonego na stanowisku tła miejskiego przy ul. Szymanowskiego w trakcie I sesji pomiarowej. W sezonie pozagrzewczym stężenie w Poznaniu wynosiło $18 \mu\text{g}/\text{m}^3$, również było zbliżone do średniej zmierzonej na stanowisku przy ul. Szymanowskiego w trakcie II sesji. Powyższe potwierdza, że terminy własnych kampanii pomiarowych, które miały na celu odzwierciedlać warunki sezonu grzewczego i pozagrzewczego, zostały zaplanowane poprawnie. Średnie stężenie w sezonie grzewczym w Krakowie i Wrocławiu było wyższe niż w Poznaniu odpowiednio o $13 \mu\text{g}/\text{m}^3$ i $6 \mu\text{g}/\text{m}^3$. W Olsztynie oraz w Słupsku średnie stężenia w sezonie grzewczym były niższe niż w Poznaniu, odpowiednio o $9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ i $14 \mu\text{g}/\text{m}^3$. W sezonie pozagrzewczym (V-VIII) średnie stężenia pyłu PM_{10} we wszystkich przytoczonych miastach znajdowały się mniej więcej na zbliżonym poziomie, niemniej jednak najwyższe wystąpiły we Wrocławiu ($29 \mu\text{g}/\text{m}^3$) oraz w Krakowie ($22 \mu\text{g}/\text{m}^3$), W Poznaniu, Olsztynie i Słupsku wynosiły nieco poniżej $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (odpowiednio: 18 , 18 i $17 \mu\text{g}/\text{m}^3$).

Stężenia pyłu zawieszonego $PM_{2,5}$ w trakcie pierwszej sesji pomiarowej mieściły się w zakresie od $2,2$ do $39,9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ na stanowisku przy ul. Jana Pawła II natomiast na stanowisku przy ul. Polanka w zakresie od $7,2$ do $88,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Średnie stężenie wynosiło odpowiednio $15,2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ dla stanowiska przy ul. Jana Pawła II i $30,8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ dla stanowiska przy ul. Polanka. Różnica w średnich stężeniach na obu stanowiskach jest znacząca i wynosi 100% . Uzyskany wynik, wskazujący na wyższe stężenia pyłu $PM_{2,5}$ na stanowisku tła miejskiego sugeruje znaczący udział emisji z sektora komunalno-bytowego na kształtowanie jakości powietrza w sezonie zimowym. Stężenia stwierdzone w trakcie drugiej sesji pomiarowej (sezon wiosenno-letni) były niższe i mieściły się z zakresie $1,2$ do $11,6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ na stanowisku przy ul. Jana Pawła II i od $7,2$ do $17,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ na stanowisku przy ul. Polanka. Średnie stężenia $PM_{2,5}$ w trakcie drugiej sesji pomiarowej, na obu stanowiskach było zbliżone, i wynosiło $7,8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ przy ul. Jana Pawła II i $11,0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ przy ul. Polanka. Tym samym średnie stężenie $PM_{2,5}$ przy ul. Jana Pawła II, w sezonie wiosenno-letnim, było o 50% niższe niż w sezonie jesienno-zimowym, natomiast na stanowisku przy ul. Polanka było niższe aż o 64% . Jednakże, zaznaczyć należy, że poziomy stężenie pyłów w sezonie jesienno-zimowym na wszystkich stanowiskach były zdecydowanie wyższe od stężeń określonych przez WHO jako bezpieczne dla zdrowia i życia ludzi ($PM_{10} - 20 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $PM_{2,5} - 10 \mu\text{g}/\text{m}^3$) (WHO 2016).

Rysunek 7.1.b. przedstawia średnie stężenia pyłu $PM_{2,5}$ na stanowiskach tła miejskiego w wybranych miastach Polski, w sezonie grzewczym (IX-IV) 2016 oraz poza grzewczym (V-VIII) 2017 oraz na własnych stanowiskach pomiarowych w trakcie dwóch sesji pomiarowych. Analogicznie, jak w przypadku pyłu PM_{10} , dla pyłu $PM_{2,5}$ średnie stężenie w sezonie grzewczym w Poznaniu było zbliżone ($35 \mu\text{g}/\text{m}^3$) do średniego stężenia w trakcie I sesji pomiarowej na stanowisku tła miejskiego ($31 \mu\text{g}/\text{m}^3$). Taką samą zależność obserwowano dla sezonu poza grzewczego i II sesji pomiarowej (odpowiednio $12 \mu\text{g}/\text{m}^3$ i $11 \mu\text{g}/\text{m}^3$). Stężenia odnotowywane w Poznaniu były niższe niż w Krakowie, gdzie średnie stężenie w sezonie grzewczym wynosiło $40 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Stężenia mierzone na stanowisku tła miejskiego w Poznaniu były wyższe od stężeń stwierdzonych we Wrocławiu ($29 \mu\text{g}/\text{m}^3$), Słupsku ($17 \mu\text{g}/\text{m}^3$) i Olsztynie ($16 \mu\text{g}/\text{m}^3$). Jednocześnie stężenia mierzone na stanowisku komunikacyjnym w Poznaniu były zbliżone do stężeń odnotowywanych w miastach północnej Polski (Słupsk i Olsztyn). Podczas drugiej sesji pomiarowej nie obserwowano wyraźnych różnic w stężeniach pyłu $PM_{2,5}$ w różnych miastach, dla analizowanych miast stężenia mieściły się w zakresie $9-13 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Powyższe może świadczyć o braku wpływu lub też o nieznacznym wpływie, emisji z sektora komunalno-bytowego w kształtowaniu stężeń pyłu $PM_{2,5}$ w miastach polskich w sezonie pozagrzewczym.

Pomiar pyłu zawieszonego PM_1 prowadzono na stanowisku przy ul. Jana Pawła II. Stężenia PM_1 w sezonie jesienno-zimowym mieściły się w granicy $1,00$ do $22,87 \mu\text{g}/\text{m}^3$ natomiast w sezonie wiosenno-letnim w zakresie od $2,72$ do $10,35 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Średnie stężenie w sezonie jesienno-zimowym wynosiło $8,59 \mu\text{g}/\text{m}^3$ natomiast w sezonie wiosenno-letnim było o 33% niższe i wynosiło $5,72 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (tabela 7.1). Różnice w stężeniach pyłów PM_1 pomiędzy sezonami nie są aż tak duże jak w przypadku pozostałych dwóch frakcji, jednakże w sezonie jesienno-zimowym stężenia są wyższe co wiąże się z pochodzeniem najdrobniejszej frakcji pyłu, która emitowana jest głównie w wyniku procesów spalania paliw, zarówno stałych i jak i płynnych (Chłopek 2012). W sezonie zimowym stwierdza się wzrost emisji prekursorów powstawania pyłu PM_1 , dlatego też oczywisty jest fakt równoczesnego wzrostu stężeń najdrobniejszej frakcji pyłu. W Polsce nie prowadzi się rutynowego pomiaru pyłu PM_1 w powietrzu, prowadzone są jedynie pomiary w ramach projektów naukowych, większość z nich dotyczy miast zlokalizowanych na południu Polski. Biorąc pod uwagę dostępne dane, należy stwierdzić, że stężenia PM_1 w Poznaniu są niższe niż odnotowywane w miastach południowej Polski ale wyższe od stężeń stwierdzonych w Gdyni (Witkowska i Lewandowska 2016; Samek i in. 2017, Widziewicz i in. 2016, Rogula-Kozłowska i

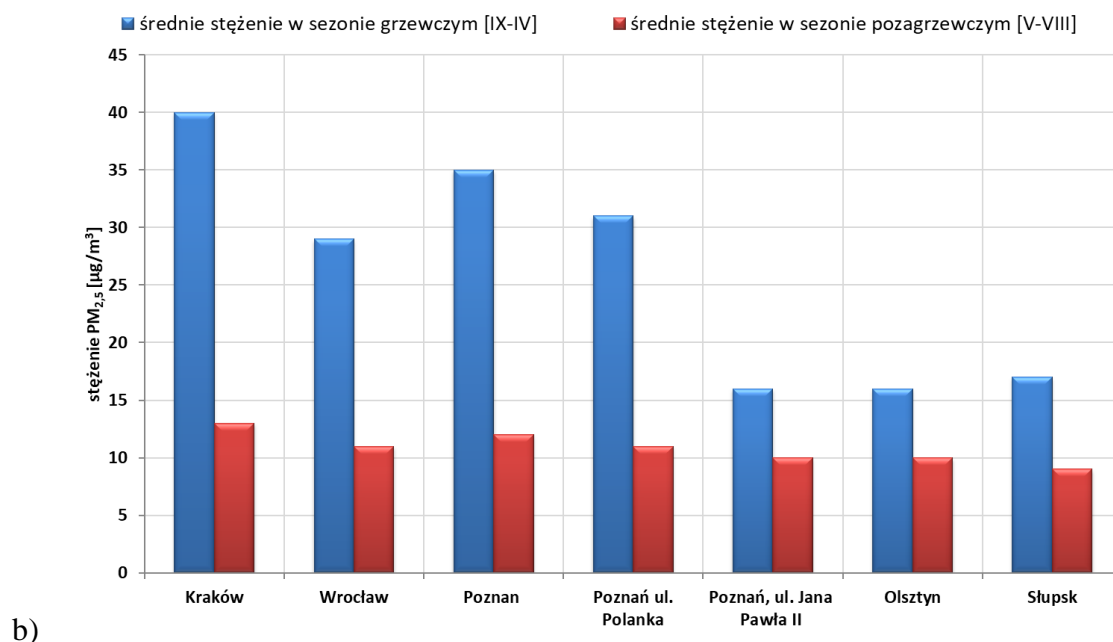
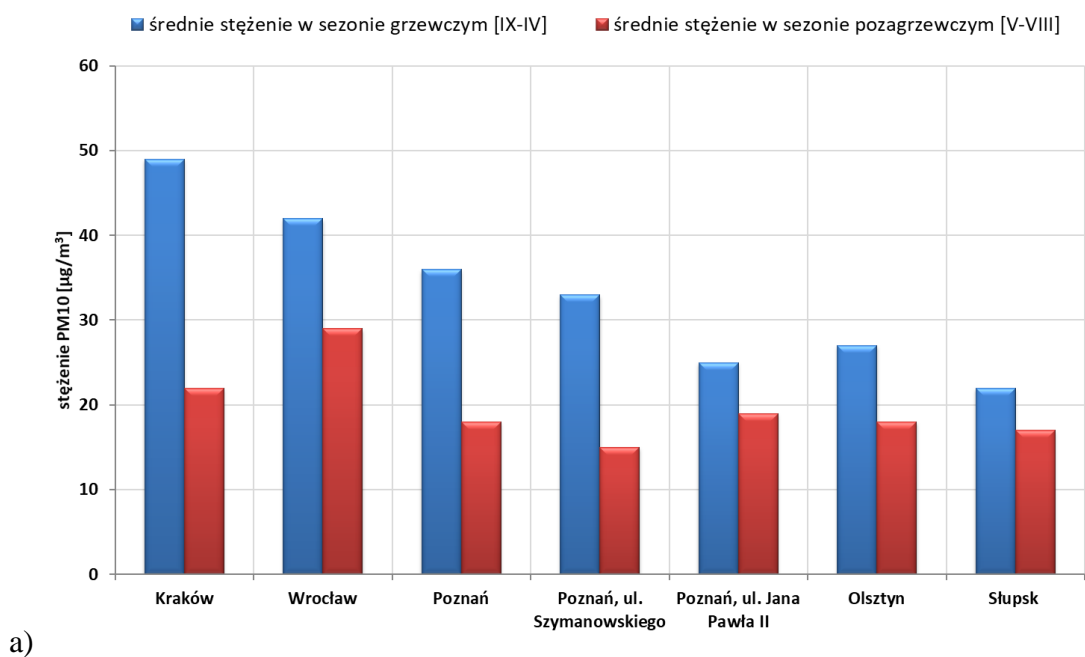
Klejnowski 2012, Klejnowski i in. 2012, Rogula-Kozłowska i in. 2014, Majewski i in. 2018). Jednocześnie, stężenia obserwowane w Poznaniu są porównywalne do stężeń PM_{10} w miastach europejskich, ale zdecydowanie niższe od stężeń obserwowanych w miastach azjatyckich (Majewski i in. 2018). Wysokie stężenia PM_{10} w miastach związane są z występowaniem wielu źródeł emisji na tym obszarze, należy jednak wspomnieć, że wysokie stężenia PM_{10} w Polsce stwierdzane są również na stanowiskach podmiejskich i wiejskich. Jest to najprawdopodobniej związane z procesem przenoszenia PM_{10} z innych obszarów, niekiedy bardzo odległych. Najdrobniejsza frakcja pyłu charakteryzuje się bowiem długim czasem przebywania w atmosferze a tym samym możliwością przenoszenia na dalekie odległości (Allen i in. 2001).

Dla wszystkich frakcji pyłu obserwowano wysoką wartość odchylenia standardowego podczas pierwszej sesji pomiarowej (tabela 7.1). Powyższe wynika ze zmienności warunków meteorologicznych podczas sezonu jesiennego, tym samym ze zmienności aktywności źródeł emisji. Spadek temperatury powietrza skłania miejscową ludność do ogrzewania mieszkań, tym samym uruchamiane są lokalne źródła emisji pyłów. Podczas sezonu wiosenno-letniego wartość odchylenia standardowego dla wszystkich frakcji pyłów była niższa niż w sezonie jesienno-zimowym, świadczy to o bardziej wyrównanych stężeniach podczas okresu pomiarowego. W sezonie letnim, aktywność źródeł znajduje się na wyrównanym poziomie, wiązana jest bowiem z emisją z komunikacji i pyłem mineralnym. W innych polskich miastach również obserwuje się wysokie wartości odchylenia standardowego, zwłaszcza w stosunku do średniego rocznego stężenia PM_{10} (Chlebowska-Styś i in. 2016, Sówka i in. 2019, Juda-Rezler i in. 2019). Jest to typowe dla większości polskich miast ze względu na charakterystyczny trend sezonowy związany bezpośrednio z wysoką eksploatacją węgla, co jest główną przyczyną szczególnie wysokich stężeń PM_{10} w czasie zimy. W Polsce węgiel kamienny i brunatny są nadal głównym nośnikiem energii. Surowiec ten wykorzystuje się do produkcji energii pierwotnej (50% produkcji ogółem), energii elektrycznej (80%) i ciepła (75%).

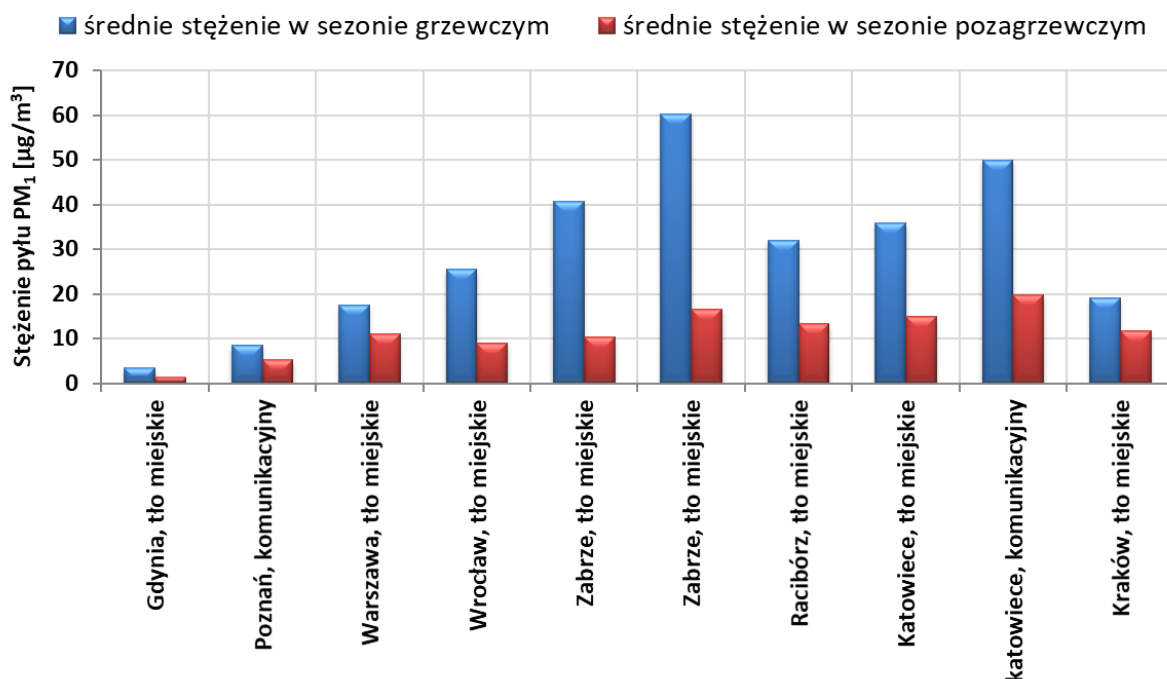
Tabela 7.1. Podstawowe statystyki obliczone dla pyłu PM_{10} , $PM_{2,5}$ i PM_{10} w trakcie dwóch sesji pomiarowych (źródło: opracowanie własne)

Frakcja pyłu	sesja pomiarowa	stanowisko	minimum	maximum	średnia	mediana	odchylenie standardowe
PM_{10}	I	Jana Pawła II	9,39	68,59	25,37	21,46	14,64
		Szymanowskiego	8,69	69,58	32,92	34,46	15,52
	II	Jana Pawła II	5,22	42,82	18,51	15,09	8,46
		Szymanowskiego	1,00	22,58	14,67	15,67	5,20

PM _{2,5}	I	Jana Pawła II	2,21	39,93	15,49	13,37	9,83
		Polanka	7,16	88,54	30,76	27,18	19,09
	II	Jana Pawła II	1,22	11,60	7,80	8,40	2,48
		Polanka	7,18	17,08	10,98	10,92	2,49
PM ₁	I	Jana Pawła II	1,00	22,87	8,59	8,75	5,29
	II	Jana Pawła II	2,72	10,35	5,72	5,36	1,95



Rysunek 7.1. Średnie stężenia pyłów PM₁₀ (a) i PM_{2,5} (b) w sezonie grzewczym 2016 i poza sezonem grzewczym 2017 na wybranych stanowiskach w Polsce oraz na dwóch stanowiskach pomiarowych w Poznaniu w trakcie dwóch sesji pomiarowych (źródło: opracowanie własne na podstawie pomiarów własnych oraz danych GIOŚ)



Rysunek 7.2. Średnie stężenia pyłu PM₁ na wybranych stanowiskach w Polsce oraz na stanowisku pomiarowym w Poznaniu w trakcie dwóch sesji pomiarowych (źródło: opracowanie własne na podstawie pomiarów własnych oraz Witkowska i Lewandowska 2016, Samek i in. 2017, Widziewicz i in. 2016, Rogula-Kozłowska i Klejnowski 2012, Klejnowski i in. 2012, Rogula-Kozłowska i in. 2014, Majewski i in. 2018)

Tabela 7.2. Porównanie stężeń PM₁ w Poznaniu ze stężeniami zmierzonymi w innych lokalizacjach Polski (źródło: opracowanie własne na podstawie własnych danych oraz Klejnowski i in. 2012, Majewski i in. 2018, Rogula-Kozłowska i in. 2014, Rogula-Kozłowska i Klejnowski 2012, Samek i in. 2017, Widziewicz i in. 2016, Witkowska i Lewandowska 2016, Zwoździak i in. 2013)

Miasto	Okres pomiarowy	typ stacji	Stężenie PM ₁	Źródło
Gdynia	zima 2013	tło miejskie	3,5	Witkowska i Lewandowska, 2016
	lato 2013		1,3	
Poznań	25.10-22.11.2016	komunikacyjny	8,5	wyniki własne
	05.06-02.07.2017		5,3	
Warszawa	zima 2014-2015	tło miejskie	17,4	Majewski i in. 2018
	lato 2014-2015		11,1	
Racibórz	2011	tło miejskie	26,1	Rogula-Kozłowska i in. 2014
	zima 2009-2010	tło miejskie	25,5	Zwoździak i in. 2013
lato 2009-2010	8,9			
Zabrze	grudzień, 2007	tło miejskie	40,73	Klejnowski i in. 2012
	czerwiec, 2007		10,39	
Zabrze	listopad, 2009	tło miejskie	60,17	Rogula-Kozłowska i Klejnowski 2012
	sierpień, 2009		16,66	
Racibórz	listopad, 2009	tło miejskie	31,91	Rogula-Kozłowska i Klejnowski 2012
	sierpień, 2009		13,32	
Katowice	zima 2010	tło miejskie	35,81	Widziewicz i in. 2016

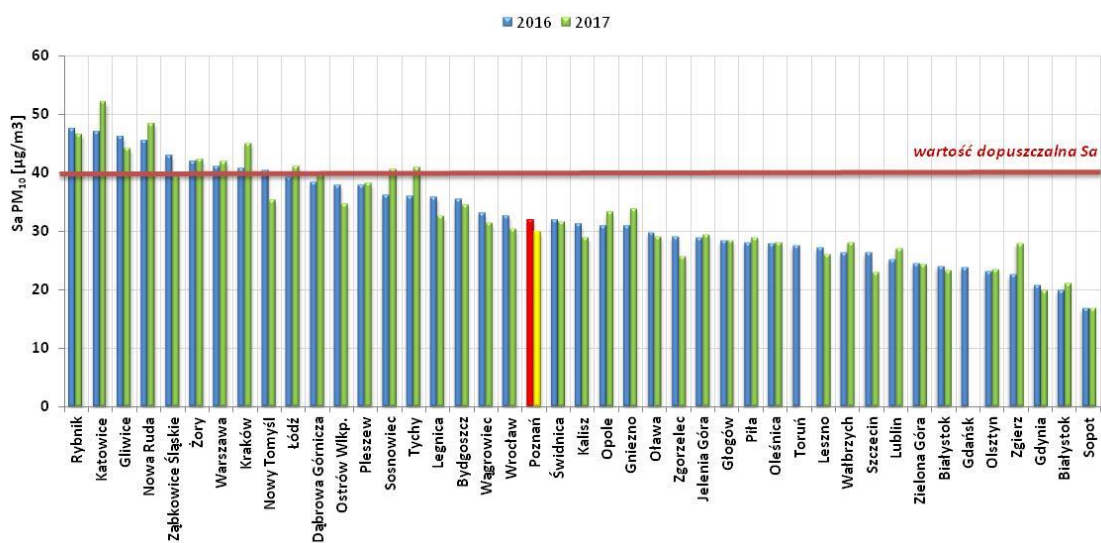
	lato 2010		14,94	
Katowice	zima 2010	komunikacyjny	49,9	Widziewicz i in. 2016
	lato 2010		19,7	
Kraków	marzec-maj 2015	tło miejskie	19,0	Samek i in. 2017
	marzec-maj 2016		11,7	

Na różnice w stężeniach pyłów pomiędzy sezonami – grzewczym i pozagrzewczym w Polsce, wpływ ma wiele różnych czynników. Sektor produkcji energii w Polsce oparty jest na spalaniu węgla kamiennego i brunatnego. Wynika to przede wszystkim z bogactwa złóż rodzimych oraz powszechnego dostępu do tego rodzaju paliwa. Gazy spalinowe uwalniające się podczas spalania w elektrowniach i elektrociepłowniach są jednocześnie prekursorami powstawania pyłów (SO_x , NO_x , związki organiczne) i wpływają na stężenia pyłów w ciągu całego roku, jednakże w wyższym stopniu w trakcie sezonu grzewczego. Ponadto gazy te odprowadzane są do atmosfery wysokimi kominami, ułatwiając tym samym dyspersję zanieczyszczeń. Głównym czynnikiem wpływającym na jakość powietrza w dużych aglomeracjach miejskich nadal pozostaje emisja z sektora komunalno-bytowego oraz warunki meteorologiczne utrudniające dyspersję zanieczyszczeń (Pastuszka i in., 2010, Juda-Rezler i in. 2011, Rogula-Kozłowska i in. 2014). Badania potwierdzają, że na stężenia pyłów na stacjach tła regionalnego wpływ ma przede wszystkim transport zanieczyszczeń, zarówno z pobliskich miejscowości jak i z dalekich odległości. Polska graniczy z krajami, na terenie których również występują wysokie stężenia pyłów zawieszonych, wynikające głównie ze spalania paliw kopalnych. Zanieczyszczenia te, wraz z wiatrem, mogą być przenoszone nad obszar Polski (Rogula-Kozłowska i in. 2014). Odnosząc się do sytuacji aerosanitarnej w Europie należy zauważyć, że miasta zlokalizowane na północny kontynentu (Helsinki, Kopenhaga, Sztokholm, Londyn) charakteryzują się brakiem zmienności stężeń pyłów w ciągu roku. Poza tym, stężenia w tych miastach znajdują się na poziomie poniżej norm europejskich. Jest to związane przede wszystkim z warunkami klimatycznymi panującymi na obszarze północnej Europy, nie bez znaczenia pozostaje również system ogrzewanie mieszkań (dobrze rozwinięta sieć gazowa). Z kolei brak zmienności stężeń pyłów w Wiedniu, Brukseli, Pradze, Paryżu, Berlinie, Rzymie czy Barcelonie, najprawdopodobniej związany jest z emisją z transportu drogowego (Chlebowska-Styś i in. 2017).

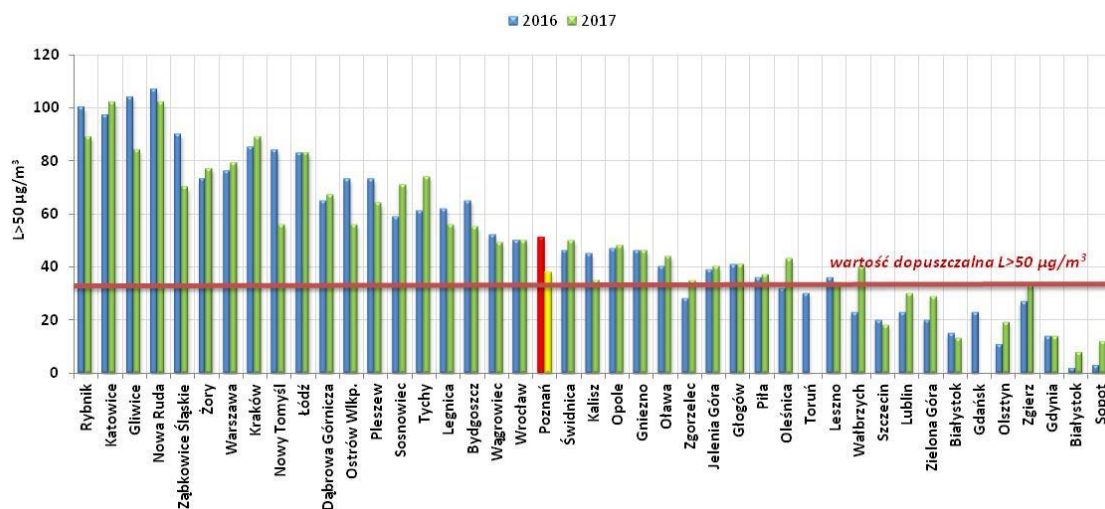
7.1.2. Średnie roczne stężenia $PM_{2,5}$ i PM_{10} w roku 2016 i 2017

Na podstawie danych z monitoringu środowiska GIOŚ obliczono średnie roczne stężenia PM_{10} i $PM_{2,5}$ na stanowisku w Poznaniu w 2016 i 2017 roku oraz porównano je ze

stężeniami odnotowywanymi w innych polskich miastach. Średnie roczne stężenie PM₁₀ w Poznaniu w 2016 roku wynosiło 32 µg/m³ a w 2017 roku 30 µg/m³. Było niższe niż stężenie rejestrowane w większości miast położonych na południu polski ale równocześnie wyższe od stężeń rejestrowanych w miastach położonych na północy Polski (rysunek 7.3). Średnie roczne stężenie było zbliżone do wartości zmierzonej podczas I sesji pomiarowej na stanowisku przy ul. Szymanowskiego. Jednocześnie należy podkreślić, że średnie roczne stężenie w Poznaniu, zarówno w 2016 jak i 2017 roku nie przekroczyło normy określonej dla czasu uśredniania rok kalendarzowy (40 µg/m³), a jednocześnie było wyższe od normy zalecane przez WHO, która dla średniego rocznego stężenia PM₁₀ w powietrzu wynosi 20 µg/m³. Analizując stężenia pyłów w Poznaniu w latach poprzednich, stwierdzono, że średnie roczne stężenie utrzymuje się mniej więcej na zbliżonym poziomie, nie można stwierdzić wyraźnej tendencji spadkowej a otrzymywane wyniki najprawdopodobniej wynikają z panujących w danym roku warunków meteorologicznych, a nie z podejmowania działań naprawczych (Chlebowska-Styś i in. 2016, Sówka i in. 2018). Rozpatrując stężenia pyłu PM₁₀ w Poznaniu w odniesieniu do normy dobowej, która wynosi 50 µg/m³ i może być przekroczona 35 razy w roku, stwierdzono znaczne przekroczenie zarówno w roku 2016 jak i 2017. W 2016 roku dni z przekroczeniem normy w Poznaniu było 51 a w 2017 – 38. Ponownie, liczba ta była niższa niż w miastach południowej polski a wyższa niż w miastach polski północnej (rysunek 7.3.b). Zauważyć należy jednak, że norma dobowa w Poznaniu przekraczana jest w podobnym zakresie co w miastach Dolnego Śląska, charakteryzujących się gorszymi warunkami do niezakłóconej dyspersji zanieczyszczeń niż Poznań.



a)



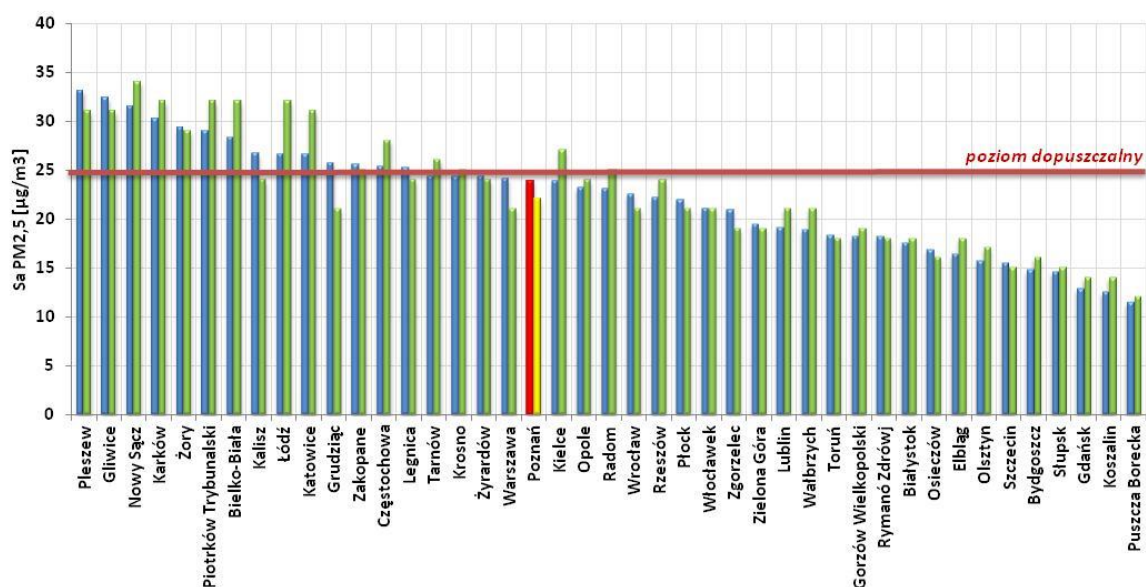
b)

Rysunek 7.3. Średnie roczne stężenie (S_a) PM_{10} i liczba dni z przekroczeniami normy dobowej ($L>50$) na wybranych stanowiskach w Polsce w latach 2016 i 2017 (źródło: opracowanie własne na podstawie danych GIOŚ).

Średnie roczne stężenie $PM_{2,5}$ w Poznaniu w 2016 i 2017 roku znajdowało się nieznacznie poniżej normy określonej prawem polskim. Od 2020 roku zaczęła obowiązywać niższa wartość normy dla roku, która obecnie wynosi $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Zgodnie z powyższym i biorąc pod uwagę, że średnie roczne stężenia $PM_{2,5}$ w Poznaniu we wszystkich latach pomiarowych wynosiły ponad $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (Roczna ocena ... 2011, 2012, 2013, 2014, 2015, 2016, 2017, 2018, 2019), trudno będzie dotrzymać standardów w kolejnych latach. Dodatkowo, norma roczna zalecana przez WHO dla pyłu $PM_{2,5}$ wynosi $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$, osiągnięcie takiej wartości nie tylko w Poznaniu, ale również w innych polskich miastach, wydaje się na dzień dzisiejszy niemożliwe. Średnie roczne stężenie w Poznaniu w 2016 i 2017 roku było niższe niż w miastach południowej polski a wyższe niż w miastach północnej polski. Zauważyć należy jednak, że najwyższe stężenia pyłów $PM_{2,5}$ w Polsce nie występują w dużych aglomeracjach miejskich ale w mniejszych miejscowościach, gdzie dominuje indywidualny system ogrzewania gospodarstw domowych (rysunek 7.4). Średnie stężenie $PM_{2,5}$ na stanowisku przy ul. Polanka podczas I sesji pomiarowej było wyższe niż średnia dla roku, wskazuje to na znaczący udział emisji w sezonie grzewczym na kształtowanie stężeń pyłu drobnego na terenie Poznania.

Według raportu WHO z roku 2018 (WHO 2018), aż 36 z 50 najbardziej zanieczyszczonych miast w Unii Europejskiej leży w Polsce, ponadto w pierwszej 30stce znajduje się 25 polskich miast. WHO, przygotowując raport, pod uwagę wzięło statystyki z 4300 miast z różnych części świata, dotyczące średniego poziomu pyłu zawieszzonego w skali

roku. Najwyższe stężenia pyłów w Polsce stwierdzono w Opocznie, Żywcu, Rybniku, Pszczynie, Krakowie, Nowej Rudzie, Nowym Sączu i Proszowicach. Zgodnie z Raportem WHO, 21 stycznia 2019 roku, Kraków zajął drugie miejsce wśród najbardziej zanieczyszczonych metropolii – wspólnie z Ułan Bator i Wuhan. Biorąc pod uwagę powyższe oraz dane pomiarowe z rutynowego monitoringu powietrza, zauważyć należy, że spadek stężeń zanieczyszczeń w Polsce jest zdecydowanie zbyt wolny, nadal bowiem Polska pozostaje liderem wśród najbardziej zanieczyszczony krajów w Europie. Problem stanowi głównie sezon grzewczy, w którym stężenia przekraczane są niemal każdego dnia (Chlebowska-Stys i in. 2014, Sówka i in. 2018, Rogula-Kozłowska i in. 2013, Klejnowski i in. 2011)



Rysunek 7.4. Średnie roczne stężenie (S_a) $PM_{2,5}$ na wybranych stanowiskach w Polsce w latach 2016 i 2017 (źródło: opracowanie własne na podstawie danych GIOŚ)

7.1.3. Stężenia pyłów PM_{10} , $PM_{2,5}$ i PM_1 podczas dwóch sesji pomiarowych w zależności od panujących warunków meteorologicznych

Powszechnie znany jest fakt zależności stężeń pyłów zawieszonych od temperatury powietrza. Uznaje się, że im niższa temperatura tym wyższe stężenia pyłów (Badyda i in., 2006, Gioda i in. 2013, Majewski i in. 2006). Temperatura powietrza wpływa na stężenie zanieczyszczeń w powietrzu na dwa sposoby: poprzez udział w rozwoju warunków sprzyjających ich dyspersji (co wiąże się z wysokością warstwy mieszającej) (Schäfer i in., 2006) oraz poprzez wpływ na skalę ogrzewania gospodarstw domowych (Rogula-Kozłowska

i in. 2014). Podczas pierwszej sesji pomiarowej w Poznaniu wraz ze spadkiem temperatury powietrza obserwowano wzrost stężeń PM (rysunek 7.5. a), nie wykazano natomiast zależności pomiędzy stężeniami pyłu a temperaturą powietrza podczas drugiej sesji pomiarowej (rysunek 7.5.b). Analogiczne zależności stwierdza się w innych lokalizacjach Polski (Rogula-Kozłowska i in. 2013, 2014, 2015, Klejnowski i in. 2011)

Na podstawie wykonanej macierzy korelacji, której elementami były współczynniki korelacji dla par zmiennych losowych opisane przez parametry wiersza i kolumny macierzy, w sezonie jesienno-zimowym stwierdzono istotne statystycznie (na poziomie ufności $p < 0.05$) ujemne korelacje pomiędzy prędkością wiatru i temperaturą a stężeniami pyłu PM_{10} na stanowiskach przy ul. Jana Pawła II ($r = -0,55$ i $r = -0,59$) i przy ul. Szymanowskiego ($r = -0,53$ i $r = -0,53$), $PM_{2,5}$ na stanowisku przy ul. Jana Pawła II ($r = -0,53$ i $r = -0,60$) i PM_1 na stanowisku przy ul. Jana Pawła II ($r = -0,59$ i $r = -0,40$) (tabela 7.3). W przypadku stężeń pyłu zawieszonego $PM_{2,5}$ na stanowisku przy ul. Polanka stwierdzono również ujemną zależność między stężeniem pyłu a temperaturą powietrza ($r = -0,64$). W sezonie wiosenno-letnim stwierdzono odwrotną zależność niż w sezonie jesienno-zimowym między temperaturą powietrza a stężeniem pyłów. Dodatnią korelację uzyskano między temperaturą powietrza a stężeniem pyłu PM_{10} na stanowisku przy ul. Jana Pawła II ($r = 0,44$) oraz pyłu $PM_{2,5}$ ($r = 0,65$) na stanowisku przy ul. Polanka. W przypadku analizy współzależności pomiędzy stężeniami pyłu a wilgotnością względną powietrza w sezonie wiosenno-letnim stwierdzono negatywną zależność, dla której współczynniki korelacji przyjęły następujące wartości: dla pyłu PM_{10} przy ul. Jana Pawła II $r = -0,54$, przy ul. Szymanowskiego $r = -0,47$, dla pyłu $PM_{2,5}$ na stanowisku przy ul. Jana Pawła II $r = -0,44$, przy ul. Polanka $r = -0,47$.

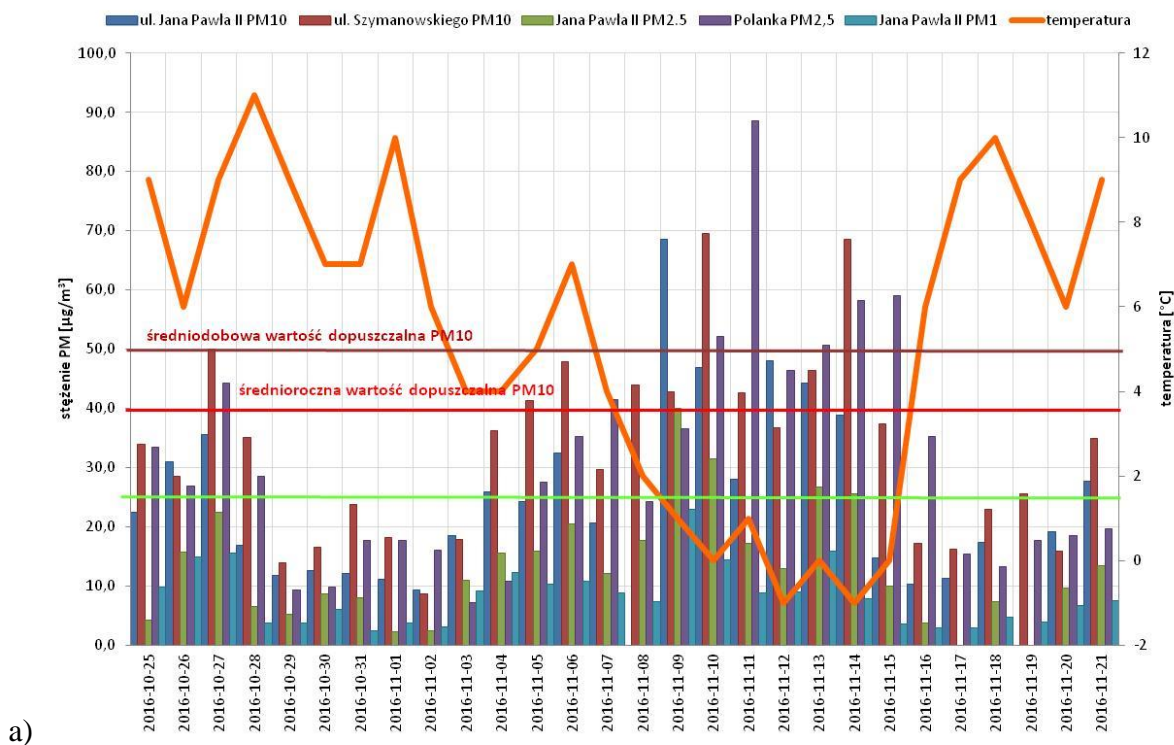
Wpływ temperatury na stężenie PM jest dość skomplikowany. Z jednej strony na pionowe mieszanie, które powoduje rozcieńczenie cząstek w warstwie granicznej, wpływa zmiana temperatury i wiatru wraz z wysokością. Wyraźniej, mieszanie pionowe, obserwuje się w gorących porach roku – wyższa temperatura powietrza sprzyja mieszaniu powietrza. Z drugiej strony temperatura wpływa na reakcje chemiczne zachodzące pomiędzy cząstkami aerozoli. Wyższa temperatura przyspiesza reakcje, tworząc więcej produktów, które mogą rozdzielić się na różne fazy cząstek, jednakże należy podkreślić, że produkty te mają tendencję do pozostawania w fazie gazowej, gdy temperatura jest zbyt wysoka (Hu i in. 2008, Miao i in. 2015).

Oprócz temperatury powietrza również opady mają wpływ na stężenie zanieczyszczeń w powietrzu, zwłaszcza pyłu zawieszonego (Olszowski 2016, Widziewicz i in. 2016,

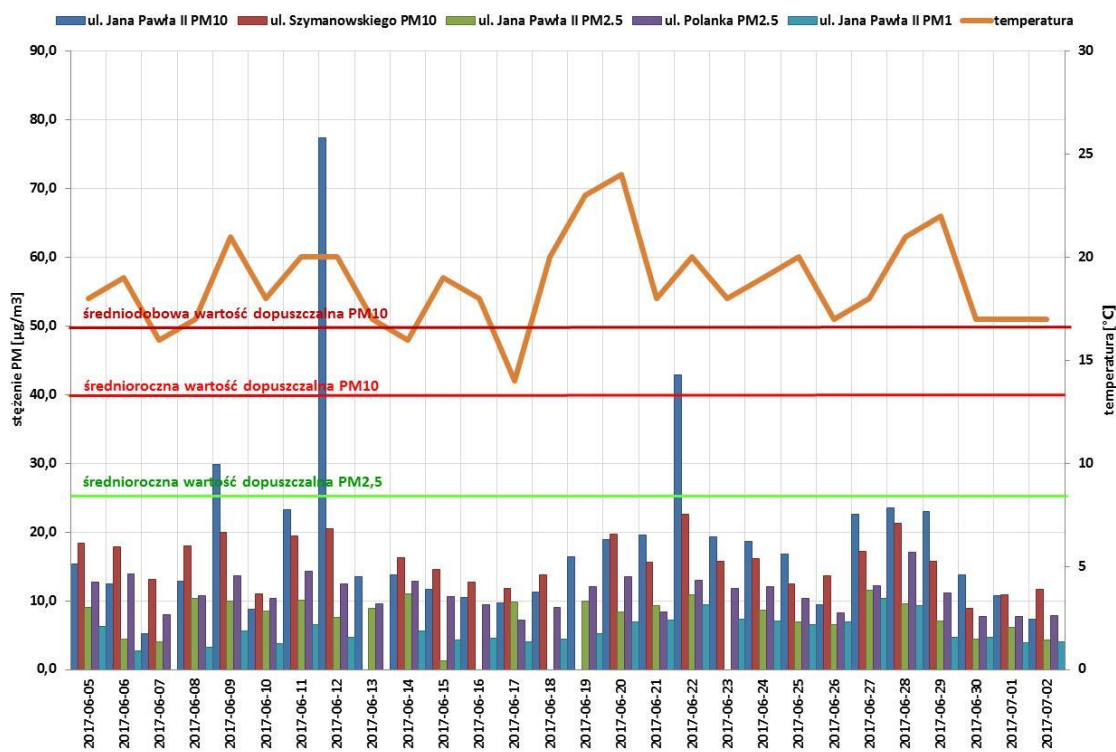
Olszowski 2017). Zanieczyszczenia mogą być usuwane przez krople mgły lub chmur i osadzane na powierzchniach, co prowadzi do niższych stężeń w otoczeniu (Olszowski, 2016, 2017). Daleko bardziej skutecznym procesem usuwania zanieczyszczeń, w przeciwieństwie do opadów, jest kondensacja i tworzenie się chmur poprzez wymuszony i wznoszący się przepływ powietrza w strefie czołowej. Ponadto w takich okolicznościach można zaobserwować napływ świeżego i czystego powietrza. Dlatego stężenie PM nie zmienia się, nawet gdy pada deszcz. Z tego powodu obserwowanego spadku koncentracji nie można przypisać wyłącznie opadom, biorąc również pod uwagę fakt, że PM są odpychane przez podmuch powietrza przed opadającymi kropelkami.

Tabela 7.3. Wartość współczynnika korelacji (istotnego na poziomie $p < 0.05$) dla parametrów meteorologicznych i stężeń pyłów podczas pierwszej i drugiej sesji pomiarowej

Stanowisko	Fracja pyłu	Prędkość wiatru	Temperatura	Wilgotność względna
		Współczynnik korelacji Pearsona r		
I sesja pomiarowa				
ul. Jana Pawła II	PM ₁₀	-0,55	-0,59	0,09
ul. Szymanowskiego	PM ₁₀	-0,53	-0,52	0,31
ul. Jana Pawła II	PM _{2,5}	-0,53	-0,60	0,05
ul. Polanka	PM _{2,5}	-0,29	-0,64	0,46
ul. Jana Pawła II	PM ₁	-0,59	-0,40	-0,04
II sesja pomiarowa				
ul. Jana Pawła II	PM ₁₀	-0,22	0,41	-0,34
ul. Szymanowskiego	PM ₁₀	-0,59	0,59	-0,64
ul. Jana Pawła II	PM _{2,5}	-0,25	0,32	0,00
ul. Polanka	PM _{2,5}	-0,54	0,64	-0,46
ul. Jana Pawła II	PM ₁	-0,33	0,32	-0,32



a)

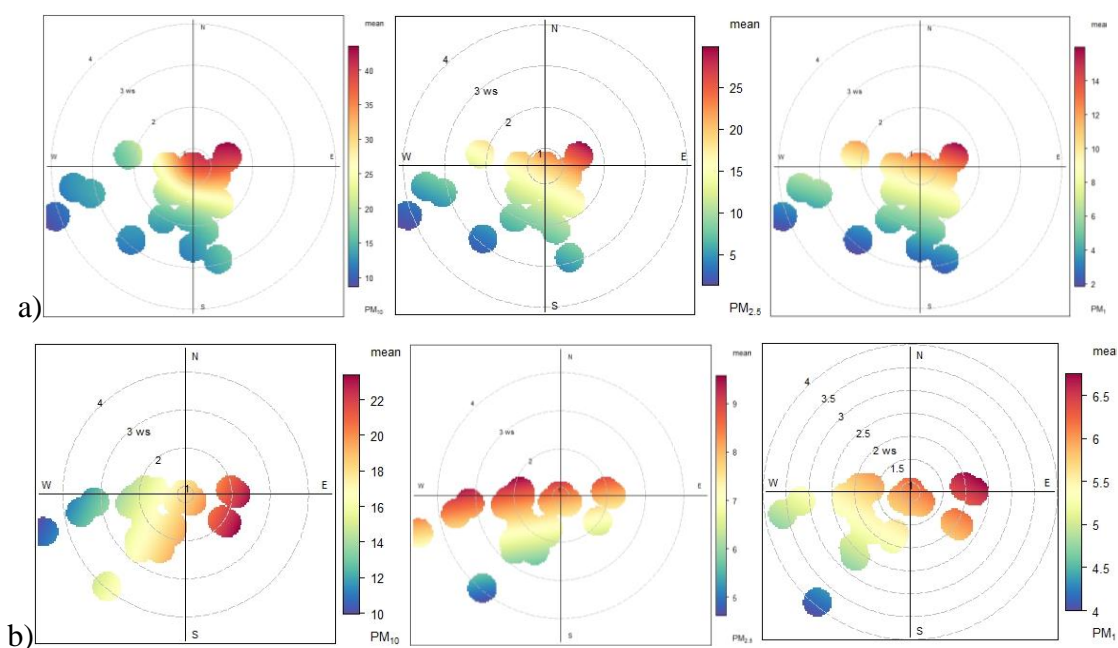


b)

Rysunek 7.5. Stężenia pyłu PM_{10} , $\text{PM}_{2,5}$ i PM_1 w zależności od temperatury podczas pierwszej (a) i drugiej (b) sesji pomiarowej (źródło: opracowanie własne)

W programie Openair, na podstawie stężeń pyłów oraz prędkości i kierunku wiatru, wykreślono wykresy biegunowe dla wszystkich frakcji pyłów podczas pierwszej i drugiej

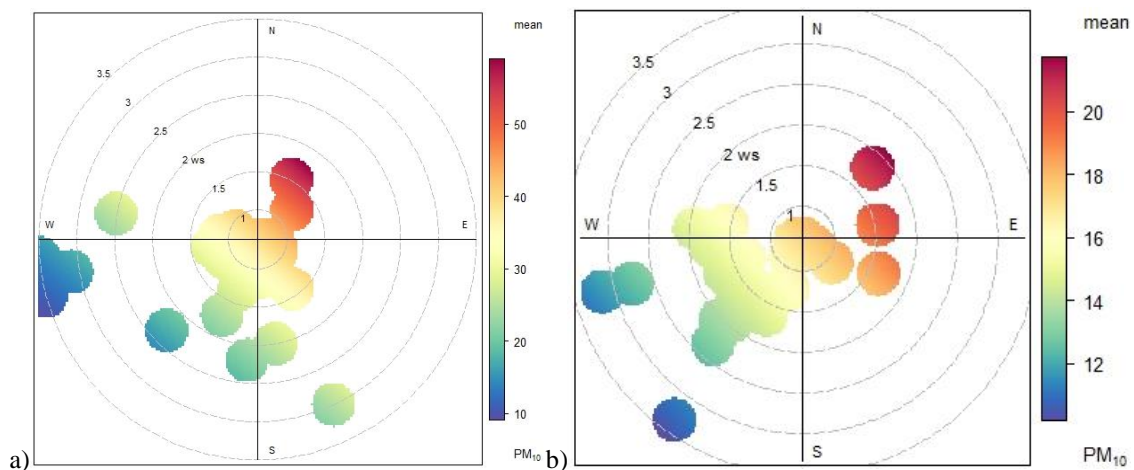
sesji pomiarowej. Program przypisuje odpowiedniej wartości stężenia pyłu odpowiedni kierunek oraz prędkość wiatru. Otrzymane wyniki wskazują, na lokalne występowanie źródeł emisji pyłów w Poznaniu, najwyższe stężenia pyłów występowały podczas niskich prędkości wiatru, nie obserwowano również wyraźnego napływu wysokich stężeń zanieczyszczeń zgodnie z kierunkiem wiatru – zwłaszcza podczas pierwszej sesji pomiarowej. Analizując wyniki otrzymane dla stanowiska przy ul. Jana Pawła II podczas pierwszej sesji pomiarowej, stwierdzono, że najwyższe stężenia wszystkich frakcji pyłów związane są z najbliższym otoczeniem stacji, którym w tym przypadku jest wielopasmowa droga. Co ważne, dla wszystkich frakcji, rozkład stężeń jest analogiczny, świadczy to o tym samym źródle emisji dla wszystkich frakcji pyłu. Podczas drugiej kampanii pomiarowej, najwyższe stężenia pyłów również związane były z najbliższym otoczeniem stanowiska pomiarowego, jednakże wyraźniej niż podczas pierwszej kampanii, zaobserwować można napływ pyłów z kierunku południowo-zachodniego – zwłaszcza dla frakcji PM_{10} . Wysokie stężenia $PM_{2,5}$ i PM_1 związane były z otoczeniem stacji, wzdłuż arterii komunikacyjnych (rysunek 7.6 a, b).



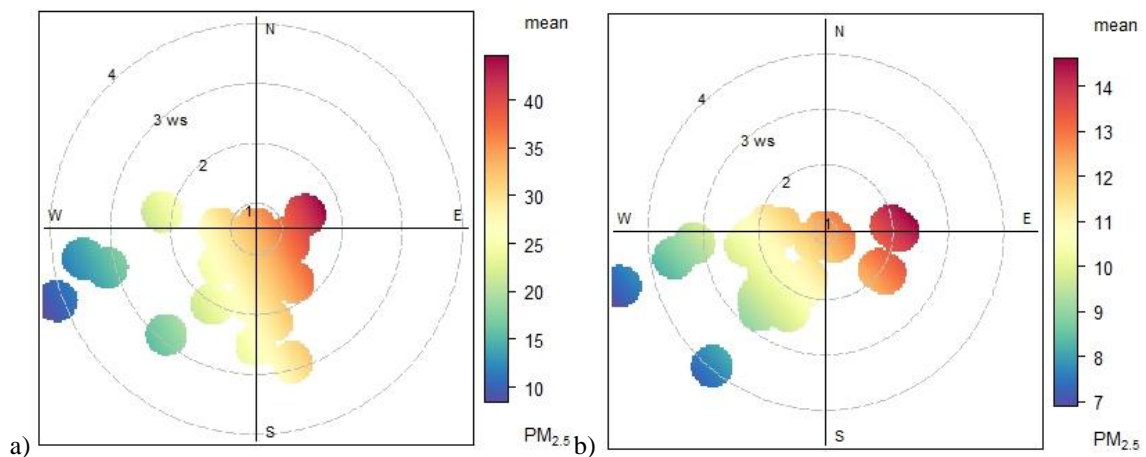
Rysunek 7.6. Stężenia pyłów (od lewej) PM_{10} , $PM_{2,5}$ i PM_1 w zależności od prędkości i kierunku wiatru na stanowisku pomiarowym przy ul. Jana Pawła II podczas pierwszej (a) i drugiej (b) sesji pomiarowej (źródło: opracowanie własne)

Na stanowisku pomiarowym przy ul. Szymanowskiego najwyższe stężenia pyłu PM_{10} , występowały na kierunku północno-wschodnim – zarówno podczas pierwszej jak i drugiej sesji pomiarowej (rysunek 7.7 a i b). W przypadku stężeń pyłu $PM_{2,5}$ na stanowisku przy ul.

Polanka, najwyższe stężenie podczas obu sesji pomiarowych występowały na kierunku wschodnim i związane były z niskimi prędkościami wiatru (rysunek 7.8 a i b). Wysokie stężenia pyłów związane były z otoczeniem stacji, a napływ zanieczyszczeń podczas I sesji pomiarowej miał niewielkie znaczenie. Podczas II sesji pomiarowej natomiast stężenia były zdecydowanie niższe, ale udział napływających zanieczyszczeń był wyższy, nie występowały wysokie różnice w stężeniach stwierdzonych w otoczeniu stacji i tych napływających zgodnie z kierunkiem wiatru.



Rysunek 7.7. Stężenia pyłu PM_{10} w zależności od kierunku i prędkości wiatru na stanowisku przy ul. Szymanowskiego podczas pierwszej (a) i drugiej (b) sesji pomiarowej (źródło: opracowanie własne)



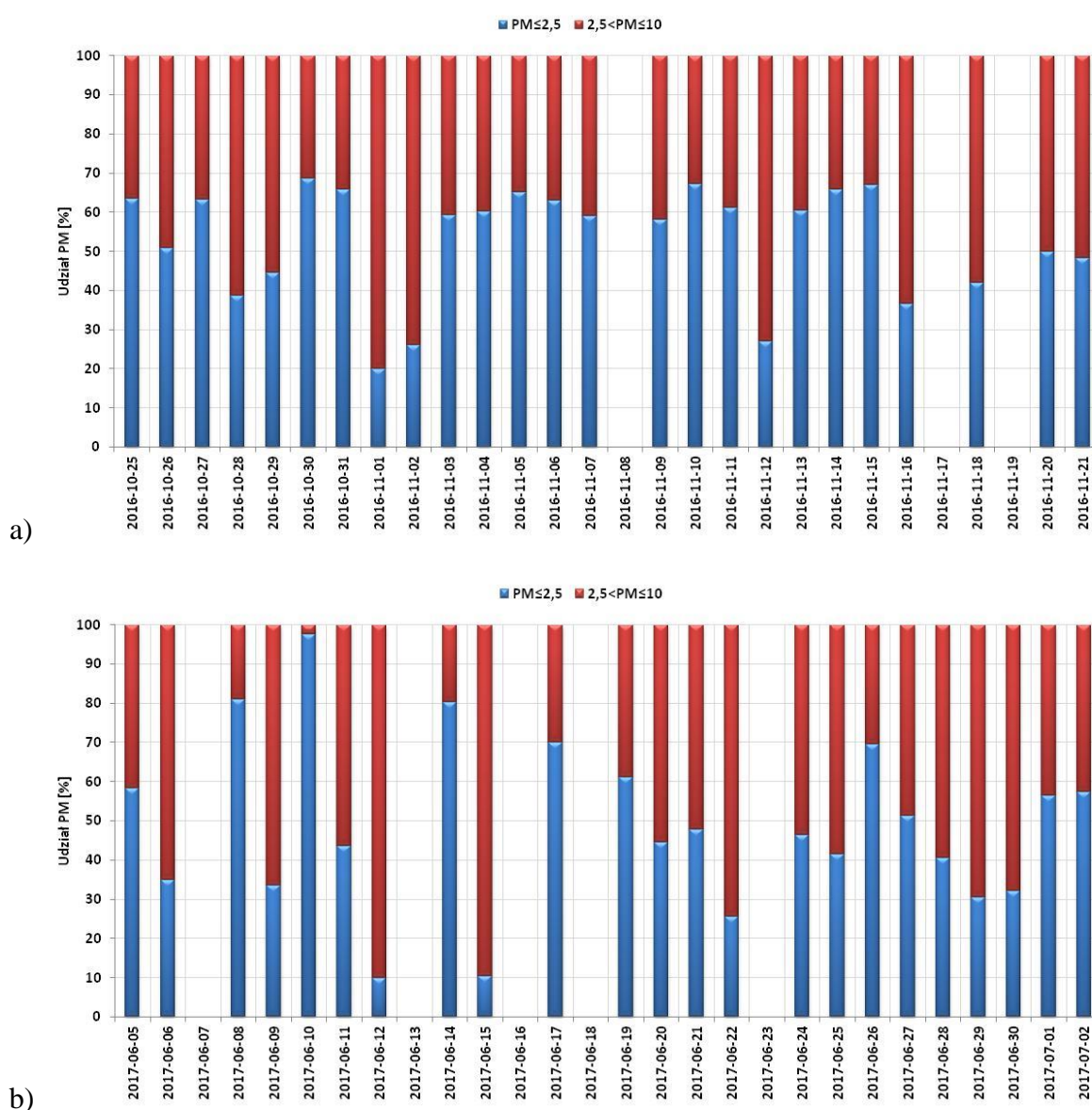
Rysunek 7.8. Stężenia pyłu $PM_{2.5}$ w zależności od kierunku i prędkości wiatru na stanowisku przy ul. Polanka podczas pierwszej (a) i drugiej (b) sesji pomiarowej (źródło: opracowanie własne)

7.1.4. Udział frakcji drobnej w stężeniach pyłu PM₁₀ podczas dwóch kampanii pomiarowych

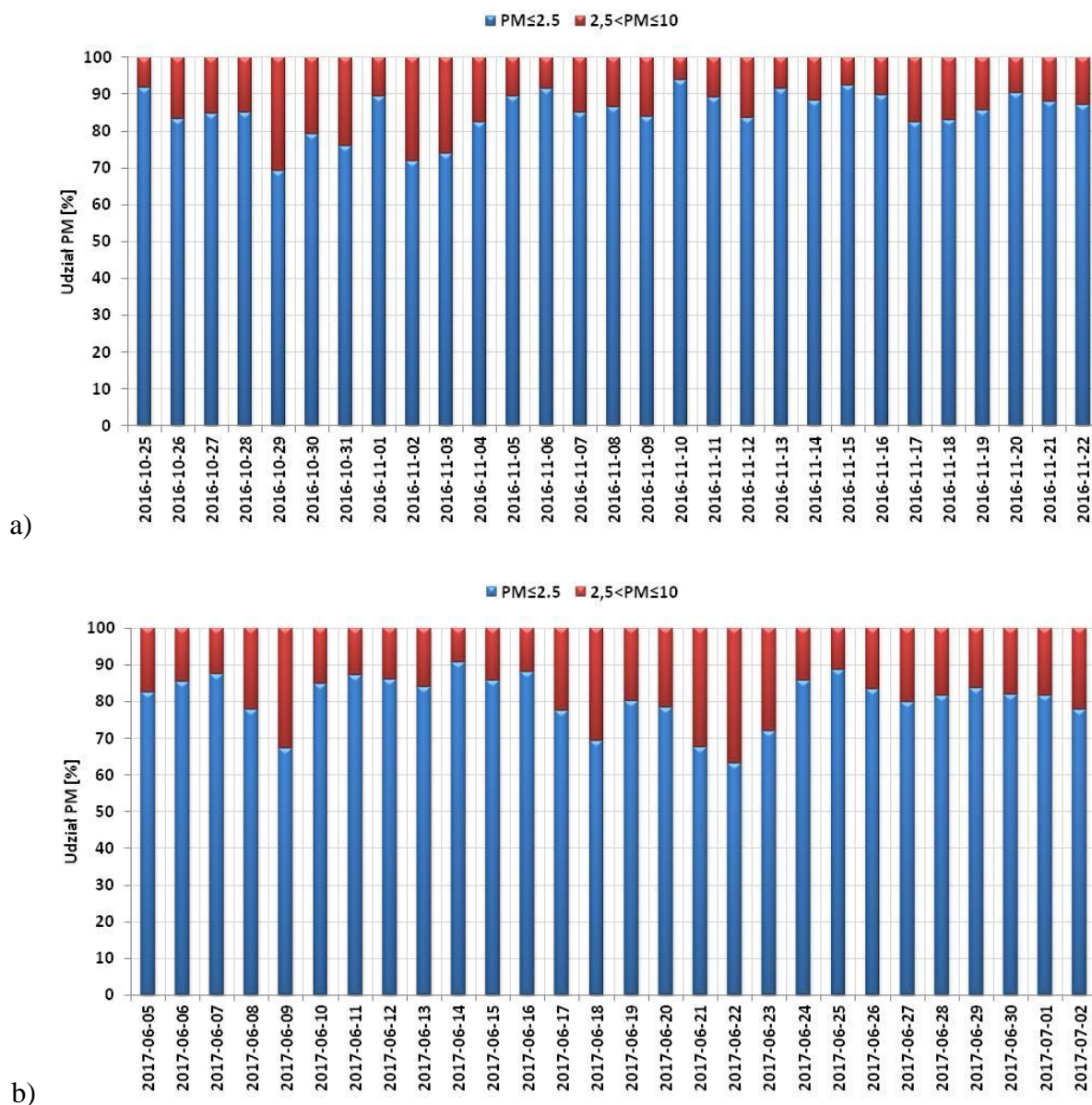
Poprzez określenie udziału masy frakcji PM w masie TSP określa się skład frakcyjny (granulometryczny) PM, przy czym ilość frakcji oraz wielkości określających jej górnej i dolnej granicy średnic determinuje konstrukcja przyrządu pomiarowego używanego w badaniach (Chow 1995, Hinds 1998, Klejnowski i in., 2012, Rogula-Kozłowska i in. 2015). Zarówno stężenia jak i skład frakcyjny pyłów zmieniają się w czasie i przestrzeni. Nawet w dwóch punktach pomiarowych zlokalizowanych w niewielkiej odległości od siebie różnice w stężeniach masowych tych samych frakcji PM mogą być bardzo duże. Powodem tego jest zazwyczaj wpływ znaczącego źródła PM na jeden z tych punktów. Podobnie, skład frakcyjny pyłu na tym samym stanowisku, może być zróżnicowany w trakcie okresu pomiarowego, to z kolei związane jest z aktywnością konkretnego źródła w czasie jak i z warunkami meteorologicznymi. Na rysunku 7.9 przedstawiono udział frakcji PM_{2,5} w PM₁₀ na stanowisku przy ul. Jana Pawła II podczas pierwszej (a) i drugiej (b) sesji pomiarowej. Z kolei na rysunku 7.10 przedstawiono udział frakcji PM_{2,5} w PM₁₀ na stanowisku przy ul. Polanka, jednakże wykorzystane w tym przypadku dane pochodzą z pomiarów automatycznych GIOŚ. Do analizy wybrano powyższe stanowisko w związku z dostępnością wyników pomiarów dla dwóch frakcji pyłu na tym samym stanowisku i w tym samym czasie, w którym prowadzono pomiary własne.

Średnio, dla stanowisk pomiarowych zlokalizowanych w Polsce, podczas długookresowego pomiaru stwierdza się udział PM_{2,5} w PM₁₀ na poziomie 78% w sezonie letnim i 83% w sezonie zimowym (Rogula-Kozłowska 2016). Jednakże literatura wskazuje, że w większości obszarów miejskich, przemysłowych, czy pozamiejskich będących pod wpływem takich źródeł PM jak spalanie paliw stałych i biomasy oraz komunikacja, udział drobnego PM w TSP jest dominujący (Van Dingenen i in. 2004, Putaud i in. 2010). Analiza wykonana dla stanowiska pomiarowego przy ul. Jana Pawła II, potwierdza wyższy udział PM_{2,5} w sezonie jesienno-zimowym niż w sezonie wiosenno-letnim, jednakże nie są to tak wysokie wartości jak w innych lokalizacjach Polski. Jednocześnie udział PM_{2,5} w PM₁₀ na stanowisku przy ul. Polanka w sezonie jesienno-zimowym waha się w granicach 70-93% natomiast w sezonie wiosenno-letnim w granicach 63-91% czyli znajduje się na porównywalnym poziomie w stosunku do innych lokalizacji w Polsce. Wyraźna różnica w udziale frakcji drobnej w PM pomiędzy dwoma stanowiskami w Poznaniu w tym samym okresie związana jest z różnymi typami źródeł emisji oddziałującymi w danym miejscu.

Wysoki udział PM_{10} na stanowisku komunikacyjnym, najprawdopodobniej związany jest ze zjawiskiem wtórnego unoszenia pyłu z powierzchni dróg, który w sezonie zimowym pochodzi głównie z procesów solenia i piaskowania dróg natomiast w sezonie letnim ze ścierania powierzchni dróg i elementów pojazdów drogowych (klocków hamulcowych, opon) (Rogula-Kozłowska i in. 2012 i 2014, Majewski i in. 2018., Bellis i in. 2013, Viana i in. 2008). Poza tym, w sezonie letnim, występują epizody napływu mas powietrza z terenów suchych, które niosą ze sobą pyły zawieszone. Ziarna piasku, soli czy innych mineralnych składników wchodzi w skład grubej frakcji pyłów. Występowanie silniejszych podmuchów wiatru z równoczesną niską wilgotnością względną powietrza sprzyja transportowi pyłów (Putuad i in. 2004).



Rysunek 7.9. Udział frakcji $PM_{2,5}$ w pyłe PM_{10} na stanowisku pomiarowym przy ul. Jana Pawła II podczas pierwszej (a) i drugiej (b) sesji pomiarowej (źródło: opracowanie własne na podstawie badań własnych).



Rysunek 7.10. Udział frakcji PM_{2,5} w pyłe PM₁₀ na stanowisku pomiarowym przy ul. Polanka podczas pierwszej (a) i drugiej (b) sesji pomiarowej (źródło: opracowanie własne na podstawie wyników pomiarów automatycznych wykonywanych w ramach PMŚ).

W dniach 12 i 22.06.2017 roku na stanowisku pomiarowym PM₁₀ przy ul. Jana Pawła II wystąpiły epizody wysokich stężeń, jednocześnie nie obserwowano wzrostu stężenia PM_{2,5} na tymże stanowisku. Ponadto na stanowisku pomiaru pyłu PM₁₀ przy ul. Szymanowskiego w tych terminach również nie wystąpiły epizody podwyższonych stężeń. Wskazuje to na lokalne źródło mające wpływ na stężenie grubej frakcji pyłu na stanowisku komunikacyjnym. Udział frakcji PM_{2,5} w PM₁₀ na stanowisku przy ul. Jana Pawła II był niewielki (10 i 25%), na stanowisku przy ul. Polanka zaobserwowano niewielki spadek udziału PM_{2,5} w PM₁₀ w tych terminach. Dlatego aby ostatecznie wykluczyć napływ pyłu naturalnego z terenów

suchych wykonano 5-dniowe trajektorie wsteczne mas powietrza (120 godzin), dla godziny 12 i dla przyjętych przez Komisję Europejską trzech poziomów: 750 m n.p.m., 1500 m n.p.m. i 2500 m n.p.m. oraz przeanalizowano sytuację synoptyczną i rozkład aerozoli nad Polską (Załącznik 3a, 3b, 3c). Wykonane analizy potwierdziły brak wpływu transportu pyłu naturalnego z terenów suchych w stężeniach pyłu PM₁₀ na omawianym stanowisku we wskazanym terminie. Nie oznacza to jednak, że napływ taki nie występuje w skali roku. W ciągu roku nad Polską występują epizody wtargnięć pyłu saharyjskiego, które swym zasięgiem docierają również nad Poznań (Jankowiak-Krysiak i in., 2020). Jednakże w tym konkretnym przypadku to źródło należy wykluczyć. Zróżnicowany udział frakcji drobnej w PM na stanowisku pomiarowym przy ul. Jana Pawła II i równoczesny brak wyraźnych zmienności na stanowisku tła miejskiego w Poznaniu wskazuje raczej na udział komunikacji w kształtowaniu jakości powietrza wzdłuż tras komunikacyjnych. Ruch samochodowy jest źródłem emisji nie tylko ze spalania paliw w silnikach samochodowych ale również źródłem cząstek pochodzących ze ścierania nawierzchni dróg czy elementów pojazdów, które wchodząc w skład zgrubnej frakcji pyłu (Bruinen de Briun i in. 2006). Ponadto ruch kołowy powoduje wtórne unoszenie cząstek pyłu mineralnego pochodzącego z akcji zimowego solenia i piaskowanie dróg, którego ziarna również wchodzą w skład grubej frakcji pyłu (PM₁₀) (Bruinen de Briun i in. 2006).

7.2. Charakterystyka pierwiastków śladowych w PM₁₀

W tabeli 7.4 przedstawiono podstawowe statystyki dla zawartości pierwiastków śladowych w pyłe PM₁₀ na poszczególnych stanowiskach w dwóch sezonach pomiarowych. W przypadku, gdy stężenia pierwiastków znajdowały się poniżej granicy oznaczalności (wyznaczonej doświadczalnie dla każdego pierwiastka) w więcej niż połowie przypadków, nie wykonywano obliczeń dla tego pierwiastka. W przypadku, gdy występowały stężenia poniżej granicy oznaczalności, ale w mniej niż połowie przypadków, wartość granicy oznaczalności dla danego pierwiastka dzielono przez dwa i w takiej formie uwzględniano w obliczeniach.

Spośród wszystkich analizowanych pierwiastków śladowych: As, Br, Cd, Cr, Mn, Mo, Ni, Pb, V, Zn, Al i Fe najwyższymi stężeniami w obu sesjach pomiarowych i na obu stanowiskach charakteryzowały się Zn, Fe i Al. Niemalże we wszystkich przypadkach wyższe stężenie pierwiastka obserwowano podczas pierwszej sesji pomiarowej, wyjątkiem był Al, którego stężenie podczas drugiej sesji pomiarowej było o 45% wyższe na stanowisku

komunikacyjnym przy ul. Jana Pawła II i o 21% wyższe na stanowisku tła miejskiego przy ul. Szymanowskiego. W trakcie pierwszej sesji pomiarowej stężenia Br i Mo na stanowisku przy ul. Jana Pawła II były na tyle niskie, że zastosowane metody analityczne nie pozwoliły na ich określenie. Podczas drugiej sesji pomiarowej stężenia As, Br i Mo na obu stanowiskach pomiarowych znajdowały się poniżej granicy oznaczalności, ponadto na stanowisku przy ul. Jana Pawła II poniżej granicy oznaczalności znajdowały się również stężenia Cd, Cr i V.

Tabela 7.4. Podstawowe statystyki obliczone dla pierwiastków śladowych w PM₁₀ na stanowisku przy ul. Jana Pawła II i przy ul. Szymanowskiego podczas pierwszej i drugiej sesji pomiarowej (źródło: opracowanie własne)

Statystyka	As	Br	Cd	Cr	Mn	Mo	Ni	Pb	V	Zn	Al	Fe
	ng/m ³											
ul. Jana Pawła II, I sesja pomiarowa, n=14												
Min	0,95	<go	0,10	2,04	3,06	<go	1,75	2,67	0,85	10,20	53,60	33,96
Max	4,11	<go	0,75	118,02	14,03	<go	45,95	25,41	3,73	85,44	266,25	1027,05
Śr.	2,34	<go	0,32	16,98	8,27	<go	13,86	13,33	1,71	41,06	137,15	469,73
Mediana	2,27	<go	0,64	7,76	5,37	<go	14,27	4,37	18,43	51,31	250,18	503,98
Odchylenie std.	1,03	<go	0,17	32,49	3,46	<go	12,06	6,66	0,89	20,98	72,61	302,19
ul. Szymanowskiego, I sesja pomiarowa, n=14												
Min	0,35	1,75	0,07	1,92	1,41	0,18	1,59	1,41	0,30	57,92	64,87	4,40
Max	9,18	7,05	6,34	17,92	29,86	0,53	14,27	47,42	0,84	114,51	236,07	391,72
Śr.	2,14	3,52	0,73	8,15	7,03	0,38	5,28	16,50	0,51	82,09	129,87	202,76
Mediana	0,97	2,63	0,26	6,29	5,19	0,35	4,40	11,76	0,51	79,98	125,05	219,15
Odchylenie std.	2,49	2,50	1,62	6,62	7,12	0,12	3,43	13,48	0,18	16,46	48,20	113,70
ul. Jana Pawła II, II sesja pomiarowa, n =14												
Min	<go	<go	<go	<go	2,97	<go	0,22	2,57	<go	9,40	37,61	33,68
Max	<go	<go	<go	<go	17,10	<go	5,03	28,26	<go	83,56	720,83	800,00
Śr.	<go	<go	<go	<go	8,95	<go	1,51	11,47	<go	35,82	249,40	299,27
Mediana	<go	<go	<go	<go	8,27	<go	0,24	8,36	<go	28,30	241,38	238,14
Odchylenie std.	<go	<go	<go	<go	4,71	<go	1,95	8,80	<go	20,90	184,52	217,49
ul. Szymanowskiego, II sesja pomiarowa, n=16												
Min	<go	<go	0,04	0,20	1,63	<go	0,29	0,09	0,33	9,08	30,50	66,27
Max	<go	<go	0,15	1,45	8,90	<go	1,65	10,53	0,89	34,49	355,47	245,08
Śr.	<go	<go	0,05	0,77	4,79	<go	0,64	3,23	0,52	15,21	163,32	116,84
Mediana	<go	<go	0,04	0,80	4,54	<go	0,62	1,91	0,44	12,80	148,06	97,77
Odchylenie std.	<go	<go	0,03	0,41	1,79	<go	0,35	3,49	0,17	6,84	86,03	53,10

W sezonie jesienno-zimowym na stanowisku przy ul. Szymanowskiego obserwowano wyższe stężenia Br (3,52 ng/m³), Cd (0,73 ng/m³), Mo (0,38 ng/m³), Pb (16,50 ng/m³) i Zn (82,09 ng/m³) w PM₁₀ niż na stanowisku przy ul. Jana Pawła II (śr. odpowiednio: <go, 0,32 ng/m³; <go; 13,33 ng/m³; 41,06 ng/m³). Z kolei stanowisko przy ul. Jana Pawła II, w sezonie

jesiennie-zimowym, charakteryzowało się wyższą zawartością Cr (16,98 ng/m³), Ni (13,86 ng/m³), V (1,71 ng/m³) i Fe (469,73 ng/m³) w PM₁₀. Stężenia Mn, As i Al znajdowały się na zbliżonym poziomie na obu stanowiskach pomiarowych. Próbkę pyłu pochodzące z drugiej sesji pomiarowej charakteryzowały się niższymi zawartościami pierwiastków śladowych w PM₁₀ niż próbki z pierwszej sesji pomiarowej (za wyjątkiem Al). Jednocześnie wyższe stężenia Cd (0,05 ng/m³), Cr (0,77 ng/m³) i V (0,52 ng/m³) stwierdzono na stanowisku przy ul. Szymanowskiego. W przypadku stanowiska przy ul. Jana Pawła II jedynie stężenia Mn (8,95 ng/m³), Ni (1,51 ng/m³), Pb (11,47 ng/m³), Zn (35,82 ng/m³), Al (249,40 ng/m³) i Fe (299,27 ng/m³) znajdowały się na poziomie możliwym do oznaczenia, jednocześnie były one około dwukrotnie wyższe niż na stanowisku przy ul. Szymanowskiego (tabela 7.4). Zgodnie z rozporządzeniem Ministra Środowiska z dnia 24 sierpnia 2012 r. w sprawie poziomów niektórych substancji w powietrzu (Dz. U. z 2012 r., poz. 1031) poziomy dopuszczalne zostały określone jedynie dla wybranych pierwiastków śladowych, wynoszą one odpowiednio: Ni - 20 ng/m³, As - 6 ng/m³ oraz Cd - 5 ng/m³, Pb - 0,5 µg/m³ i odnoszą się do czasu uśredniania rok kalendarzowy. Odnosząc średnie stężenia pierwiastków śladowych zmierzonych podczas dwóch kampanii pomiarowych stwierdzono, że w żadnym przypadku nie osiągnęły one wartości określonych w normie.

Średnie stężenie As, Zn i Fe podczas pierwszej sesji pomiarowej w Poznaniu było zbliżone do poziomu stężeń zmierzonych w Zabrze w sezonie grzewczym. Jednocześnie stężenia Cd, Mn, Pb i Ni były niższe od stężeń zmierzonych w Zabrze a stężenie Cr i Ni było wyższe niż w Zabrze (Rogula-Kozłowska i in. 2015). Zauważyć należy, że w Polsce stwierdza się najwyższe w Europie stężenia As, Cd i Pb w PM₁₀. Stężenie Ni w PM₁₀ zmierzone w Poznaniu jest najwyższe spośród przytoczonych tutaj europejskich miast (tabela 3.2), może to sugerować wysokie tło tego pierwiastka w powietrzu ale również wskazywać na specyficzne źródło emisji występujące na terenie lub w pobliżu miasta.

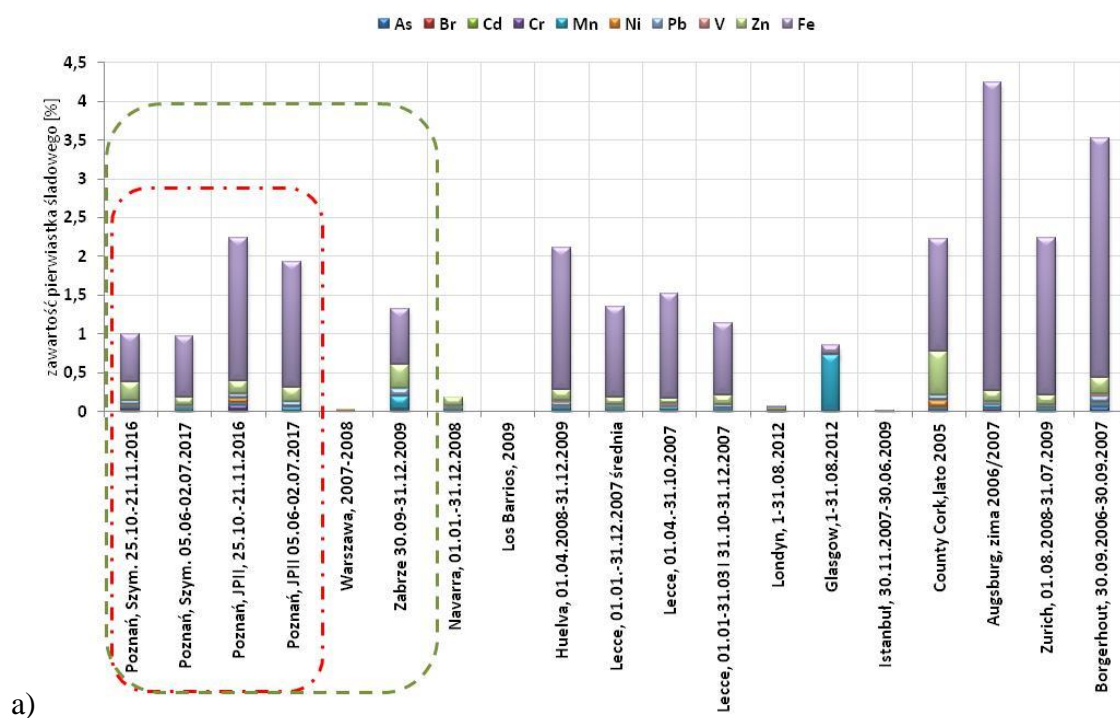
Źródła literaturowe wskazują As jako marker spalania węgla w sektorze energetycznym (Huang et al. 1994, Nelson 2007, Sterling i Helble 2003) lub jako wskaźnik spalania węgla ogółem, zwłaszcza przy jednoczesnej emisji Cr i Mo (Ojanen i in., 1998, Harrison i in., 1996). As, Cd i Pb występują zazwyczaj w mineralnej frakcji węgla, natomiast Cr i Ni mogą być związane zarówno z frakcją mineralną jak i organiczną. Pierwiastki występujące we frakcji organicznej są zazwyczaj bardziej lotne, mogą zostać uwolnione nawet przy niskich temperaturach spalania, które zazwyczaj panują w paleniskach domowych. Dlatego też Cr i Ni wskazuje się jako markery spalania węgla w sektorze komunalno-bytowym. Al i Fe to

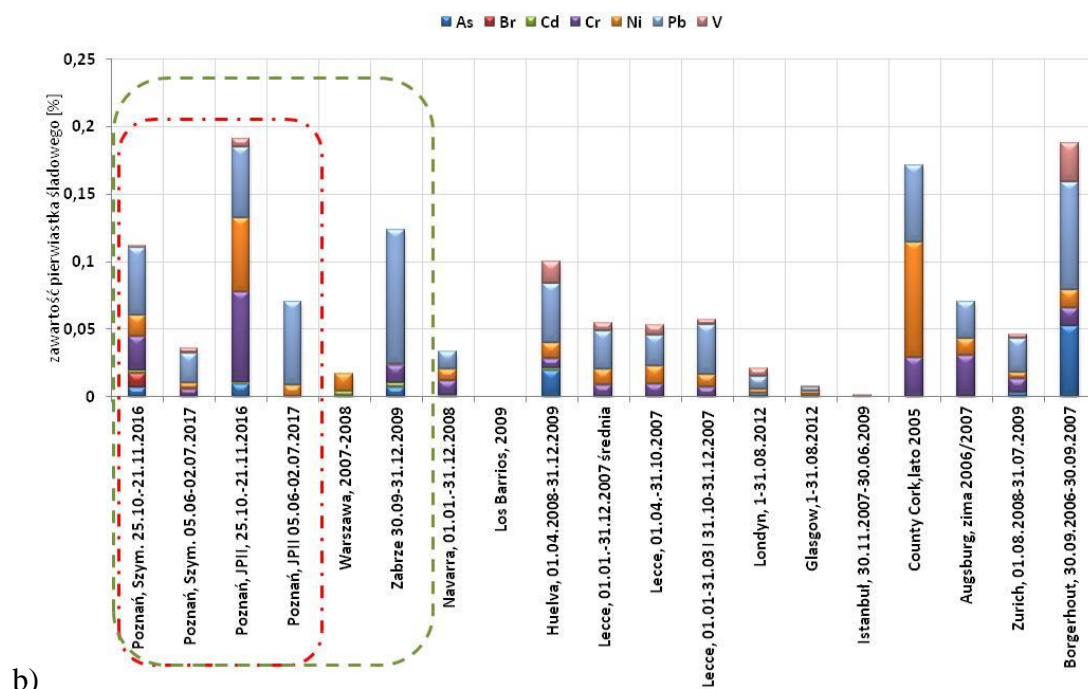
wskaźniki pyłu mineralnego (Lee i in. 1994, Koistinen i in. 2004, Janssen i in. 1997, Maenhaut i in. 1989, Huang i in., 1994, Rogula-Kozłowska i in. 2015), jednakże Al identyfikowany jest również jako wskaźnik emisji z komunikacji (Allen i in. 2001). Jako źródło Al literatura wskazuje spalanie paliw w pojazdach wyposażonych w silniki Diesla (Ojanen i in. 1998) lub pojazdy wyposażone w katalizatory (Huang i in. 1994). Rogula-Kozłowska i in. (2015) udowodnili, że Fe we frakcji submikronowej ma pochodzenie antropogeniczne, z kolei we frakcji grubej charakteryzuje się pochodzeniem naturalnym.

Wyższe stężenia As, Cd, Cr i Ni w sezonie zimowym, zwłaszcza na stanowisku tła miejskiego (z wyjątkiem Ni), sugerują wpływ spalania węgla zarówno w sektorze energetycznym jak i komunalno-bytowym na jakość powietrza w Poznaniu. Z kolei wysoki udział w sezonie letnim Al i Fe wskazuje na udział pyłu mineralnego. Obecność i stężenia Zn i Pb, sugerują w tym konkretnym przypadku, wpływ emisji z komunikacji na kształtowanie jakości powietrza (Harrison i in. 2003, Sternbeck i in. 2002, Laschober i in. 2004). Obecność Al wiąże się najprawdopodobniej z resuspensją z gleby i/lub materii mineralnej (Rogula-Kozłowska 2016).

Na stanowisku komunikacyjnym stwierdzono wyższy udział Fe (około 2%) w masie PM_{10} niż na stanowisku tła miejskiego (0,6-0,8%), co potwierdza wpływ ruchu kołowego na kształtowanie składu pyłu. Poruszające się pojazdy unoszą pył z powierzchni dróg, przyczyniając się do wzrostu stężeń pyłów w pobliżu arterii komunikacyjnych (rysunek 7.11 a). Ponadto wyższy udział Zn w PM_{10} na stanowisku komunikacyjnym w sezonie wiosenno-letnim, wskazuje na komunikację jako źródło emisji Zn (Chellam i in. 2005, Allen i in., 2001, Amato i in. 2009, 2011) z kolei wyższy udział Zn w PM_{10} na stanowisku tła miejskiego w sezonie jesienno-zimowym sugeruje procesy spalania jako jego źródło emisji w sezonie grzewczym (Ojanen i in. 1998, Parekh i in. 1987). W przypadku Ni w PM_{10} udziały pierwiastka były wyższe na stanowisku komunikacyjnym niż na stanowisku tła miejskiego zarówno podczas pierwszej jak i drugiej sesji pomiarowej, jednocześnie udział Ni w PM_{10} podczas pierwszej sesji pomiarowej był zdecydowanie wyższy niż podczas drugiej sesji pomiarowej. Literatura wskazuje Ni jako marker spalania paliwa w pojazdach z silnikami benzynowymi (Ojanen i in. 1998) ale również jako marker spalania oleju opałowego, zwłaszcza zanieczyszczonego, zarówno w procesach nisko jak i wysoko temperaturowych (Ojanen i in. 1998, Cass i McRae 1983, Van Borm i in. 1990, Huang i in. 1994, Hosiokangas i in. 1999). Inne badania donoszą, że Ni stwierdzany jest w spalinach samochodowych (Chow 1995, Geller i in. 2006, Maricq 2007, Dias da Silva i in. 2008, Pant i Harrison 2013) jak

również wraz z Zn, Cd i Pb uwalniany jest do atmosfery podczas takich procesów jak ścieranie klocków hamulcowych i opon, ścieranie nawierzchni dróg i wtórne unoszenie pyłu z powierzchni dróg (Garg i in. 2000, Sternbeck i in. 2002, Adachi i Tainosho 2004, Slezakowa i in. 2007, Gaudry i in. 2008, Pant i Harrison 2013). Różnice w stężeniach pomiędzy sezonami mogą sugerować udział emisji z ogrzewania mieszkań w kształtowaniu jakości powietrza w tym sezonie, jednocześnie wyższy udział Ni w PM₁₀ na stanowisku komunikacyjnym wskazuje na znaczący udział emisji z komunikacji. Rogula-Kozłowska i in. (2015) wykazali, że Ni ma najwyższy udział w ziarnach pyłu o średnicy 6,8-10 μm, czyli frakcji grubej pyłu. Na stanowisku komunikacyjnym w Poznaniu, stwierdzono niższy udział PM_{2,5} w PM₁₀ niż na stanowisku tła miejskiego, co jednocześnie oznacza wyższy udział frakcji grubej, która stanowi dobry nośnik Ni – stąd też mogą wynikać różnice w udziałach na poszczególnych stanowiskach.





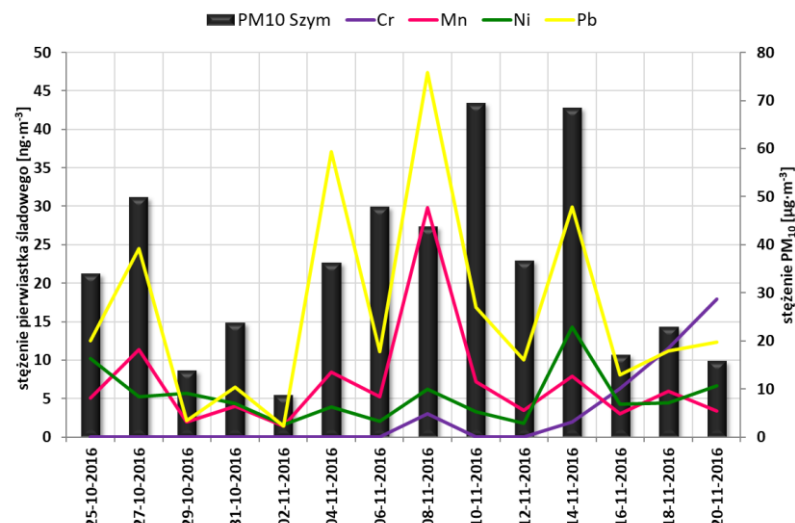
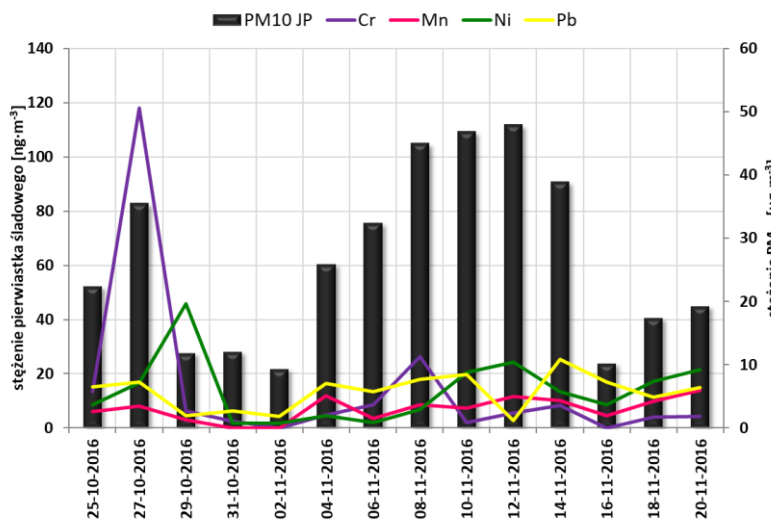
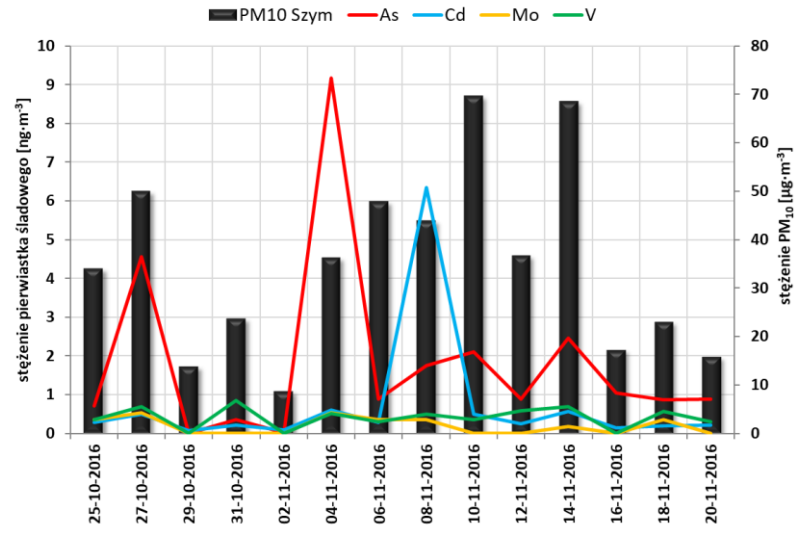
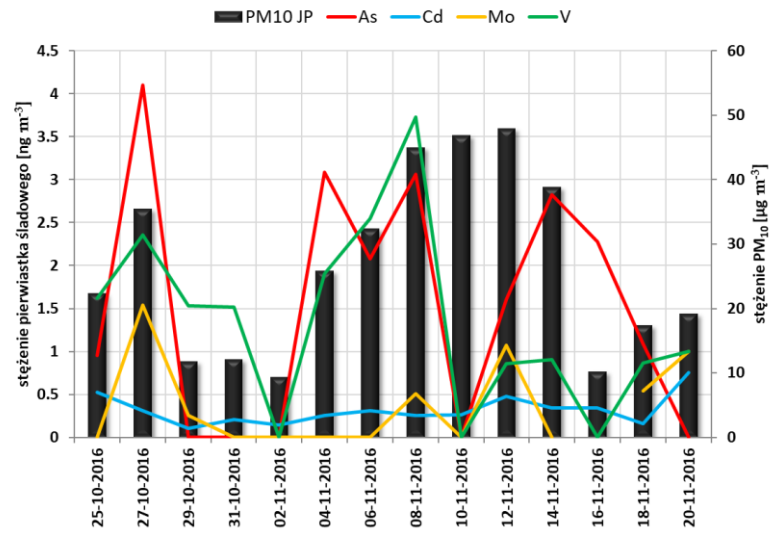
Rysunek 7.11. Udział pierwiastków śladowych: As, Br, Cd, Cr, Mn, Ni, Pb, V, Zn i Fe w pyłe PM₁₀ (a) oraz As, Br, Cd, Cr, Ni, Pb i V w pyłe PM₁₀ w Poznaniu podczas dwóch sesji pomiarowych oraz na wybranych stanowiskach w Polsce i Europie (źródło: opracowanie własne na podstawie danych własnych oraz Majewski i in. 2011, Rogula-Kozłowska i in. 2015, Aldabe i in. 2011, Fernandez-Camacho i in. 2012, Contini i in. 2010, Sanchez-Jimenez i in. 2012, Theodosi i in. 2010, Byrd i in. 2010, Gu i in. 2011, Gianini i in. 2012, Vercauteren i in. 2011).

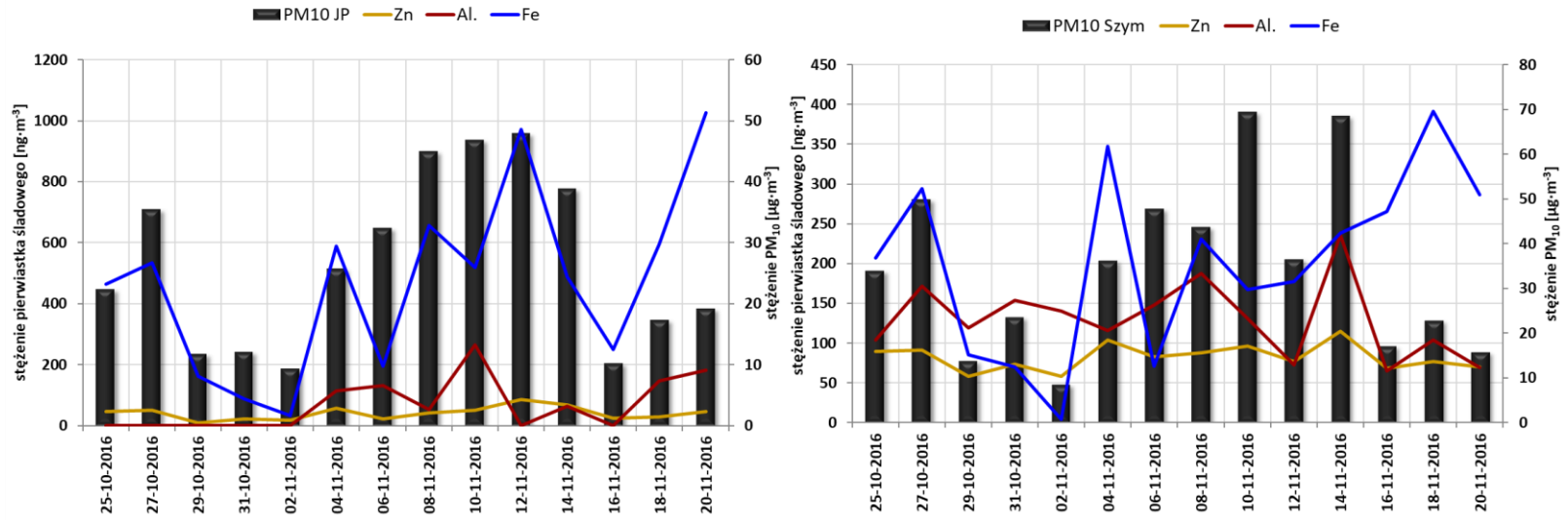
7.2.1. Przebieg stężeń pierwiastków śladowych w PM₁₀ podczas dwóch kampanii pomiarowych

Na rysunku 7.12 oraz w załączniku 4a przedstawiony został przebieg stężeń poszczególnych pierwiastków śladowych w pyłe PM₁₀ na stanowisku pomiarowym przy ul. Jana Pawła II oraz przy ul. Szymanowskiego na tle stężeń pyłu PM₁₀ podczas pierwszej sesji pomiarowej. Stwierdzono, że mniej więcej stałym poziomie stężeń podczas całego okresu pomiarowego charakteryzowały się Mo, Cd, Ni, Zn i Al na obu stanowiskach pomiarowych, również Mn na stanowisku przy ul. Jana Pawła II charakteryzował się wyrównanymi stężeniami. W dniu 27.10.2016 roku na stanowisku przy ul. Jana Pawła II zaobserwowano pik dla stężeń As, V, Mo i Cr, jednocześnie w tym samym dniu na stanowisku przy ul. Szymanowskiego zaobserwowano wzrost stężenia jedynie dla As i Pb. Temperatura powietrza w dniu poprzedzającym wynosiła 6°C, w dniu wystąpienia piku 9°C, wiatr wiał z kierunku południowo-zachodniego oraz nie występował opad atmosferyczny. Jednocześnie przez kolejne 3 dni po wystąpieniu piku, występował niewielki opad atmosferyczny, który mógł wpłynąć na proces usuwania pyłu z powietrza. As, Cr, Mo i V mogą być emitowane do

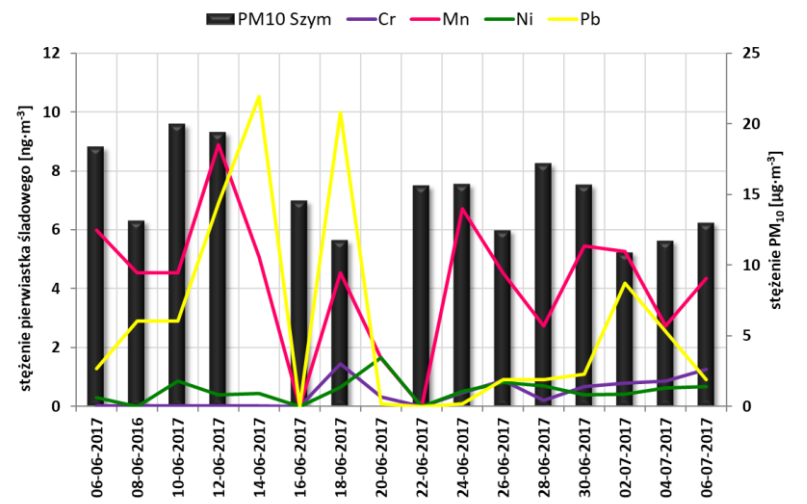
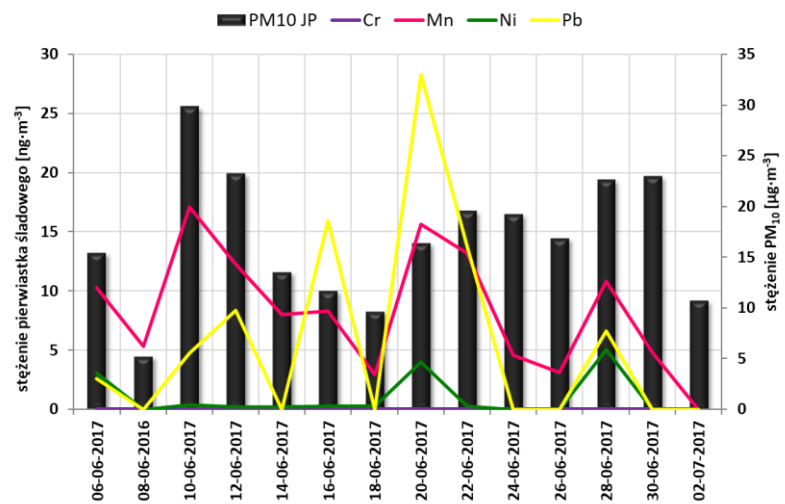
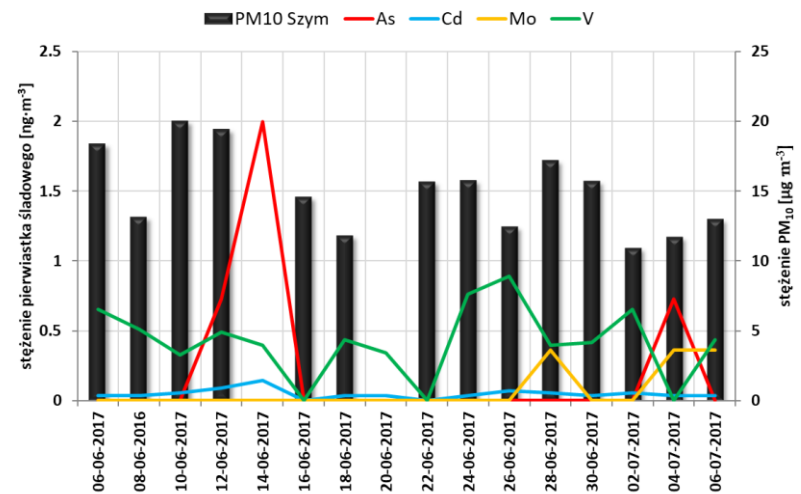
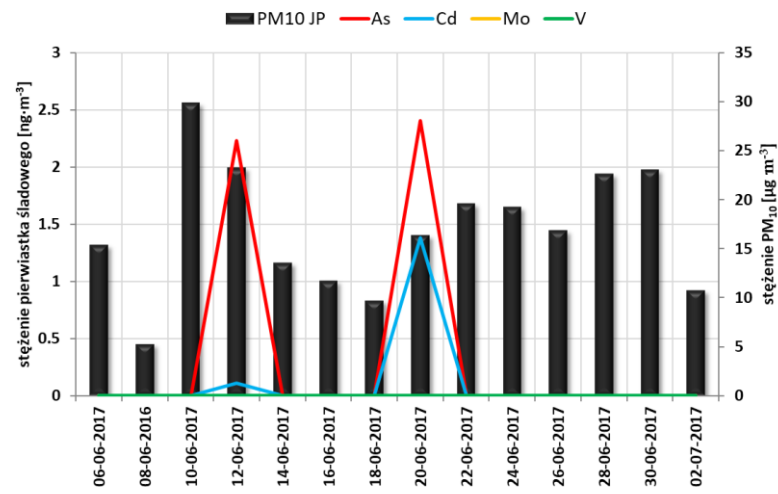
atmosfery z procesów spalania zarówno węgla, oleju jak i odpadów w procesach niskotemperaturowych. Na kierunku południowo-zachodnim od stanowiska pomiarowego przy ul. Jana Pawła II, po lewej stronie Warty, położone są zamieszkałe całorocznie ogrody działkowe. Stosunkowo wysoka temperatura powietrza, powoduje, że w celach grzewczych wykorzystuje się paliwo gorszej jakości, często odpady. Najprawdopodobniej, na podwyższenie stężeń wyżej wymienionych pierwiastków, wpływ miała właśnie emisja ze wskazanego obszaru. Kolejne piki As, występujące już na obu stanowiskach pomiarowych, w dniach 4, 8 i 14.11 zbiegały się ze spadkiem temperatury powietrza, dlatego też można przypuszczać, że emisja As związana była ze wzmożoną działalnością lokalnej elektrociepłowni. Dodatkowo potwierdza to fakt, wystąpienia wiatru z kierunku północno-wschodniego na którym zlokalizowana jest elektrociepłownia. Wysokim zróżnicowaniem stężeń na stanowisku przy ul. Szymanowskiego charakteryzował się Pb. Wzrost stężeń Pb każdorazowo związany był z południowym oraz południowo-zachodnim kierunkiem wiatru. Na tym kierunku, zlokalizowane jest osiedle domów jednorodzinnych, które nie jest podłączone do miejskiej sieci ciepłowniczej. W związku z powyższym, można przypuszczać, że emisja Pb w tym przypadku pochodziła z procesów spalania w sektorze komunalno-bytowym. Stężenia Fe charakteryzowały się zróżnicowaniem podczas całego okresu pomiarowego, co najprawdopodobniej związane jest z ruchem kołowym i ponownym unoszeniem pyłu mineralnego.

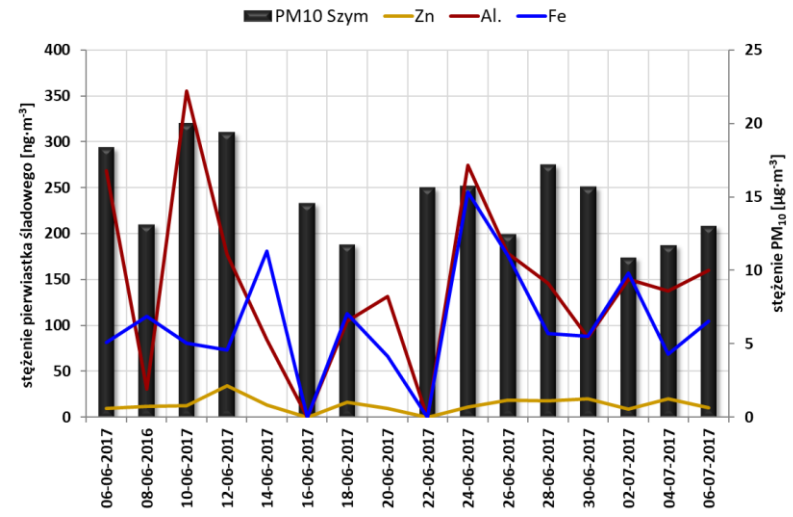
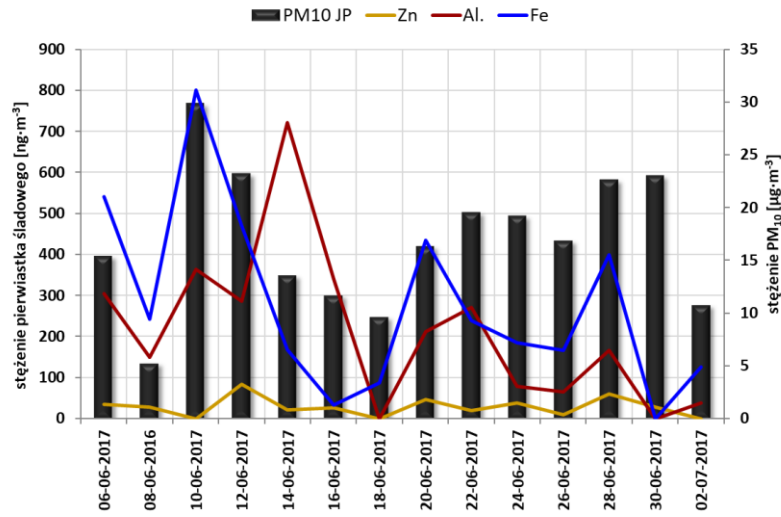
Na rysunku 7.13 oraz w załączniku 4b przedstawiony został przebieg stężeń poszczególnych pierwiastków śladowych w pyłe PM_{10} na stanowisku pomiarowym przy ul. Jana Pawła II oraz przy ul. Szymanowskiego na tle stężeń pyłu PM_{10} podczas drugiej sesji pomiarowej. Stężenia Zn, Cd, Mo i V charakteryzowały się małą zmiennością w trakcie okresu pomiarowego. W dniu 11.06.2017 na stanowisku przy ul. Szymanowskiego zaobserwowano wzrost stężeń As, Mn i Pb, równocześnie na stanowisku przy ul. Jana Pawła II wystąpił wzrost stężenia As oraz Pb. W tym dniu wiatr wiał z kierunku południowego, występował również opad deszczu. Co ciekawe stężenia Mn, Al i Fe charakteryzowały się podobnym przebiegiem stężeń na obu stanowiskach pomiarowych. Stężenia tychże zanieczyszczeń były wyższe na stanowisku komunikacyjnym. W sezonie wiosenno-letnim, pył mineralny zawierający w swym składzie Fe, Al i inne pierwiastki jest ważnym źródłem emisji, jego wyższe stężenia na stanowisku komunikacyjnym należy wiązać z procesami wtórnego wznoszenia pyłu, poprzez odbywający się ruch komunikacyjny.





Rysunek 7.12. Przebieg stężeń pierwiastków śladowych w PM₁₀ na stanowisku przy ul. Jana Pawła II (PM10JP) i ul. Szymanowskiego (PM10Szym) na tle stężeń pyłu PM10 podczas pierwszej sesji pomiarowej (źródło: opracowanie własne)





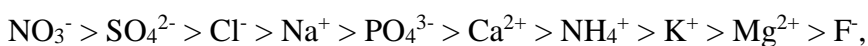
Rysunek 7.13. Przebieg stężeń pierwiastków śladowych w PM_{10} na stanowisku przy ul. Jana Pawła II (PM_{10JP}) i ul. Szymanowskiego ($PMSzym$) na tle stężeń pyłu PM_{10} podczas drugiej sesji pomiarowej (źródło: opracowanie własne)

7.3. Charakterystyka jonów rozpuszczalnych w wodzie

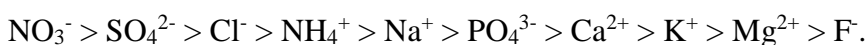
Przeprowadzono wiele badań, które potwierdzają, że jony będące składnikami aerozoli atmosferycznych mają znaczący wpływ na środowisko naturalne. Związki te mogą zmieniać właściwości chemiczne innych cząstek (Duvall i in. 2008, Hinds 1998), mają one także zdolność rozpraszania światła, a zatem mogą zaburzać widoczność. Mogą również działać jako jądra kondensacji chmur, a tym samym bezpośrednio lub pośrednio wpływać na klimat (Seinfeld i Pandis 2016, Préndez i in. 2009). Ponadto należą one do najczęstszych substancji powodujących kwasowość atmosferyczną (Galindo i in. 2013, Rogula-Kozłowska i in. 2013).

Stężenia jonów rozpuszczalnych w wodzie w PM_{2,5} podczas pierwszej sesji pomiarowej, kształtowały się następująco (tabela 7.5):

- stanowisko przy ul. Jana Pawła II:



- stanowisko przy ul. Polanka:



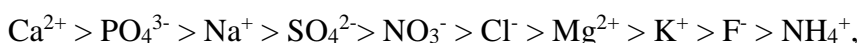
Stężenia jonów NO₃⁻, SO₄²⁻, Cl⁻ w PM_{2,5} na stanowisku przy ul. Jana Pawła II były znacząco wyższe niż stężenia pozostałych jonów rozpuszczalnych w wodzie, średnia suma wyżej wymienionych jonów stanowiła 65% średniej masy wszystkich oznaczonych jonów. Na stanowisku przy ul. Polanka stężenie NO₃⁻, SO₄²⁻, Cl⁻ w PM_{2,5} były jeszcze wyższe, ich średnia suma stanowiła 79% średniej masy wszystkich jonów. Średnie stężenie NO₃⁻ na stanowisku przy ul. Jana Pawła II wynosiło 2,63 µg/m³ natomiast na stanowisku przy ul. Polanka było niemal dwukrotnie wyższe i wynosiło 5,80 µg/m³. Analogicznie średnie stężenie SO₄²⁻ na stanowisku przy ul. Polanka (3,51 µg/m³) było wyższe niż na stanowisku przy ul. Jana Pawła II. Z kolei stężenie Cl⁻ w PM_{2,5} na obu stanowiskach było wyrównane i wynosiło 1,15 µg/m³ dla stanowiska przy ul. Polanka i 1,16 dla stanowiska przy ul. Jana Pawła II. Jednocześnie wartość odchylenia standardowego dla wyżej wymienionych jonów ma wysoką wartość, co świadczy o dużym zróżnicowaniu stężeń podczas okresu pomiarowego.

Wśród oznaczanych kationów dominujący udział na obu stanowiskach miały Na⁺ i NH₄⁺, jednakże ich suma stanowiła jedynie 13% (ul. Polanka) i 16% (ul. Jana Pawła II) sumy wszystkich oznaczanych jonów. W odniesieniu do sumy oznaczanych kationów, Na⁺ i NH₄⁺ stanowiły 79% (ul. Polanka) oraz 61% (ul. Jana Pawła II). Stężenie Na⁺ na stanowisku przy ul. Jana Pawła II mieściło się w zakresie 0,619-2,896 µg/m³ ze średnią wartością 0,886 µg/m³, jednocześnie było wyższe od stężenia na stanowisku przy ul. Polanka, którego wartość

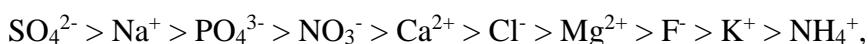
średnia wynosiła $0,612 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Wartość odchylenia standardowego wskazuje na niewielkie zróżnicowanie wartości stężeń na stanowisku przy ul. Polanka. W przypadku NH_4^+ , dwukrotnie wyższe stężenie obserwowano na stanowisku przy ul. Polanka, mieściło się w zakresie $0,050\text{-}2,540 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ze średnią wartością $1,102 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Średnie stężenie NH_4^+ na stanowisku przy ul. Jana Pawła II wynosiło $0,553 \mu\text{g}/\text{m}^3$, wartość minimalna podczas okresu pomiarowego wynosiła $0,047 \mu\text{g}/\text{m}^3$ natomiast maksymalna $1,809 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

Podczas drugiej sesji pomiarowej stężenia jonów w $\text{PM}_{2,5}$ kształtowały się następująco:

- na stanowisku przy ul. Jana Pawła II:

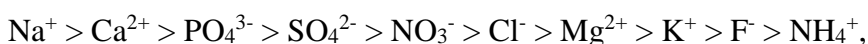


- na stanowisku przy ul. Polanka:

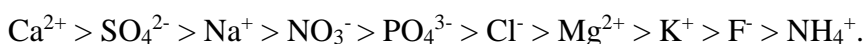


podczas, gdy stężenia jonów w PM_{10} kształtowały się następująco:

- na stanowisku przy ul. Jana Pawła II:



- na stanowisku przy ul. Szymanowskiego:



Podczas drugiej sesji pomiarowej, na wszystkich stanowiskach pomiarowych i dla obu frakcji pyłu, stwierdzono wysokie udziały Ca^{2+} , PO_4^{3-} , Na^+ , NO_3^- i SO_4^{2-} , które na stanowisku przy ul. Jana Pawła II w pyłe $\text{PM}_{2,5}$ oraz PM_{10} stanowiły 92% masy wszystkich oznaczanych jonów, na stanowiskach przy ul. Polanka i ul. Szymanowskiego – 93%. W przypadku stanowiska przy ul. Polanka i Szymanowskiego, które reprezentowały warunki tła miejskiego, obserwowano, dwukrotnie niższe, w stosunku do stanowiska komunikacyjnego, stężenie PO_4^{3-} . Najwyższe średnie stężenie Ca^{2+} zaobserwowano w pyłe PM_{10} przy ul. Polanka, wynosiło $2,705 \mu\text{g}/\text{m}^3$, jednocześnie było 4,5 razy wyższe od najniższego średniego stężenia Ca^{2+} , które zarejestrowano na stanowisku przy ul. Polanka. Podczas drugiego okresu pomiarowego, najniższymi stężeniami w PM charakteryzowały się K^+ , F^- i NH_4^+ .

Średnie stężenia F^- , PO_4^{3-} , Na^+ , Mg^{2+} i Ca^{2+} podczas pierwszej sesji pomiarowej były niższe niż podczas drugiej sesji pomiarowej, na stanowisku przy ul. Polanka odpowiednio o 50%, 47%, 44%, 39% i 68%, natomiast na stanowisku przy ul. Jana Pawła II o 37%, 77%, 57%, 72% i 71%. Z kolei stężenia Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , NH_4^+ i K^+ w $\text{PM}_{2,5}$ podczas pierwszej sesji pomiarowej były wyższe niż stężenia podczas drugiej sesji pomiarowej odpowiednio o 83%, 89%, 52%, 97% i 81% (ul. Polanka) oraz 62%, 73%, 36%, 97% i 70% (ul. Jana Pawła II). Niższa zawartość jonów NO_3^- , SO_4^{2-} , NH_4^+ oraz K^+ w sezonie pozagrzewczym w składzie

PM_{2,5} może świadczyć o wpływie spalania paliw na skład pyłu natomiast jonów Cl⁻ na wpływ solenia i piaskowania w sezonie zimowym (Majewski G. i in. 2018 Rogula-Kozłowska i in. 2013, Rogula-Kozłowska i in. 2017).

Podczas pierwszej sesji pomiarowej, czyli w okresie grzewczym, w składzie pyłu dominowały jony tworzące wtórny aerozol nieorganiczny (SIA = SO₄²⁻, NO₃⁻ i NH₄⁺), podczas gdy w sezonie wiosenno-letnim (pozagrzewczym) obserwowano wyższy udział jonów Ca²⁺ i PO₄³⁻. Wyższe stężenie SIA w okresie grzewczym związane jest z większą intensywnością lokalnych źródeł emisji oraz z warunkami atmosferycznymi, które w tym okresie były niekorzystne dla procesu rozprzestrzeniania zanieczyszczeń i sprzyjały tworzeniu wtórnych związków nieorganicznych (Rogula Kozłowska i in. 2014, Błaszczak i in. 2016). Określony zakres stężeń azotanów w próbkach z obu stanowisk pomiarowych jest zbliżony do stężeń stwierdzonych w innych lokalizacjach Polski, co wskazywać może na jego wysoki udział w ogólnym tle w kraju. Z kolei wartości stężeń jonów siarczanowych przy ul. Polanka, zbliżone są do stężeń stwierdzonych w Katowicach czy Raciborzu (Błaszczak i in. 2016, Klejnowski i in. 2011b, Lewandowska i in. 2013), równocześnie wyższe niż w innych rejonach kraju (Gdańsk, Puszcza Borecka). Przypuszczać można, że jakość powietrza w Poznaniu kształtują te same czynniki, co na południu kraju, czyli przede wszystkim spalanie węgla kamiennego i brunatnego.

Tabela 7.5. Podstawowe statystyki obliczone dla jonów rozpuszczalnych w wodzie w pyłe PM_{2,5} i PM₁₀ podczas pierwszej i drugiej sesji pomiarowej (źródło: opracowanie własne)

Parametr	F ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	PO ₄ ³⁻	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺
	[μg/m ³]									
ul. Polanka PM_{2,5}; I sesja; n = 30										
Min	0,008	0,383	0,870	0,378	0,940	0,451	0,050	0,049	0,025	0,122
Max	0,063	3,858	21,816	0,951	7,939	1,053	2,540	0,528	0,439	0,384
Śr.	0,023	1,154	5,801	0,533	3,506	0,612	1,102	0,215	0,049	0,197
Mediana	0,019	0,753	4,802	0,430	3,314	0,562	1,107	0,188	0,033	0,172
Odchylenie std.	0,012	0,859	4,701	0,209	1,822	0,130	0,637	0,126	0,074	0,070
ul. Jana Pawła II PM_{2,5}; I sesja; n = 28										
Min	0,020	0,689	0,638	0,630	0,889	0,619	0,047	0,077	0,044	0,236
Max	0,105	4,201	8,607	1,092	6,043	2,896	1,809	0,586	0,289	6,485
Śr.	0,031	1,160	2,632	0,784	2,107	0,886	0,553	0,159	0,068	0,730
Mediana	0,027	0,929	2,162	0,752	1,832	0,768	0,465	0,131	0,056	0,416
Odchylenie std.	0,017	0,683	1,893	0,105	1,098	0,418	0,453	0,097	0,046	1,177
ul. Polanka PM_{2,5}; II sesja, n = 30										

Min	0,004	0,133	0,228	0,363	0,860	0,465	0,008	0,020	0,052	0,076
Max	0,130	0,382	1,845	2,668	3,704	2,221	0,093	0,069	0,108	1,709
Śr.	0,045	0,199	0,618	0,992	1,679	1,098	0,036	0,040	0,081	0,611
Mediana	0,046	0,177	0,389	0,506	1,652	0,622	0,034	0,039	0,081	0,413
Odchylenie std.	0,033	0,063	0,431	0,797	0,551	0,758	0,017	0,011	0,015	0,476
ul. Jana Pawła II PM_{2,5}; II sesja; n = 28										
Min	0,010	0,123	0,150	0,328	0,290	0,420	0,004	0,024	0,051	0,436
Max	0,155	0,563	1,384	4,592	2,202	2,370	0,046	0,082	0,477	5,325
Śr.	0,048	0,442	0,713	2,348	1,353	2,029	0,016	0,048	0,242	2,524
Mediana	0,029	0,453	0,693	1,791	1,400	2,078	0,011	0,048	0,257	2,611
Odchylenie std.	0,041	0,098	0,232	1,122	0,406	0,333	0,011	0,014	0,105	1,492
ul. Jana Pawła II PM₁₀; II sesja; n = 14										
Min	0,035	0,523	0,867	1,506	1,132	2,490	0,008	0,060	0,167	0,862
Max	0,184	0,758	1,801	4,714	2,997	3,367	0,061	0,140	0,296	7,062
Śr.	0,093	0,622	1,220	2,309	1,556	3,025	0,021	0,092	0,227	2,705
Mediana	0,098	0,601	1,161	2,006	1,433	3,067	0,015	0,084	0,216	1,815
Odchylenie std.	0,044	0,083	0,238	1,034	0,490	0,229	0,015	0,025	0,029	2,138
ul. Szymanowskiego PM₁₀; II sesja; n = 16										
Min	0,003	0,102	0,019	0,072	0,060	0,416	0,011	0,048	0,033	0,741
Max	0,089	0,312	2,061	1,818	3,822	2,451	0,083	0,110	0,160	3,592
Śr.	0,028	0,194	0,893	0,725	1,648	1,112	0,031	0,075	0,114	1,797
Mediana	0,017	0,178	0,816	0,442	1,427	0,840	0,030	0,074	0,111	1,533
Odchylenie std.	0,025	0,056	0,542	0,607	0,800	0,715	0,019	0,017	0,033	0,761

Na podstawie analizy liniowej sumy zależności kationów związanych z PM_{2,5} w porównaniu do sumy analiz anionów związanych z PM_{2,5} we wszystkich przypadkach (lokalizacjach i porach roku) zaobserwowano statystycznie znaczącą ($p < 0,05$) liniową zależność Σ kationów i Σ anionów (Sówka i in. 2019). Zasadniczo można zauważyć, że stosunek Σ kationów / Σ anionów osiągnął wartości poniżej jednego w sezonie zimowym i powyżej jednego w sezonie letnim. Średnie wartości współczynnika Σ kationów / Σ anionów zimą i latem wynosiły odpowiednio 0,33 i 2 przy ulicy Polanka oraz 0,2 i 1,1 przy ulicy Jana Pawła II. Można stwierdzić, że w sezonie jesienno-zimowym w badanym aerozolu atmosferycznym, przeważały głównie aniony siarczanowe i azotowe tworzące nieorganiczne aerozole wtórne. W sezonie wiosenno-letnim mineralne składniki aerozolu (wapń, potas i magnez) miały wyraźny udział. W tym okresie aerozol prawdopodobnie ma charakterystykę alkaliczną, a emisja pyłów mineralnych (pył drogowy, gleba) może zdecydowanie przyczynić się do stężenia PM_{2,5}.

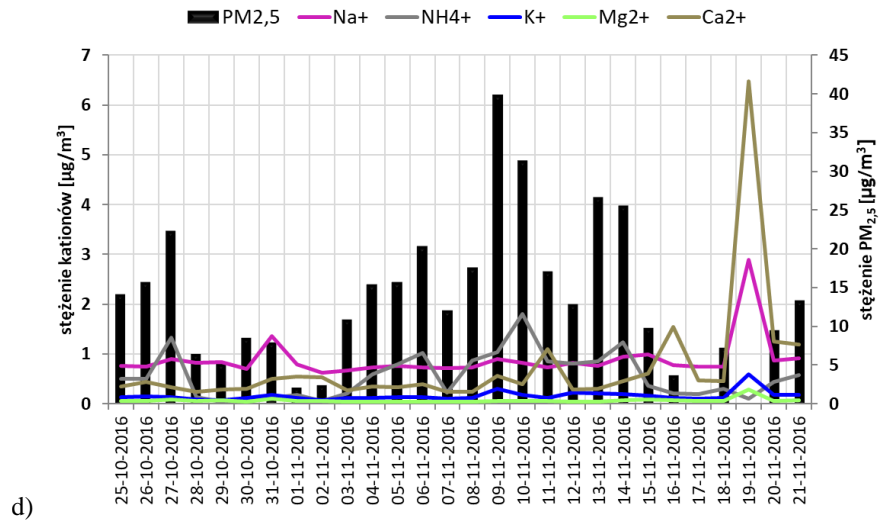
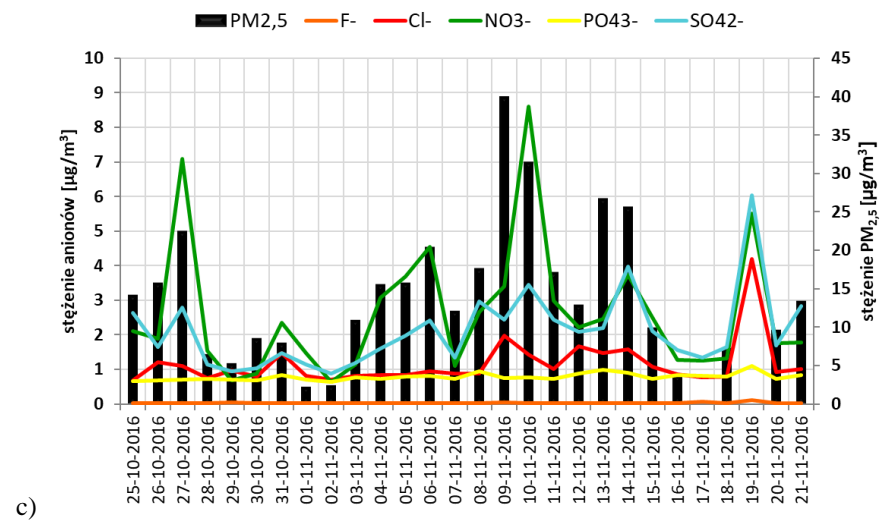
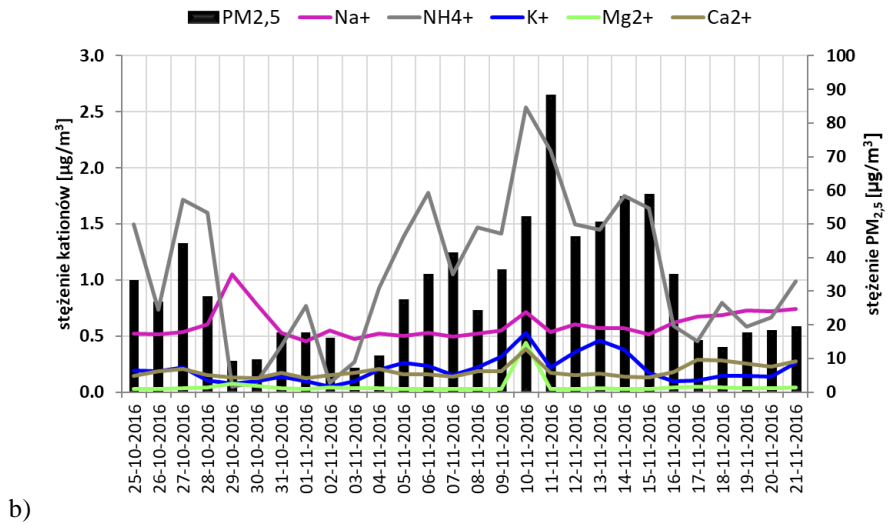
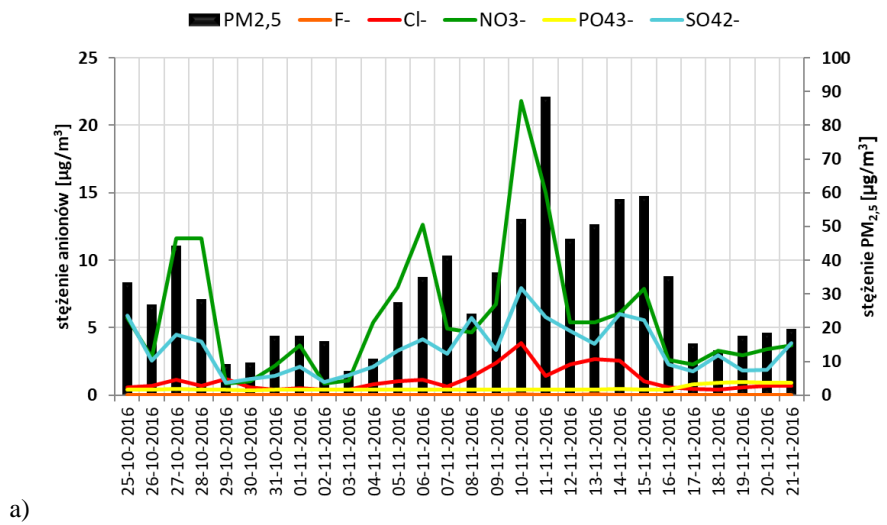
7.3.1. Przebieg stężeń jonów rozpuszczalnych w wodzie w PM_{2,5} i PM₁₀ podczas dwóch kampanii pomiarowych

Na rysunku 7.14 oraz w załączniku 5a przedstawiony został przebieg stężeń poszczególnych anionów i kationów w pyłe PM_{2,5} na stanowisku pomiarowym przy ul. Polanka i ul. Jana Pawła II na tle stężeń pyłu PM_{2,5} podczas pierwszej sesji pomiarowej. Analiza przebiegu stężeń wykazała, że wyrównanym poziomem stężeń podczas okresu pomiarowego charakteryzowały się aniony F⁻, Cl⁻ i PO₄³⁻ oraz kationy K⁺, Mg²⁺ i Na⁺. Zależność tę obserwowano na obu stanowiskach pomiarowych. Jednocześnie stężenia jonów tworzących SIA (SO₄²⁻, NO₃⁻ i NH₄⁺) podlegały wyraźnej zmienności podczas okresu pomiarowego, zwłaszcza na stanowisku reprezentującym tło miejskie. Również na tym stanowisku stężenia SIA było wyższe. Zaobserwować można, trzy wyraźne epizody, podczas których stężenia SIA na stanowisku przy ul. Polanka wzrosły. Były to okresy 27-28.10, 6.11 i 10-11.11.2016. Podczas dwóch pierwszych epizodów wystąpił wiatr z kierunku południowo-zachodniego natomiast podczas trzeciego, epizodu o najwyższych stężeniach, wiatr wiał z kierunku północnego i północno-wschodniego.

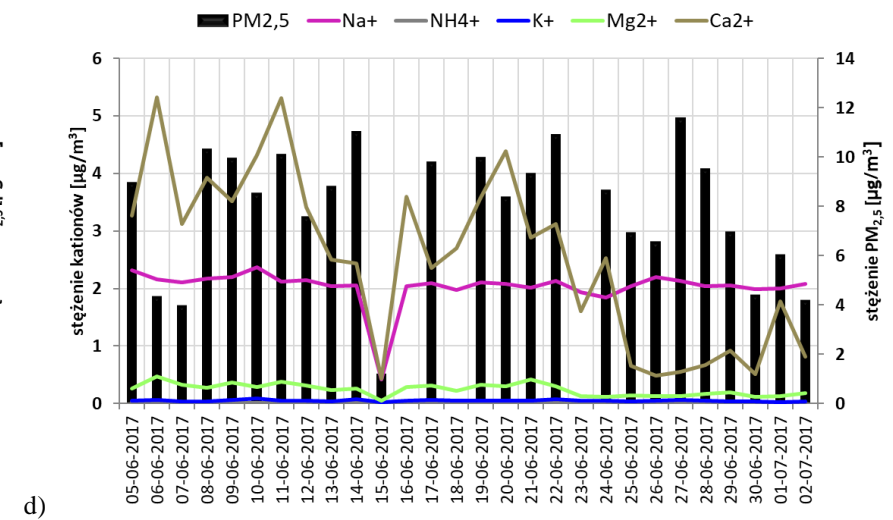
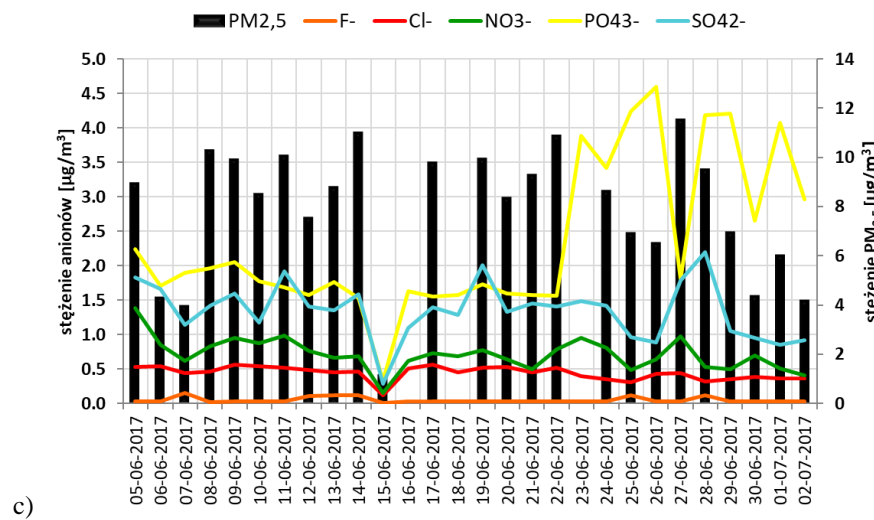
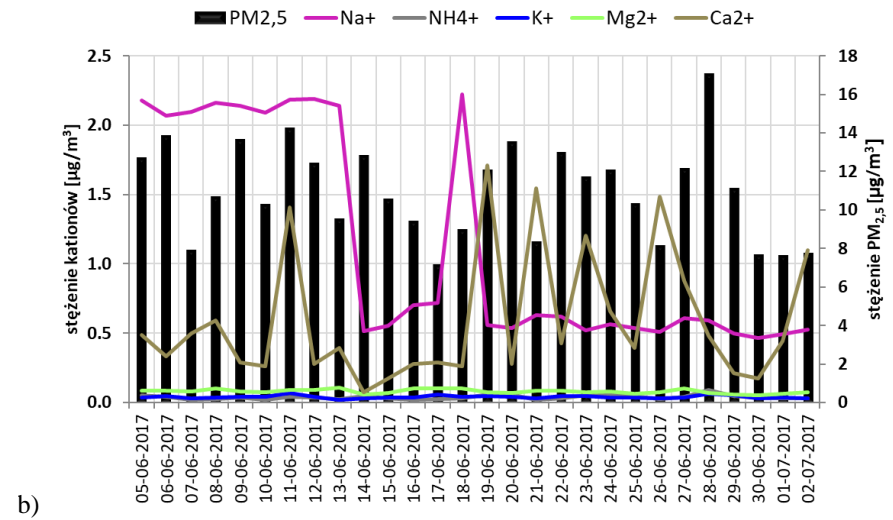
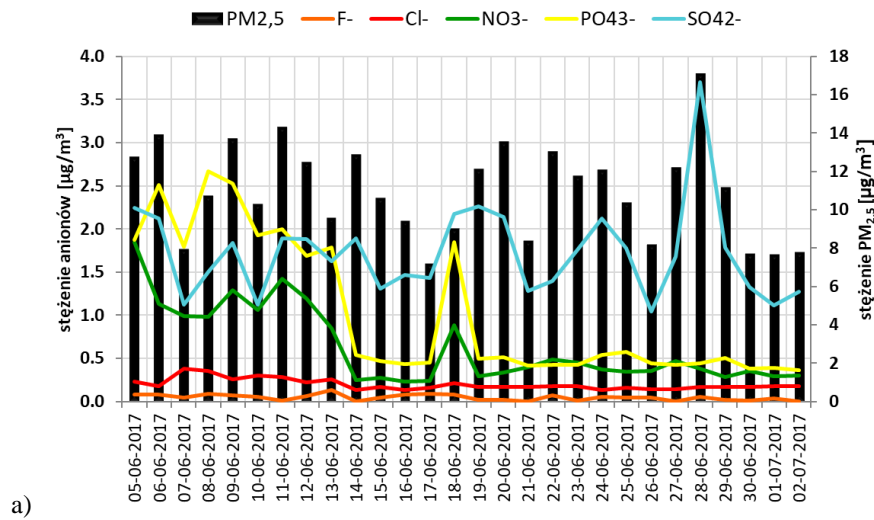
SIA składa się głównie z siarczanu amonu i azotanu amonu, tworzonych z prekursorów, którymi są głównie SO₂, NO_x i NH₃. Emisja NH₃ pochodzi głównie z działalności rolniczej, jednakże na obszarach miejskich, za jego główne źródłem emisji uznaje się komunikację, a konkretnie spalanie paliw w silnikach benzynowych. Emisja NO_x pochodzi z procesów spalania, zarówno w komunikacji, produkcji energii jak produkcji przemysłowej, nie mniej jednak na obszarach miejskich dominującym źródłem jest emisja z komunikacji. W przypadku SO₂ za główne źródło emisji na obszarach miejskich uznaje się procesy spalania paliw ciekłych i stałych zawierających siarkę (Bellis i in. 2013). W zależności od położenia i specyfiki miasta, główne źródła emisji mogą być inne, związane z unikatowymi dla danego obszaru źródłami emisji. Poznań jest miastem o typowym dla aglomeracji wzmożonych ruchu samochodowym, jednocześnie na jego obszarze zlokalizowane są liczne źródła emisji związane z indywidualnym ogrzewaniem gospodarstw domowych. Czas przebywania siarczanów i azotanów w atmosferze wynosi o 3 do 9 dni, dlatego też wiążane są z aerozolem starym i jednocześnie z transportem zanieczyszczeń pyłowych z dalekich odległości. Rozpatrując powyższe w kontekście lokalnych źródeł emisji, zauważyć należy różnice w stężeniach SIA pomiędzy stanowiskami pomiarowymi w Poznaniu, które usytuowane były w niedalekiej odległości od siebie, jednakże reprezentowały inne typy stanowisk. Charakterystyczny jest wyższy udział SIA na stanowiskach tła regionalnego niż na

stanowiskach miejskich i przemysłowych. Wiąże się to z większą liczbą źródeł emisji prekursorów SIA na terenach miejskich, które podlegając przemianom, transportowane są poza obszary miejskie. W przypadku Poznania, różnice w stężeniach, zauważyć można już pomiędzy typami stanowisk, wyższe stężenia obserwowano na stanowisku tła miejskiego, z kolei niższe na stanowisku komunikacyjnym, gdzie źródeł emisji prekursorów SIA jest więcej.

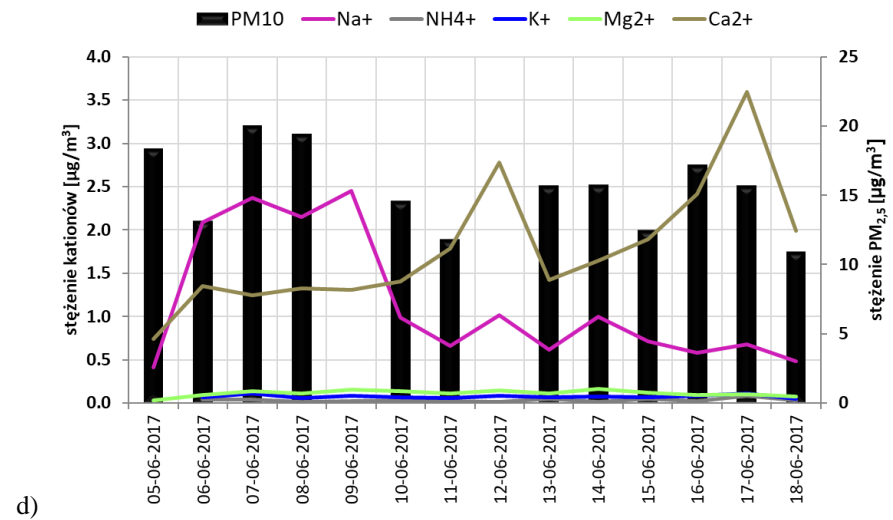
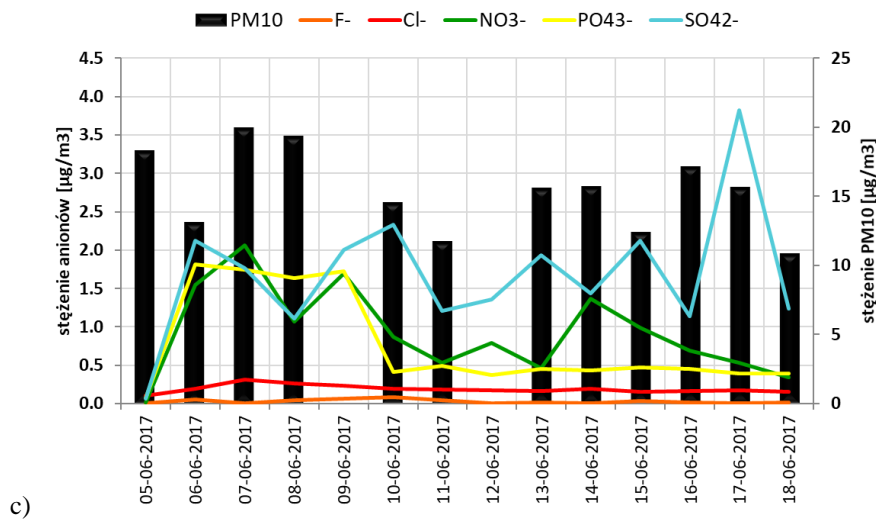
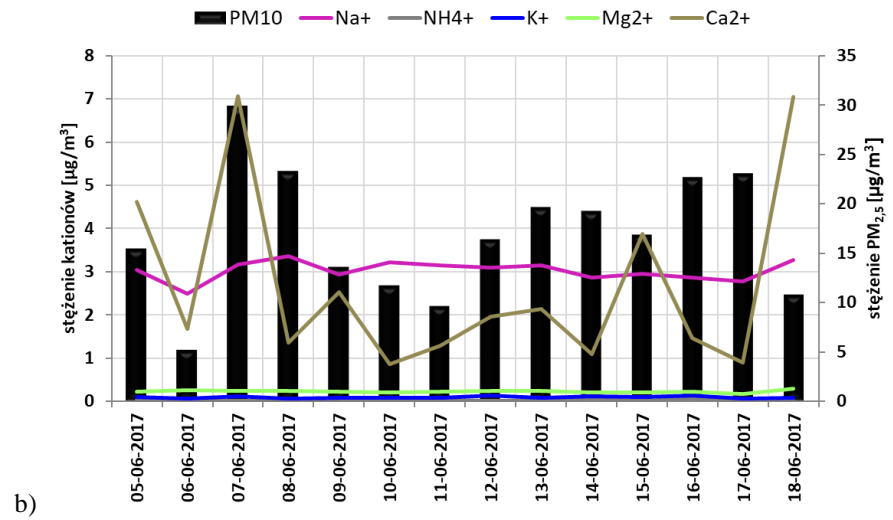
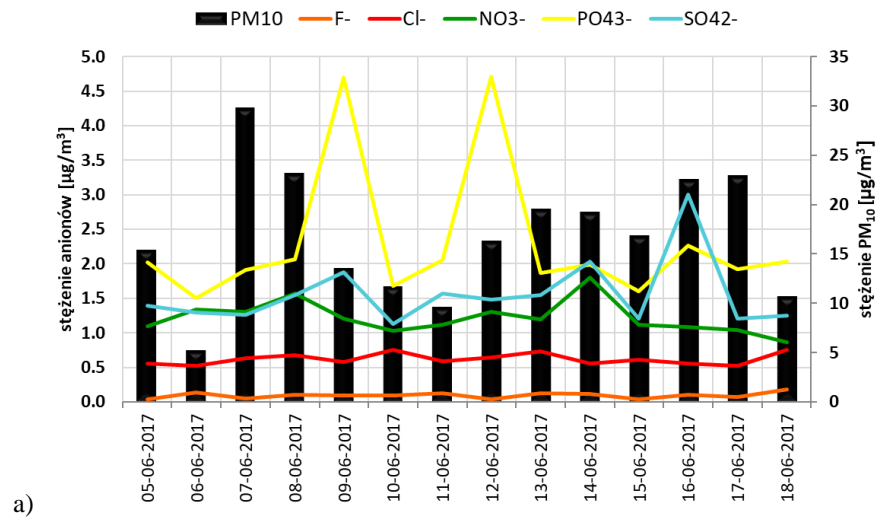
Na rysunku 7.15 i 7.16 oraz w załączniku 5b przedstawiony został przebieg stężeń poszczególnych anionów i kationów w pyłe $PM_{2,5}$ na stanowisku pomiarowym przy ul. Polanka i ul. Jana Pawła II na tle stężeń pyłu $PM_{2,5}$ i oraz jonów w pyłe PM_{10} na stanowisku pomiarowym przy ul. Szymanowskiego i ul. Jana Pawła II na tle stężeń pyłu PM_{10} podczas drugiej sesji pomiarowej. Analiza przebiegu stężeń jonów w PM wykazała, niewielką zmienność poziomów stężeń F^- , Cl^- , Mg^{2+} , NH_4^+ na wszystkich stanowiskach pomiarowych i we wszystkich frakcjach pyłu. Stężenia jonów NO_3^- , SO_4^{2-} i Ca^{2+} charakteryzowały się większą zmiennością w trakcie okresu pomiarowego. Na stanowisku tła miejskiego przebieg stężeń NO_3^- , Na^+ i SO_4^{2-} był zbliżony, tzn. wzrostowi stężenia SO_4 zazwyczaj towarzyszył wzrost stężeń NO_3^- i Na^+ . Na stanowisku komunikacyjnym nie obserwowano takiej zależności, jony SO_4^{2-} charakteryzowały się wyższą zmiennością stężeń podczas okresu pomiarowego natomiast stężenia Na^+ znajdowały się na wyrównanym poziomie. Dużym zróżnicowaniem podczas okresu pomiarowego charakteryzowały się poziomy stężeń PO_4^{3-} i Ca^{2+} na wszystkich stanowiskach pomiarowych, równocześnie wyższe stężenia obserwowano na stanowisku komunikacyjnym. Podczas drugiej sesji pomiarowej dominował wiatr z kierunku południowego i południowo-zachodniego, występowały również opady deszczu o różnej intensywności, które nie wpłynęły na poziomy stężeń jonów w próbkach pyłu. W okresie letnim udział jonów wchodzących w skład pyłu mineralnego staje się dominujący. Zarówno Ca^{2+} jak i PO_4^{3-} uznawane są za marker pyłu mineralnego. Składniki te często unoszone są przez wiatr z pól oraz dróg i przenoszone wraz z nim na różne odległości. Duże znaczenie w sezonie letnim odgrywa ruch samochodowy, gdyż pojazdy poruszające się po drogach, podobnie jak wiatr, powodują wznoszenie pyłów z powierzchni dróg. Poza tym, w emisji z pojazdów należy uwzględnić ścieranie elementów pojazdów i powierzchni dróg (Bellis i in. 2013).



Rysunek 7.14. Przebieg stężeń anionów i kationów rozpuszczalnych w wodzie w $PM_{2,5}$ na stanowisku przy ul. Polanka (a i b) oraz przy ul. Jana Pawła II (c i d) podczas pierwszej sesji pomiarowej (źródło: opracowanie własne)



Rysunek 7.15. Przebieg stężeń anionów i kationów rozpuszczalnych w wodzie w $PM_{2,5}$ na stanowisku przy ul. Polanka (a i b) oraz przy ul. Jana Pawła II (c i d) podczas drugiej sesji pomiarowej (źródło: opracowanie własne)



Rysunek 7.16. Przebieg stężeń anionów i kationów rozpuszczalnych w wodzie w PM₁₀ na stanowisku przy ul. Jana Pawła II (a i b) oraz przy ul. Szymanowskiego (c i d) podczas drugiej sesji pomiarowej (źródło: opracowanie własne)

7.3.2. Wtórny aerozol nieorganiczny w PM

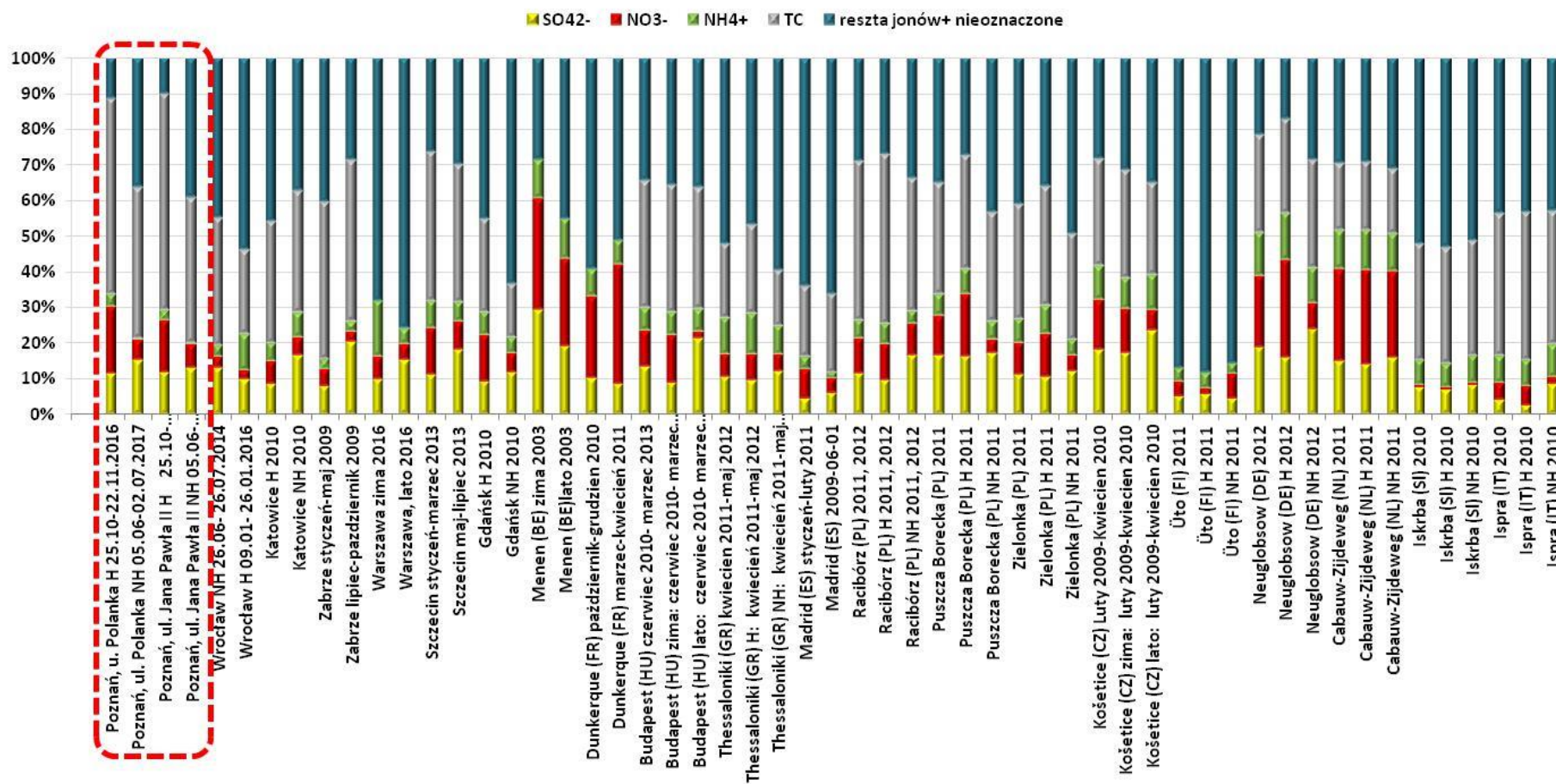
Liczne badania wskazują, że jony rozpuszczalne w wodzie w PM odgrywają znaczącą rolę w atmosferycznych reakcjach chemicznych działających jako prekursorzy nowych cząstek, zwłaszcza siarczanów (SO_4^{2-}), azotanu (NO_3^-) i amonu (NH_4^+) (Alastuey i in. 2004, Błaszczak i in. 2016 i 2017). Wtórny nieorganiczny aerozol (SIA) jest wytwarzany w atmosferze poprzez reakcje fotochemiczne prekursorów gazowych (takich jak NO_x , SO_2 lub NH_3) które mogą reagować z O_3 i innymi reaktywnymi cząsteczkami (w tym rodnikami) z wytworzeniem głównie azotanu amonu (NH_4NO_3), siarczanu amonu ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) i wodorosiarczanu amonu (NH_4HSO_4) (Błaszczak i in. 2016). W atmosferze ubogiej w amoniak, azotany i siarczany mogą łatwo reagować z solą morską i skorupą ziemską. Powoduje to tworzenie się siarczanu wapnia i sodu (odpowiednio: CaSO_4 i Na_2SO_4), a także azotanu wapnia i sodu (odpowiednio: $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ i NaNO_3) w grubych cząsteczkach (Calvo i in. 2013, Seinfeld i Pandis 2016).

SIA w znacznym stopniu wpływa na stężenie i skład drobnego pyłu zawieszonego, zarówno na obszarach daleko od znaczących źródeł emisji, a także na obszarach miejskich (Alustey i in. 2004, Błaszczak i in. 2016 i 2017, Minguillon i in. 2012). Ogólnie rzecz biorąc, przeprowadzono wiele badań, które wykazały, że główna część SIA jest związana z drobnymi cząsteczkami, ponadto najwyższy udział SIA w masie drobnego PM zwykle identyfikuje się na stacjach reprezentujących tło regionalne (Dordević i in. 2004, Minguillon i in. 2012, Squizzato i in. 2012). Według raportu EEA (Guerreiro, 2013), SIA stanowią około jednej trzeciej stężeń PM_{10} i połowę stężeń $\text{PM}_{2,5}$ na stacjach tła regionalnego w Europie. W powietrzu miejskim stężenie SIA w masie cząstek stałych jest mniejsze, ze względu na zwiększony udział cząstek pierwotnych pochodzących ze źródeł lokalnych (Guerreiro, 2013).

Na rysunku 7.17 przedstawiono udział SIA w $\text{PM}_{2,5}$ na stanowiskach pomiarowych w Poznaniu podczas dwóch sesji pomiarowych oraz udział SIA w innych wybranych lokalizacjach w Polsce i Europie również w dwóch różnych termicznie sezonach. Zaobserwowano różnicę pomiędzy procentową zawartością SIA w pyle $\text{PM}_{2,5}$ na obu stanowiskach pomiarowych w Poznaniu. Ponadto udział poszczególnych jonów nieorganicznych w składzie SIA oraz w składzie $\text{PM}_{2,5}$ różnił się pomiędzy sezonami. Na obu stanowiskach pomiarowych zaobserwowano wyższy udział NO_3^- i NH_4^+ zarówno w $\text{PM}_{2,5}$ jak i w SIA podczas pierwszej kampanii, udziały SO_4^{2-} natomiast wyższe były podczas drugiej kampanii. Analogiczne zależności obserwowano w innych lokalizacjach w Polsce i na świecie

(Błaszczak i in. 2016, Rogula-Kozłowska i in. 2014, Zhang i in. 2014). Wyższe udziały SO_4^{2-} w sezonie letnim są wynikiem wzmożonej intensywności procesów fotochemicznych zachodzących w atmosferze (Mirante i in. 2014). Z kolei wysokie udziały NO_3^- i NH_4^+ w sezonie grzewczym wynikają z niskich temperatur i stabilnych warunków meteorologicznych, które są korzystne dla reakcji przemian kwasu azotowego (głównie w fazie gazowej) w azotany (Deshmukh i in. 2010, Mirante i in. 2014). Względna zawartość SIA w PM może wykazywać znaczną zmienność sezonową i czasową (Rogula-Kozłowska i in. 2014, Putaud i in. 2010). Zarówno badania krótko jak i długoterminowe wskazują, że parametry meteorologiczne, takie jak temperatura, opady, kierunek i prędkość wiatru mają duży wpływ na właściwości aerozolu atmosferycznego (Galindo i in. 2011, Ravindra i in. 2008). Ponadto, jak już wspomniano przy okazji omawiania pierwiastków śladowych, zmienność czasowa i przestrzenna pyłów i ich składników jest zależna od aktywności lokalnych źródeł emisji, a także transportu zanieczyszczeń na dalekie odległości (Ravindra i in. 2008, Préndez i in. 2009).

Średni udział SIA w $\text{PM}_{2,5}$ podczas pierwszej sesji pomiarowej na obu stanowiskach pomiarowych wynosił około 30%, natomiast podczas drugiej sesji pomiarowej nieco ponad 20%. Udział SIA w $\text{PM}_{2,5}$ w Poznaniu był wyższy niż w miastach południowej Polski i porównywalny do udziałów obserwowanych w miastach nadmorskich (rysunek 7.16). Jednocześnie stężenia SIA na stacjach w Poznaniu były niższe od stężeń rejestrowanych na stacjach tła regionalnego w Polsce. Z kolei stężenia na polskich stacjach tła regionalnego są jednymi z najniższych w Europie, wyższe stężenia rejestruje się między innymi w Czechach, Holandii, Francji i Niemczech (rysunek 7.17, Błaszczak i in. 2019). Ogólnie rzecz biorąc, stężenia drobnych cząstek stałych rejestrowane na stacjach tła miejskiego i komunikacyjnych są wyższe niż stężenia $\text{PM}_{2,5}$ ze stacji reprezentujących tło regionalne (Błaszczak i in. 2016 i 2019). Zdarzają się jednak odchylenia od powyższej zależności, jako przykład można podać Szczecin, w którym stężenia pyłu $\text{PM}_{2,5}$ bywają niższe niż na stacjach tła regionalnego w tym samym czasie, natomiast udział SIA w $\text{PM}_{2,5}$ jest wyższy niż na stacjach tła regionalnego. Związane jest z to lokalizacją stanowiska pomiarowego w relatywnie czystym otoczeniu oraz lokalnymi warunkami dyspersji zanieczyszczeń, które w rejonach nadmorskich są bardzo dobre (Błaszczak i in. 2019).



Rysunek 7.17. Udział wtórego aerozolu nieorganicznego SIA w PM_{2.5} podczas dwóch sesji pomiarowych w Poznaniu oraz w innych wybranych lokalizacjach (opracowanie własne na podstawie tabeli 3.1).

7.4. Charakterystyka OC i EC w pyłe PM₁₀, PM_{2,5} i PM₁

W powietrzu miejskim, szczególnie na obszarach o dużej gęstości zaludnienia, aerozol węglowy może osiągnąć bardzo wysokie stężenia (Viana i in. 2008). Dane literaturowe wskazują, że na obszarach zurbanizowanych cząsteczki węgla stanowią od 40 do 50% masy cząstek stałych (Seinfeld i Pandis 2016). Inne badania wskazują, że udział EC i OC w PM_{2,5} z miejsc położonych na umiarkowanych szerokościach geograficznych waha się między 5–9% a 20–50%, odpowiednio (Seinfeld i Pandis 2016). Substancja węglowa związana z aerozolem atmosferycznym (= *total carbon TC*) składa się z węgla elementarnego (EC), węgla nieorganicznego (IC lub węgla węglowego - CC) i węgla organicznego (OC) (Chow i in. 2015, Seinfeld i Pandis 2016). Jednak najczęściej stosowane metody analityczne pozwalają na oznaczenie EC i OC w PM.

Węgiel elementarny do atmosfery emitowany jest w większości przypadków jako pierwotne zanieczyszczenie, będące produktem niepełnego spalania paliw kopalnych oraz pirolizy materiału biologicznego podczas spalania (Błaszczak i in. 2016, Jones i in. 2007). Z kolei węgiel organiczny może pochodzić zarówno z pierwotnego (pierwotny węgiel organiczny, POC), jak i wtórnego źródła (wtórny węgiel organiczny, SOC). Te ostatnie są związane z utlenianiem prekursorów, takich jak lotne związki organiczne pochodzenia biogenne i / lub antropogeniczne (Błaszczak i in. 2016, Rogula-Kozłowska i in. 2014, Plaza i in. 2011, Khan i in. 2009). Wtórny aerozol organiczny (SOA), powstały w wyniku utleniania LZO, jest szczególnie ważną częścią masy PM w okresie letnim na obszarach porośniętych roślinnością (Rogula-Kozłowska i in. 2014, Freney i in. 2011). Zgodnie ze sprawozdaniem EEA za 2013 r. (Guerreiro 2013) substancje organiczne stanowią średnio około 30% stężeń PM_{2,5} i około 20% stężeń PM₁₀ mierzonych na stacjach tła regionalnego w Europie. Statystyki podstawowe dla OC i EC w pyłe PM₁₀, PM_{2,5} i PM₁

Najwyższe stężenia OC w PM podczas sezonu grzewczego stwierdzono w pyłe PM_{2,5} na stanowisku przy ul. Polanka – zawierały się w przedziale 2,91-37,94 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ze średnim stężeniem 13,79 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (tabela 7.6). Średnie stężenie OC w PM_{2,5} na stanowisku przy ul. Jana Pawła II wynosiło 8,36 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, natomiast najniższe średnie stężenie OC stwierdzono w pyłe PM₁ na stanowisku przy ul. Jana Pawła II – 5,29 $\mu\text{g}/\text{m}^3$). Jednocześnie, najwyższą procentową zawartością OC w PM, charakteryzował się pył PM₁ na stanowisku przy ul. Jana Pawła II, następnie pyły PM_{2,5} na stanowisku przy ul. Jana Pawła II, najniższym udziałem charakteryzował się pył PM_{2,5} na stanowisku przy ul. Polanka. W przypadku EC w PM

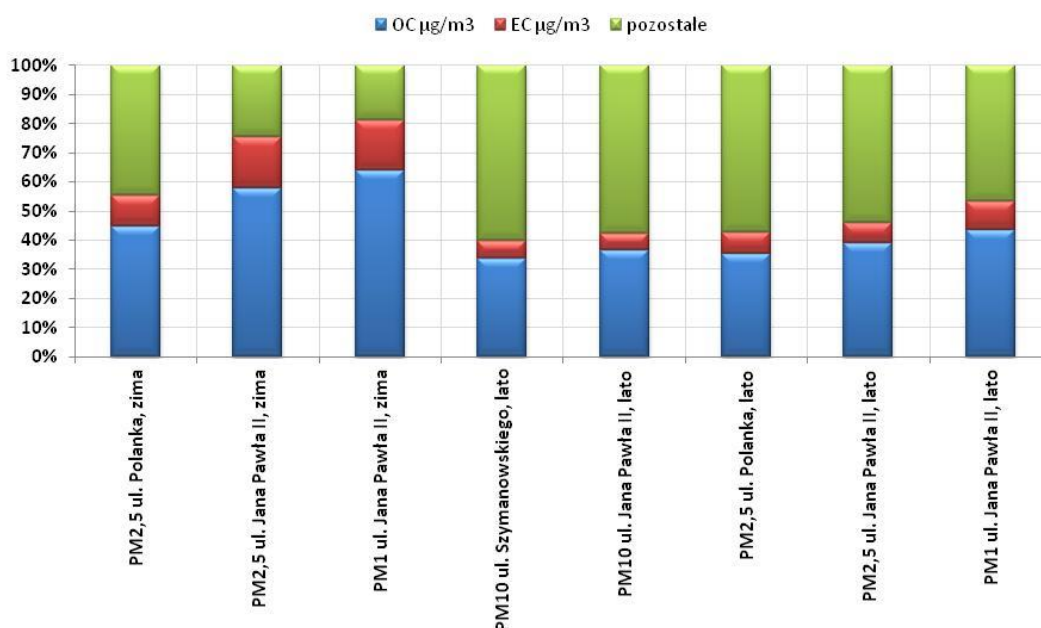
stwierdzono analogiczną zależność, najwyższe średnie stężenie EC w PM_{2,5} na stanowisku przy ul. Polanka natomiast najniższe w PM₁ na stanowisku przy ul. Jana Pawła II i jednocześnie odwrotną zależność dla procentowego udziału EC w PM - najwyższy w PM₁ na stanowisku przy ul. Jana Pawła II i najniższy w PM_{2,5} na stanowisku przy ul. Polanka. Podsumowując, najwyższe stężenia OC i EC obserwowano na stanowisku tła miejskiego, jednakże pył ze stanowiska komunikacyjnego charakteryzował się wyższym procentowym udziałem OC i EC w PM. Stosunek OC/EC zawierał się w przedziale 2,31-7,38 dla frakcji PM_{2,5} przy ul. Polanka, 2,23-4,65 dla frakcji PM_{2,5} przy ul. Jana Pawła II oraz 2,75-7,38 dla frakcji PM₁ na stanowisku przy ul. Jana Pawła II.

Podczas drugiej sesji pomiarowej oznaczono zawartość OC i EC w trzech frakcjach pyłu. Zaobserwowano odwrotną zależność w stosunku do pierwszej sesji pomiarowej – mianowicie wyższe stężenia OC i EC w PM występowały na stanowisku komunikacyjnym (z wyjątkiem OC i EC w PM_{2,5} na stanowisku przy ul. Polanka) (tabela 7.6). Zaobserwowano również wyższy procentowy udział OC i EC w PM na stanowisku komunikacyjnym. Najwyższy udział OC i EC zanotowano dla pyłu PM₁ ze stanowiska przy ul. Jana Pawła II – wynosił odpowiednio 43% i 10%. Udział OC i EC we frakcji PM_{2,5} na stanowisku przy ul. Jana Pawła II wynosił 39% i 7% podczas gdy na stanowisku przy ul. Polanka 35% i 7%. W przypadku frakcji PM₁₀, podobnie jak w przypadku PM_{2,5}, wyższy udział OC zaobserwowano na stanowisku komunikacyjnym (ul. Jana Pawła II – 37%) niż na stanowisku tła miejskiego (ul. Szymanowskiego – 34%) podczas gdy udział EC w PM na obu stanowiskach był wyrównany i wynosił 7% (rysunek 7.18). Podczas drugiej sesji pomiarowej najwyższy stosunek OC/EC charakteryzował frakcję PM₁₀, we frakcji PM_{2,5} stosunek OC/EC przyjmował niższe wartości. Jednocześnie wyższy stosunek OC/EC stwierdzono na stanowisku reprezentującym warunki komunikacyjnej emisji, dla frakcji PM₁₀ przyjmował wartości 3,65-19,73, dla frakcji PM_{2,5} – 2,68-17,68 natomiast dla frakcji PM₁ – 2,40-11,15.

Tabela 7.6. Podstawowe statystyki obliczone dla OC i EC w PM podczas pierwszej i drugiej sesji pomiarowej (źródło: opracowanie własne)

Parametr	OC µg/m ³	EC µg/m ³	OC/EC
PM_{2,5} ul. Polanka, I sesja, n=28			
Min	2,91	1,14	2,31
Max	37,94	6,22	7,38
Śr.	13,79	3,17	4,08
Mediana	11,94	2,82	3,64
Odchyl std.	9,29	1,41	1,31
PM_{2,5} ul. Jana Pawła II, I sesja, n=28			

Parametr	OC $\mu\text{g}/\text{m}^3$	EC $\mu\text{g}/\text{m}^3$	OC/EC
Min	2,35	0,83	2,23
Max	26,66	6,64	4,65
Śr.	8,36	2,53	3,32
Mediana	7,14	2,32	3,36
Odchyl std.	5,16	1,40	0,61
PM₁ ul. Jana Pawła II, I sesja, n=28			
Min	1,44	0,35	2,75
Max	15,25	3,76	7,38
Śr.	5,29	1,45	3,84
Mediana	4,98	1,45	3,73
Odchyl std.	2,93	0,80	0,92
PM₁₀ ul. Szymanowskiego, II sesja, n=15			
Min	3,66	0,41	3,71
Max	7,15	1,55	12,42
Sr	5,32	0,94	6,33
Mediana	5,08	0,93	5,47
Odchyl. Std.	0,84	0,33	2,51
PM₁₀ ul. Jana Pawła II, II sesja, n=14			
Min	5,19	0,27	3,65
Max	14,03	2,09	19,73
Sr	7,35	1,17	8,37
Mediana	6,65	1,03	7,09
Odchyl. Std.	2,21	0,62	5,21
PM_{2,5} ul. Polanka, II sesja, n=28			
Min	2,60	0,45	2,51
Max	5,75	1,60	8,07
Sr	3,88	0,81	5,14
Mediana	3,86	0,71	5,35
Odchyl. Std.	0,85	0,28	1,31
PM_{2,5} ul. Jana Pawła II, II sesja, n=28			
Min	0,82	0,12	2,68
Max	5,07	1,22	17,68
Sr	3,61	0,63	7,29
Mediana	3,58	0,57	6,28
Odchyl. Std.	0,83	0,34	3,65
PM₁ ul. Jana Pawła II, II sesja, n=28			
Min	1,51	0,18	2,40
Max	3,76	1,28	11,15
Sr	2,48	0,56	5,31
Mediana	2,28	0,49	4,74
Odchyl. Std.	0,60	0,28	2,28



Rysunek 7.18. Udział OC i EC w PM [%] na stanowiskach pomiarowych w Poznaniu podczas dwóch sesji pomiarowych (źródło: opracowanie własne)

Średnie stężenia OC i EC w PM_{2,5} i PM₁ wykazały wyraźną zmienność sezonową z wyższymi stężeniami podczas okresu grzewczego i niższymi podczas okresu pozagrzewczego. Analogiczne zależności obserwuje się w innych polskich miastach, zwłaszcza tych położonych na południu kraju. Przykładowo, średnie stężenie OC w Poznaniu (średnia z dwóch stanowisk: 11,08 µg/m³) podczas pierwszej kampanii pomiarowej było wyższe niż stężenia rejestrowane podczas okresu grzewczego w Szczecinie (8,48 µg/m³), Katowicach (7,91 µg/m³), Zabrzu (9,9 µg/m³), Gdańsku (4,22 µg/m³), Wrocławiu (7,96 µg/m³) i jednocześnie niższe od stężeń w Złotym Potoku (12,54 µg/m³) i Raciborzu (22,54 µg/m³) (Błaszczak i in. 2016 i 2019, Sówka i in. 2019). Badania wykazują, że stężenia OC w polskich miastach są zdecydowanie najwyższe w Europie. Stężenia rejestrowane podczas okresów pomiarowych w Poznaniu były nie tylko wyższe niż w wielu polskich miastach, ale również wyższe niż w większości miast Europy Zachodniej (tabela 3.1). Stężenia EC podczas pierwszej sesji pomiarowej w Poznaniu (średnia z dwóch stanowisk: 2,85), były wyższe od stężeń rejestrowanych w Szczecinie (1,67 µg/m³), Wrocławiu (1,83 µg/m³) i Złotym Potoku (2,16 µg/m³), natomiast niższe niż stężenia EC w Trzebinie (3,97 µg/m³), Katowicach (13,57 µg/m³), Zabrzu (19,34 µg/m³), Gdańsku (4,43 µg/m³) i Raciborzu (3,59 µg/m³) (Błaszczak i in. 2016 i 2019, Sówka i in. 2019). Biorąc pod uwagę powyższe, oraz fakt, że stężenia pyłu PM_{2,5} w Poznaniu w sezonie grzewczym charakteryzują się wysokimi stężeniami, należy zauważyć, że w Poznaniu obserwuje się wysoki w porównaniu do innych polskich miast

udział OC w PM przy jednoczesnym niskim w stosunku do innych polskich miast udziałem EC w PM. Podczas drugiej sesji pomiarowej średnie stężenie OC w Poznaniu (średnia z dwóch stanowisk: $3,75 \mu\text{g}/\text{m}^3$) było wyższe niż w miastach położonych na północy kraju (Szczecin, $2,66 \mu\text{g}/\text{m}^3$; Gdańsk, $0,97 \mu\text{g}/\text{m}^3$) i jednocześnie wyższe od stężeń w miastach położonych na południu kraju (Wrocław, $4,26 \mu\text{g}/\text{m}^3$; Trzebinia, $4,48 \mu\text{g}/\text{m}^3$; Zabrze, $4,2 \mu\text{g}/\text{m}^3$, Racibórz, $4,70 \mu\text{g}/\text{m}^3$), jednocześnie stężenia EC w Poznaniu było niższe niż w innych polskich miastach (Błaszczak i in. 2016 i 2019, Sówka i in. 2019). Różnice w stężeniach emisji pomiędzy sezonami należy przypisać zmianom w profilu emisji – w sezonie grzewczym aktywność indywidualnych źródeł służących do ogrzewania gospodarstw domowych jest duża podczas gdy w sezonie pozagrzewczym czynnik ten jest w zasadzie wyeliminowany.

Średnia zawartość TC w PM na obu stanowiskach pomiarowych znajdowała się na wyrównanym poziomie, jednakże zauważono wyraźną zmienność sezonową – wyższy udział TC w PM obserwowano podczas pierwszej sesji pomiarowej (rysunek 7.17). Średnia zawartość TC w $\text{PM}_{2,5}$ podczas pierwszej sesji pomiarowej na stanowisku przy ul. Jana Pawła II wynosiła 75% a na stanowisku przy ul. Polanka 55%, w PM_1 sięgała 80%, podczas drugiej kampanii pomiarowej również obserwowano stosunkowo wysoki udział TC w PM, który wynosił od 40% dla frakcji PM_{10} do 52% dla frakcji PM_1 (rysunek 7.17). Zdecydowaną większość materii węglowej zajmował OC, którego stężenia wyraźnie różniły się pomiędzy sezonami, niemniej jednak w sezonie pozagrzewczym nadal pozostawały na wysokim poziomie. Podobne zależności obserwowano w innych lokalizacjach (Błaszczak i in. 2016, Plaza i in. 2011, Pio i in. 2011, Zhang i in. 2014). Powyższe wskazuje, że materia biologiczna i wtórny aerozol organiczny (SOA) mogły być ważnymi źródłami OC w Poznaniu. Stosunek OC/EC obliczony dla stężeń 24godzinnych wykazał szeroki zakres wartości, jednocześnie wartości OC/EC były wysokie co wskazywało na wyraźną przewagę OC nad EC w składzie PM i jednoczesny wysoki udział SOA w materii węglowej.

Stosunek OC/EC przyjmował wyższe wartości w sezonie letnim. Ponadto, wartość OC/EC na stanowisku komunikacyjnym podczas sezonu wiosenno-letniego, była wyższa niż na stanowisku tła miejskiego. Podczas sezonu grzewczego obserwowano odwrotną zależność, wyższe wartości OC/EC na stanowisku tła miejskiego. Emisja EC wiązana jest z pierwotnym spalaniem węgla, dlatego też wiele źródeł literaturowych wskazuje EC jako marker emisji z komunikacji (spalanie paliw w silnikach samochodowych (np. Huang i in. 1996, Rogula-Kozłowska i in. 2011, Klejnowski i in. 2014). Analizując dane pozyskane dla stanowiska

komunikacyjnego i tła miejskiego w Poznaniu oczekiwano, że udział EC w TC będzie wyższy dla stanowiska komunikacyjnego. Jednakże zależność taka się nie pojawiła. Generalnie, przyjmuje się, że niski stosunek OC/EC wskazują na komunikację jako źródło emisji węgla, jednakże zależność taka jest charakterystyczna dla obszarów, gdzie dominującym źródłem węgla jest emisja z silników samochodowych (Rogula-Kozłowska i in. 2013a, Rogula-Kozłowska i in. 2013b). W przypadku lokalizacji miejskich w aglomeracji należy oczekiwać dużego udziału emisji ze spalania paliw kopalnych (w tym paliw silnikowych) oraz biomasy w kształtowaniu stężeń OC i EC w powietrzu (Rogula-Kozłowska i in., 2014). Jako, że stanowisko komunikacyjne, nie było typowym stanowiskiem zlokalizowanym w kanionie ulicznym, lub też w pobliżu autostrady, trudno jest w tym przypadku rozróżnić źródła emisji węgla. Rogula-Kozłowska i in. (2013) wykazali wkład emisji komunalnej w bilans EC na obszarach, gdzie udział emisji z sektora komunalno-bytowego w kształtowaniu jakości powietrza jest duży. W większości rejonów, gdzie komunikacja kształtuje stężenia pyłu i jego składników w miastach, bliskość drogi powoduje zmniejszenie stosunku OC/EC w porównaniu do wartości notowanych w punktach odległych od dróg. Badania przeprowadzone na Śląsku, wykazały, że nawet na stanowiskach typowo komunikacyjnych, zlokalizowanych przy autostradach, nie stwierdza się wyraźnego zmniejszenia stosunku OC/EC. Emisja węgla z sektora komunalno-bytowego jest tak znaczącym źródłem, że identyfikacja pochodzenia węgla jedynie na podstawie stosunku dwóch jego form, w warunkach polskich jest praktycznie niemożliwa. Przebieg stężeń OC i EC w PM przedstawiony został w załączniku 6a i 6b. Zmienność stężeń EC i OC w PM wykazała zgodność ze zmiennością stężeń pyłów. Podobnie jak w przypadku stężeń pyłów, zaobserwowano zależność stężeń OC i EC od temperatury powietrza.

8. Identyfikacja źródeł emisji

W niniejszym rozdziale przedstawiono wyniki analiz w kontekście identyfikacji źródeł emisji pyłów w Poznaniu przy zastosowaniu modelowania receptorowego, w tym wyniki analiz i obliczeń: współczynnika wzbogacenia EF dla pierwiastków śladowych zawartych w pyłe PM_{10} , analizy składowych głównych PCA oraz analizy PMF dla składników pyłu $PM_{2,5}$.

8.1. Identyfikacja pochodzenia pierwiastków śladowych w PM_{10} na podstawie współczynnika wzbogacenia EF

Na rysunku 8.1 i 8.2 przedstawiono wartości współczynnika wzbogacenia dla pierwiastków śladowych w PM_{10} podczas dwóch sesji pomiarowych. Czerwoną, przerywaną linią zaznaczono wartość 10 oraz 100. Wartość EF poniżej 10 świadczy o krystalnym pochodzeniu pierwiastka, powyżej 100 o antropogenicznym pochodzeniu pierwiastka natomiast wartości między 10 a 100 wskazują na mieszane pochodzenie pierwiastka.

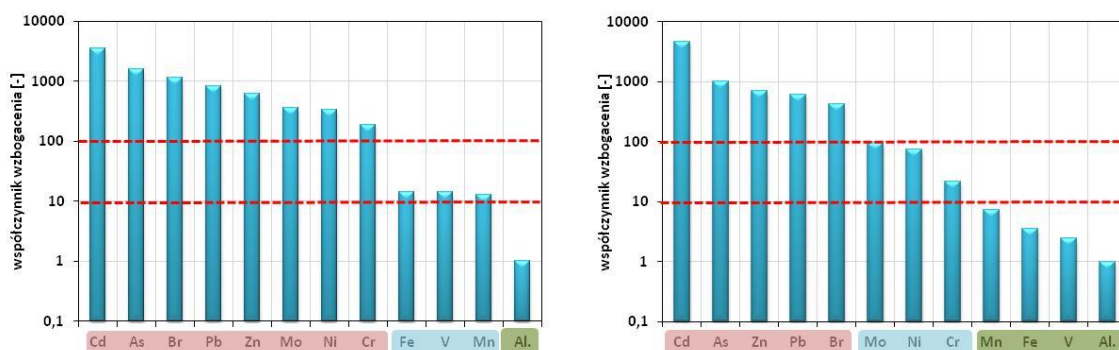
Podczas pierwszej sesji pomiarowej na obu stanowiskach pochodzeniem antropogenicznym charakteryzowały się Cd, As, Br, Pb i Zn, ponadto jako antropogeniczne pochodzenie pierwiastków śladowych na stanowisku przy ul. Jana Pawła II zidentyfikowano Mo, Ni i Cr (rysunek 8.1 i 8.2). Z kolei na stanowisku przy ul. Szymanowskiego obliczony EF wskazuje na mieszane pochodzenie Mo, Ni i Cr, z tym, że wartości EF dla Ni i Mo zbliżyły się do 100. Jak już przytoczono w rozdziale 7.2, As wskazywany jest jako marker emisji ze spalania węgla w procesach wysokotemperaturowych. Zn, Pb, Cr i Mo również wiązane są z procesami spalania zarówno węgla jak i odpadów, równocześnie mogą pochodzić z emisji z komunikacji. Z kolei jako źródło Cd i Ni literatura wskazuje spalanie paliw w silnikach samochodowych. Biorąc pod uwagę powyższe, oraz panujące warunki meteorologiczne, źródeł emisji As, Cd, Cr, Mo, Zn, Ni, Pb i Br należy doszukiwać się w procesach spalania związanych z koniecznością ogrzewania mieszkań w sezonie grzewczym, dodatkowo na wyższe wartości EF na stanowisku komunikacyjnym wpłynęła większa liczba źródeł emisji w bezpośrednim sąsiedztwie stanowiska pomiarowego.

Pochodzenie Fe, V i Mn na stanowisku przy ul. Jana Pawła II zidentyfikowano jako mieszane podczas gdy na stanowisku przy ul. Szymanowskiego jako pochodzenie krystalne. Zauważyć należy że wartości współczynnika na stanowisku komunikacyjnym wynosiły odpowiednio 14, 14 i 12 czyli zbliżyły się do 10. Nie mniej jednak, nie można stwierdzić, że obecność powyższych pierwiastków w PM_{10} wynika jedynie ze źródeł naturalnych, istnieje

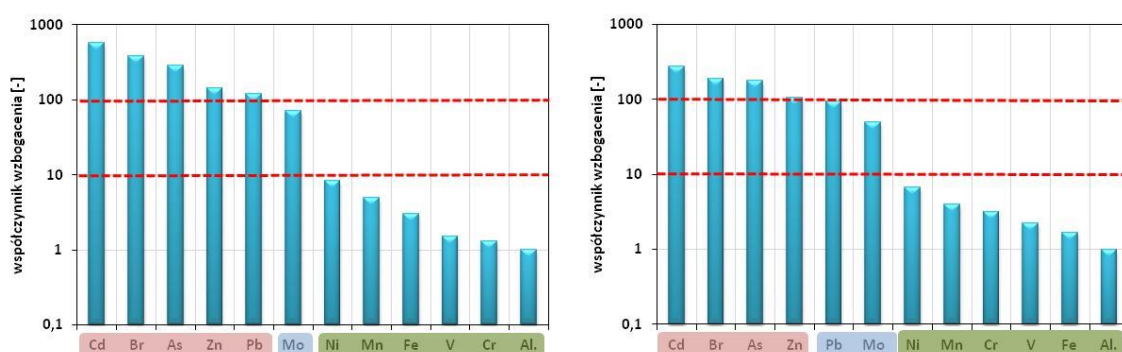
bowiem wiele antropogenicznych źródeł emisji Fe, V i Mn, które mogą wzbogacać PM. Mn i Fe mogą pochodzić z procesów ścierania klocków hamulcowych czy powierzchni dróg jak również wskazuje się je produkt spalania paliw, wynikający z obecności w nich wielu dodatków (Pant i Harrison 2013). Ponadto obecność Fe i Mn w PM można przypisać procesom przemysłowym, głównie produkcji stali (Ojanen i in. 1998, Świetlicki i in. 1996). V z kolei wskazywany jest jako marker spalania różnego rodzaju olejów (Ojanen i in. 1998, Lee i in. 1994). W związku z powyższym, zrozumiałe wydaje się, że na stanowisku komunikacyjnym wyznaczono nieco wyższe wartości wskaźnika EF niż na stanowisku tła miejskiego.

Podczas drugiej sesji pomiarowej, w sezonie wiosenno-letnim, wartości EF dla wszystkich analizowanych pierwiastków śladowych w PM_{10} były znacząco niższe niż podczas pierwszej kampanii pomiarowej. Nie mniej jednak pochodzeniem antropogenicznym lub mieszanym nadal charakteryzowały się Cd, Br, As, Zn, Pb i Mo (rysunek 8.1 i 8.2). Na podstawie uzyskanych wskaźników można wnioskować, że eliminacja czynnika jakim jest ogrzewanie budynków w sektorze komunalno-bytowym, przyczyniła się do spadku wartości EF. Tym samym, należy wskazać, że to właśnie procesy spalania w sezonie grzewczym stanowią istotne źródło emisji pierwiastków śladowych. Wartość wskaźnika EF obliczona dla sezonu letniego w przypadku Ni, Mn, Fe, V i Cr wskazuje na ich naturalne pochodzenie. Podobnie jak wyżej, nie można jedynie na podstawie obliczonego wskaźnika wnioskować, że procesy naturalne były wyłącznym źródłem ich emisji, jednakże można przypuszczać, że ich udział był bardziej znaczący niż w sezonie zimowym, co z kolei wiązało się z eliminacją źródła jakim jest ogrzewanie mieszkań.

Na uwagę zasługuje EF obliczony dla Cr, który dla sezonu jesienno-zimowego przyjmuje bardzo wysokie wartości (188 dla stanowiska przy ul. Jana Pawła II), podczas gdy dla sezonu wiosenno-letniego spada niemalże do 1 na stanowisku przy ul. Jana Pawła II i do 3 na stanowisku przy ul. Szymanowskiego. Reizer (2013) w swojej pracy, wskazała Cr jako marker lokalnej emisji ze źródeł komunalno-bytowych. W tym przypadku należy doszukiwać się analogicznego źródła, gdyż wskazują na to zarówno wartości wskaźnika EF jak i analiza stężeń pierwiastka podczas sesji pomiarowych z uwzględnieniem kierunków wiatru. Jak już opisano w rozdziale 7.2 wskazuje ona na napływ z kierunku południowo-zachodniego gdzie zlokalizowane są całorocznie zamieszkiwane ogrody działkowe.



Rysunek 8.1. Wartość współczynnika wzbogacenia (EF) dla pierwiastków śladowych w PM_{10} na stanowisku przy ul. Jana Pawła II (a) i przy ul. Szymanowskiego (b) podczas pierwszej sesji pomiarowej (źródło: opracowanie własne)



Rysunek 8.2. Wartość współczynnika wzbogacenia (EF) dla pierwiastków śladowych w PM_{10} na stanowisku przy ul. Jana Pawła II (a) i przy ul. Szymanowskiego (b) podczas drugiej sesji pomiarowej (źródło: opracowanie własne)

Rogula-Kozłowska i in. (2015) badali zawartość pierwiastków śladowych w poszczególnych frakcjach pyłu na stanowisku pomiarowym w Zabrze. Obliczyli wartość współczynnika wzbogacenia dla S, Cl, K, Ca, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, As, Br, Sr, Cd, Sb, Ba i Pb w 13 frakcjach pyłu. Próbkę pyłu pobrane były podczas sezonu grzewczego (wrzesień-grudzień). Wskazali na antropogeniczne pochodzenie S, As, Cl, Mn, Cu, Zn, Cr, Br, Cd, Sb i Pb we frakcji pyłu o średnicy ziaren powyżej 2,5 μm . Ponadto udowodnili, że Fe związane z frakcją pyłu drobnego ma pochodzenie antropogeniczne, a wraz ze wzrostem średnicy ziaren pyłu maleje wartość współczynnika wzbogacenia, osiągając wartość 12 dla średnicy ziaren 0,65-1 μm , a powyżej 6,8 μm – wartość 1. Jako źródło pierwiastków śladowych w Zabrze wskazali procesy spalania w sektorze komunalno-bytowym oraz spalanie paliw w silnikach samochodowych. Badania przeprowadzone w Raciborzu (dla pyłu $PM_{2,5}$) wskazały na antropogeniczne pochodzenie Cr, Ni, Zn, Pb, Mo, As, Br i Cd zarówno w sezonie grzewczym jak i pozagrzewczym. Jednocześnie wykazano mieszane pochodzenie V, Mn i Fe w sezonie grzewczym i naturalne pochodzenie Fe w sezonie pozagrzewczym (Rogula-Kozłowska i in. 2016). Pochodzenie pierwiastków śladowych w $PM_{2,5}$ w Warszawie, za pomocą

współczynnika wzbogacenia, identyfikowała również Juda-Rezler i współpracownicy (2019) - wykazali pochodzenie antropogeniczne Cd, As, Zn, Pb, Cr i Ni. Wnioski badaczy są zgodne. W Polskich miastach, szczególnie tych położonych na południu kraju, wartość współczynnika wzbogacenia dla pierwiastków śladowych wyraźnie różni się pomiędzy sezonami. Zależność tą obserwuje się nawet dla pierwiastków będących naturalnym elementem skorupy ziemskiej, których wartość EF nawet jeśli nie przekroczy 10 to wyraźnie wzrasta w sezonie zimnym - uwidacznia się tutaj wpływ emisji antropogenicznej z np. ze spalania węgla lub biomasy.

8.2. Identyfikacja źródeł emisji pyłu PM_{2,5} przy zastosowaniu analizy składowych głównych (PCA)

Do analizy zastosowano analizę PCA z rotacją Varimax dla stężeń jonów rozpuszczalnych w wodzie oraz OC i EC w PM_{2,5} na stanowisku pomiarowych przy ul. Jana Pawła II i przy ul. Polanka. Analizę wykonano dla dwóch sezonów odrębnie. W literaturze, różne wartości ładunków czynnikowych uznawane są za istotnie związane ze składową główną (Negral i in. 2008, Rogula-Kozłowska i in. 2013, Salvador i in. 2004, Almeida i in. 2005, Amodio i in. 2010, Sówka i in. 2012). W niniejszej pracy za istotne dla składowej głównej uznano wartości ładunków powyżej 0,6.

Dla pyłu PM_{2,5} ze stanowiska przy ul. Polanka pochodzącego z pierwszej sesji pomiarowej, analiza PCA pozwoliła na wyodrębnienie 3 składowych głównych, wyjaśniających łącznie 85,9% wariancji oryginalnych zmiennych (tabela 8.1). Pierwsza składowa główna (PC1), odpowiadająca największej wartości własnej (5,47) wyjaśnia jednocześnie największą część całkowitej wariancji (54,72%). Druga składowa główna, o mniejszej wartości własnej (2,07) wyjaśnia 20,71% całkowitej wariancji, natomiast składowa trzecia (PC3) o wartości własnej 1,04 wyjaśnia nieco ponad 10% wariancji zmiennych wejściowych (tabela 8.1).

Składowa pierwsza (PC1) skorelowana jest z czterema zmiennymi: Cl⁻, K⁺, OC i EC. Zmienne te, dla tej składowej, charakteryzują się wysokimi wartościami ładunków czynnikowych, które wynoszą odpowiednio 0,85; 0,90; 0,93 i 0,94. Składowa druga skorelowana jest z trzema zmiennymi, z których najwyższą wartością ładunku czynnikowego (0,93) charakteryzuje się Na⁺, pozostałe dwie zmienne mają niższe wartości ładunków czynnikowych, który dla Mg²⁺ wynosi 0,77 a dla Ca²⁺. Składowa PC3 związana jest z jonami SIA, których ładunki czynnikowe wahają się od 0,79 dla SO₄²⁻ do 0,92 dla NO₃⁻ (tabela 8.1).

Tabela 8.1. Ładunki czynnikowe, określone w analizie PCA z rotacją Varimax, na podstawie stężeń jonów rozpuszczalnych w wodzie oraz OC i EC w PM_{2,5} na stanowisku pomiarowym przy ul. Polanka podczas pierwszej sesji pomiarowej (źródło: opracowanie własne)

Składnik PM _{2,5}	PC1	PC2	PC3
Cl ⁻	0,85	-0,03	0,22
NO ₃ ⁻	0,09	-0,15	0,92
SO ₄ ²⁻	0,49	-0,03	0,79
Na ⁺	-0,02	0,93	-0,22
NH ₄ ⁺	0,45	-0,15	0,87
K ⁺	0,90	0,06	0,38
Mg ²⁺	-0,28	0,77	-0,40
Ca ²⁺	0,28	0,61	0,22
OC	0,93	0,01	0,34
EC	0,94	0,01	0,10
Wartość własna	5,47	2,07	1,04
% wyjaśnionej wariancji	54,72	20,71	10,42
Źródło PM _{2,5}	LP	K(RS)	LRT

LP – lokalne źródła emisji – procesy spalania węgla, biomasy i odpadów w sektorze komunalno-bytowym
 K(RS) – emisja z komunikacji – pył mineralny pochodzący z procesów solenia i piaskowania oraz spalanie paliw w transporcie samochodowym, LRT- napływ zanieczyszczeń związanych z procesami spalania

Ponieważ jony SIA są powszechnie uznawanymi markerami transportu zanieczyszczeń pyłowych z dalekich odległości (np. Aarnio i in. 2008, Belis i in. 2013), składowa PC3 została zidentyfikowana jako źródła związane z napływem zanieczyszczeń. Ponadto jony tworzące SIA, identyfikowane są jako markery antropogenicznego spalania węgla, biomasy czy paliwa w silnikach samochodowych, ich wysoki udział może być również związany z licznymi źródłami emisji prekursorów SIA na obszarach miejskich, jednakże w tym przypadku, uznano, że wysokie współczynniki korelacji pomiędzy zmiennymi wskazują na ich napływowy charakter.

Składniki wyodrębnione w składowej PC1 wiązane są emisją pochodzącą procesów niskotemperaturowego spalania węgla (K⁺, OC, EC, Cl⁻) ale również biomasy (K⁺) i odpadów (Cl⁻) (Begun et al. 2005, Chueinta i in. 2000, Vallius i in. 2005). Składowa główna PC1 wyjaśnia ponad 50% wariancji czyli należy uznać, że jest znaczącym źródłem emisji w sezonie grzewczym. Biorąc pod uwagę powyższe oraz fakt, że stężenia wszystkich skorelowanych zmiennych wzrastały wraz ze spadkiem temperatury powietrza, zmienną PC1 zidentyfikowano jako lokalne źródło emisji z sektora komunalno-bytowego. Do

analogicznych wniosków doszli Majewski i Rogula-Kozłowska (2016), którzy również przyporządkowali K^+ , Cl^- , OC i EC emisji ze spalania węgla i biomasy.

Składowa PC2 w jedną grupę zmiennych połączyła Na^+ , Mg^{2+} i Ca^{2+} . Zidentyfikowana została jako emisja z komunikacji, uwzględniająca w dużej mierze pył mineralny pochodzący z procesów solenia i piaskowania w okresie zimowym. Na^+ , Ca^{2+} i Mg^{2+} identyfikowane są jako markery emisji ze źródeł naturalnych, takich jak cząstki pochodzące z gleby (Yuan i in. 2008). W Polsce, do utrzymania dróg w okresie zimowym, powszechnie wykorzystywana jest sól drogowa w postaci chlorku sodu ($NaCl$) oraz sześciowodnego chlorku magnezu ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$). Jako alternatywę, wykorzystuje się $CaCl_2$ wzbogacony m.in. substancjami hamującymi korozję oraz utrzymującymi właściwą kwasowość. Ruch samochodowy powoduje ścieranie i unoszenie cząstek, które w swym składzie zawierają wyżej wymienione zmienne. Ponadto, źródła literaturowe wskazują na Ca jako wskaźnik emisji spalania paliw płynnych w silnikach benzynowych (Ojanen i in. 1998) natomiast Na i Mg jako markery spalania paliw w silnikach Diesla (Ojanen i in. 1998), ponadto identyfikują Mg jako składnik pyłu drogowego (Hildemann i in. 1991). Uwzględniając dane literaturowe, wysoki procent wyjaśnionej wariancji i wysokie wartości współczynnika korelacji pomiędzy zmiennymi, zasadnym wydaje się zidentyfikowanie zmiennej PC3 jako emisji związanej z ruchem samochodowym.

Dla pyłu $PM_{2,5}$ ze stanowiska przy ul. Jana Pawła II pochodzącego z pierwszej sesji pomiarowej, podobnie jak w poprzednim przypadku, analiza PCA pozwoliła na wyodrębnienie 3 składowych głównych, wyjaśniających łącznie 83,9% wariancji oryginalnych zmiennych (tabela 8.2). Pierwsza składowa główna (PC1), odpowiadająca największej wartości własnej (4,72) wyjaśnia jednocześnie największą część całkowitej wariancji (47,2%). Druga składowa główna, o mniejszej wartości własnej (2,14) wyjaśnia 21,5% całkowitej wariancji, natomiast składowa trzecia (PC3) o wartości własnej 1,52 wyjaśnia nieco ponad 15% wariancji zmiennych wejściowych (tabela 8.2).

Składowa pierwsza (PC1) skorelowana jest z czterema zmiennymi, tymi samymi co w przypadku stanowiska przy ul. Polanka: Cl^- , K^+ , OC i EC. Zmienne te, dla tej składowej, charakteryzują się wysokimi wartościami ładunków czynnikowych, które wynoszą odpowiednio 0,82; 0,89; 0,96 i 0,96. Składowa druga skorelowana jest z dwoma zmiennymi, z których najwyższą wartością ładunku czynnikowego (0,95) charakteryzuje się Mg^{2+} , wartość ładunku czynnikowego dla Na^+ wynosi 0,9. Składowa PC3, podobnie jak składowa PC3 ze

stanowiska przy ul. Polanka, związana jest z jonami SIA, których ładunki czynnikowe wahają się od 0,82 dla SO_4^{2-} do 0,92 dla NO_3^- (tabela 8.2).

Tabela 8.2. Ładunki czynnikowe, określone w analizie PCA z rotacją Varimax, na podstawie stężeń jonów rozpuszczalnych w wodzie oraz OC i EC w $\text{PM}_{2,5}$ na stanowisku pomiarowym przy ul. Jana Pawła II podczas pierwszej sesji pomiarowej (źródło: opracowanie własne)

Składnik $\text{PM}_{2,5}$	PC1	PC2	PC3
Cl^-	0,82	0,29	0,33
NO_3^-	0,04	0,04	0,92
SO_4^{2-}	0,35	0,08	0,82
Na^+	0,17	0,90	0,16
NH_4^+	0,40	-0,14	0,88
K^+	0,89	0,26	0,29
Mg^{2+}	-0,17	0,95	0,10
Ca^{2+}	0,04	0,46	-0,16
OC	0,96	-0,13	0,23
EC	0,96	-0,18	0,06
Wartość własna	4,72	2,14	1,52
% wyjaśnionej wariancji	47,2	21,5	15,2
Źródło $\text{PM}_{2,5}$	LP	K(RS)	LRT

LP – lokalne źródła emisji – procesy spalania węgla, biomasy i odpadów w sektorze komunalno-bytowym
 K(RS) – emisja z komunikacji – pył mineralny pochodzący z procesów solenia i piaskowania oraz spalanie paliw w transporcie samochodowym, LRT- napływ zanieczyszczeń związanych z procesami spalania

Poszczególne zmienne składowe zostały zidentyfikowane analogicznie do zmiennych wyodrębnionych dla stanowiska przy ul. Polanka. Składową PC1 zidentyfikowano jako lokalne źródła emisji z sektora komunalno-bytowego, składową PC2 jako źródło emisji z komunikacji ze znaczącym udziałem pyłu mineralnego z procesów solenia i piaskowania dróg natomiast PC3 jako emisje napływową. W przypadku stanowiska przy ul. Jana Pawła II widać wzrost znaczenia składowej PC3 kosztem składowej PC1. Na stanowisku tła miejskiego obserwowano wyższy udział emisji związanej z procesami spalania w sektorze komunalno-bytowym co wydaje się zrozumiałe w tym przypadku. Z kolei wyższy udział PC3 na stanowisku komunikacyjnym świadczy o większej ilości źródeł emisji prekursorów SIA.

W celu ułatwienia interpretacji wyników przeprowadzono analizę PCA dla stanowiska tła regionalnego w Puszczy Boreckiej podczas sezonu grzewczego (tabela 8.3). Analiza PCA pozwoliła na wyodrębnienie 4 składowych głównych, wyjaśniających łącznie 89,3% wariancji oryginalnych zmiennych (tabela 8.3). Pierwsza składowa główna (PC1), odpowiadająca największej wartości własnej (4,25) wyjaśnia jednocześnie największą część całkowitej

wariancji (42,5%). Druga składowa główna, o mniejszej wartości własnej (2,14) wyjaśnia 21,5% całkowitej wariancji, natomiast składowa trzecia (PC3) o wartości własnej 1,41 wyjaśnia nieco ponad 14% wariancji zmiennych wejściowych (tabela 8.3). Składowa PC4 wyjaśnia 11% wariancji.

Tabela 8.3. Ładunki czynnikowe, określone w analizie PCA z rotacją Varimax, na podstawie stężeń jonów rozpuszczalnych w wodzie oraz OC i EC w PM_{2,5} na stanowisku pomiarowym w Puszczy Boreckiej reprezentującym tło regionalne dla okresu 01.10.-31.12.2016 r. (źródło: opracowanie własne na podstawie danych IOS uzyskanych w ramach PMŚ)

Składnik PM _{2,5}	PC1	PC2	PC3	PC4
Cl ⁻	0,26	-0,26	0,90	0,08
NO ₃ ⁻	0,81	-0,27	0,38	0,20
SO ₄ ²⁻	0,92	0,09	-0,10	0,22
Na ⁺	0,17	0,83	-0,06	-0,08
NH ₄ ⁺	0,94	-0,16	0,14	0,23
K ⁺	0,83	0,27	0,02	0,23
Mg ²⁺	-0,19	0,63	0,70	-0,03
Ca ²⁺	-0,09	0,88	-0,10	0,15
OC	0,31	0,01	-0,03	0,91
EC	0,25	0,04	0,12	0,93
Wartość własna	4,25	2,14	1,41	1,13
% wyjaśnionej wariancji	42,46	21,41	14,14	11,31
Źródło PM_{2,5}	LRT	K	K(RS)	LP

LP – lokalne źródła emisji – procesy spalania węgla, biomasy i odpadów w sektorze komunalno-bytowym
 K(RS) – emisja z komunikacji – pył mineralny pochodzący z procesów solenia i piaskowania oraz spalanie paliw w transporcie samochodowym, LRT- napływ zanieczyszczeń związanych z procesami spalania

Składowa pierwsza (PC1) związana jest z jonami SIA, których ładunki czynnikowe wahają się od 0,81 dla NO₃⁻ do 0,94 dla NH₄⁺. Składowa PC2 skorelowana jest z dwiema zmiennymi: Na⁺ i Ca²⁺ charakteryzującymi się wysokimi wartościami ładunków czynnikowych, które wynoszą odpowiednio 0,83 i 0,88. Składowa PC3 skorelowana jest z dwiema zmiennymi, z których najwyższą wartością ładunku czynnikowego (0,90) charakteryzuje się Cl⁻, wartość ładunku czynnikowego dla Mg²⁺ wynosi 0,7. Składowa PC4 wyodrębniła dwie zmienne OC i EC o wartościach ładunków czynnikowych 0,91 i 0,93.

Składową PC1 zidentyfikowano jako napływ zanieczyszczeń z terenów odległych, PC2 i PC3 jako źródła związane z pyłem mineralnym natomiast składową PC4 jako emisje z lokalnych procesów spalania. Tak jako oczekiwano, najwyższy procent wariancji wyjaśnia składowa związana z jonami SIA. Na obszarach pozbawionych antropogenicznych źródeł emisji napływ zanieczyszczeń odgrywa istotne znaczenie.

Podsumowując, podczas pierwszej sesji pomiarowej w Poznaniu na obu stanowiskach pomiarowych wyodrębniono 3 składowe główne, na podstawie których zidentyfikowano 3 typy źródeł emisji pyłów. Wśród nich największe znaczenie miała emisja z sektora komunalno-bytowego, do której zaliczono niskotemperaturowe procesy spalania węgla, biomasy i odpadów. Duży udział wyjaśnionej wariancji w sezonie grzewczym oraz analizy przedstawione w poprzednich rozdziałach przemawiają za poprawną identyfikacją źródła. Około 20% wariancji wyjaśniała druga składowa, którą powiązano z emisją z komunikacji drogowej na podstawie wysokich wartości ładunków czynnikowych dla zmiennych identyfikowanych ze spalaniem paliw płynnych w silnikach samochodowych oraz z pyłem mineralnym pochodzącym z procesów solenia i piaskowania. Ostatnia składowa główna powiązana została z jonami SIA i jednocześnie, jako źródło wskazano napływ zanieczyszczeń.

Dla pyłu PM_{2,5} ze stanowiska przy ul. Polanka pochodzącego z drugiej sesji pomiarowej, podobnie jak na obu stanowiskach podczas pierwszej sesji pomiarowej, analiza PCA pozwoliła na wyodrębnienie 3 składowych głównych, wyjaśniających łącznie 72,5% wariancji oryginalnych zmiennych (tabela 8.4). Pierwsza składowa główna (PC1), odpowiadająca największej wartości własnej (3,3) wyjaśnia jednocześnie największą część całkowitej wariancji (32,3%). Druga składowa główna, o mniejszej wartości własnej (2,8) wyjaśnia 27,5% całkowitej wariancji, natomiast składowa trzecia (PC3) o wartości własnej 1,3 wyjaśnia niemal 13% wariancji zmiennych wejściowych (tabela 8.4). Zauważyć należy że zmienna PC1 i PC2 wyjaśniały zbliżony procent wariancji, podczas gdy w sezonie grzewczym (pierwsza sesja) to składowa PC1 miała zdecydowanie większy udział w procencie wyjaśnionej wariancji.

Składowa pierwsza (PC1) skorelowana jest z czterema zmiennymi: SO₄²⁻, NH₄⁺, K⁺ oraz OC. Zmienne te, dla tej składowej, charakteryzują się wysokimi wartościami ładunków czynnikowych, dla SO₄²⁻ (0,9), NH₄⁺ (0,91) i OC (0,84) oraz niższą wartością ładunku czynnikowego dla K⁺ (0,60). Składowa druga skorelowana jest z trzema zmiennymi, z których najwyższą wartością ładunku czynnikowego (0,95) charakteryzuje się Na⁺, wartość ładunku czynnikowego dla NO₃⁻ wynosi 0,9 natomiast dla Cl⁻: 0,86. Składowa PC3 skorelowana jest z dwiema zmiennymi: Ca²⁺ i EC, z których wyższą wartością ładunku czynnikowego charakteryzuje się Ca²⁺ (0,86), wartość ładunku dla EC wynosi 0,6 (tabela 8.4).

Tabela 8.4. Ładunki czynnikowe, określone w analizie PCA z rotacją Varimax, na podstawie stężeń jonów rozpuszczalnych w wodzie oraz OC i EC w PM_{2,5} na stanowisku pomiarowym przy ul. Polanka podczas drugiej sesji pomiarowej (źródło: opracowanie własne)

Składnik PM _{2,5}	PC1	PC2	PC3
Cl ⁻	-0,11	0,86	0,08
NO ₃ ⁻	0,19	0,90	0,11
SO ₄ ²⁻	0,90	-0,01	0,15
Na ⁺	0,05	0,95	0,14
NH ₄ ⁺	0,91	-0,27	0,06
K ⁺	0,60	-0,05	-0,27
Mg ²⁺	-0,24	0,59	-0,26
Ca ²⁺	-0,03	-0,04	-0,86
OC	0,84	0,12	-0,25
EC	0,43	-0,12	-0,61
Wartość własna	3,3	2,8	1,3
% wyjaśnionej wariancji	32,2	27,5	12,8
Źródło PM _{2,5}	LRT	NI	K

K – emisja z komunikacji – spalanie paliw płynnych w transporcie drogowym, NI – źródło niezidentyfikowane, LRT- napływ zanieczyszczeń związanych z procesami spalania

Jako, że OC może być zanieczyszczeniem wtórnym, powstającym w wyniku procesów chemicznych i fizycznych w atmosferze, oraz zmienna ta wykazała silną korelację z jonami tworzącymi siarczany (VI) amonu, składową PC1 zidentyfikowano jako napływ zanieczyszczeń związanych z procesami spalania z terenów odległych. Składowa ta wyjaśniła 32,2% wariancji, czyli znacząco mniej niż w sezonie grzewczym. Ponadto, analiza kierunków wiatrów podczas drugiej sesji pomiarowej wskazała na południowy oraz południowo-zachodni kierunek wiatru. Wykresy biegunowe wykonane dla stężeń PM w okresie letnim wykazały wyższe stężenia pyłów na kierunku południowo-zachodnim. Powyższe potwierdza udział napływu zanieczyszczeń nad obszar Poznania, zarówno z terenów odległych jak i regionalnych.

Składowa PC3 zidentyfikowana została jako emisja z komunikacji. EC, jest zanieczyszczeniem o wyłącznie pierwotnych charakterze powstającym podczas procesów niepełnego spalania. Źródła literaturowe często wskazują go jako marker emisji ze spalania paliw w komunikacji. W sezonie letnim, czynnik związany z niską emisją, jest prawie całkowicie wyeliminowany dlatego zasadnym wydaje się, przypisanie w tym przypadku EC do emisji komunikacyjnej (Maenhaut i in. 2008, Huang i in. 1994, Majewski i in. 2016). Poza tym zmienna ta pozostaje w silnym związku z Ca²⁺, który również przypisywany jest emisji ze spalania paliw płynnych (Ojanen i in. 1998, Majewski i in. 2016).

Składowa PC2 wyodrębniła trzy zmienne o wysokich wartościach ładunków czynnikowych: Na^+ , NO_3^- i Cl^- . Takie połączenie składowych w pierwszej kolejności sugeruje identyfikację składowej jako sól morską lub też sól drogową, jednakże identyfikacja soli drogowej w miesiącach letnich (czerwiec), nawet w bliskiej odległości od dróg, wydaje się nieuzasadniona. Podobnie, położenie geograficzne Poznania, wyklucza identyfikację soli morskiej w powietrzu na tym obszarze (dominujący kierunek wiatru zachodni i południowo-zachodni). Składowa główna PC2 jest znaczącym źródłem emisji w sezonie letnim, gdyż wyjaśnia niemal 30% wariancji. Stężenia poszczególnych zmiennych w okresie pomiarowym znajdowały się na wyrównanym poziomie, co wskazuje na stałość źródła emisji w okresie letnim. Jednocześnie, badania prowadzone na obszarze Polski, wskazują na wysokie tło Cl^- i Na^+ w $\text{PM}_{2,5}$, wynikające z emisji tych składników podczas procesów spalania węgla kamiennego i brunatnego pozostającego w dalszym ciągu głównym nośnikiem energii w kraju (Rogula-Kozłowska i in. 2015 i 2016, Majewski i Rogula-Kozłowska 2016). O ile stężenie Cl^- i NO_3^- podczas pierwszej kampanii pomiarowej było wyższe niż stężenie podczas drugiej kampanii to w przypadku Na^+ zależności takiej potwierdzić nie można, obserwowano bowiem wzrost stężeń Na^+ w sezonie letnim. Jednocześnie zmienna Na^+ wykazuje silną korelację z pozostałymi wyodrębnionymi zmiennymi. W związku z powyższym nie zasadne wydaje się przypisanie składowej PC2 procesom spalania węgla. Błaszczak (2018) identyfikowała źródła emisji pyłów za pomocą analizy PCA w trzech lokalizacjach w Polsce: Szczecinie, Trzebinie i Złotym Potoku. W przypadku stanowiska tła regionalnego w Złotym Potoku, dla sezonu pozagrzewczego, wyodrębniła analogiczną składową jak składowa PC2 z omawianego przypadku, jednakże we wspomnianej analizie zmienna wyjaśniała jedynie 14% wariancji. Autorka jako źródło emisji wskazała na udział spalania drewna oraz udział cząstek pochodzenia naturalnego, które uległy przeobrażeniom w atmosferze podczas transportu. Wydaje się, że na obszarze miejskim, powyższe źródło nie będzie stanowiło tak istotnego wkładu jak w przypadku zmiennej PC2. Niedaleko Poznania, na kierunku południowo-zachodnim, zlokalizowana jest fabryka nawozów sztucznych, dla której Marszałek Województwa Wielkopolskiego wydał Pozwolenie Zintegrowane. Analiza dokumentu wskazują, że podczas produkcji nawozów wykorzystywane są między innymi sól potasowa, siarczan amonu, mocznik, fosforan amonu oraz saletry. Zakład zlokalizowany jest po stronie dowietrznej Poznania, w dodatku na głównym kierunku wiatrów. Na podstawie dostępnych analiz nie jest jednak możliwe wskazanie fabryki nawozów jako źródła emisji niektórych jonów ale być może ma ona swój wkład w tło zanieczyszczenia powietrza w Poznaniu.

Jednocześnie, źródła literaturowe wskazują, że Na^+ , Cl^- , Mg^{2+} (w tym przypadku również wysoka wartość ładunku czynnikowego: 0,59) mogą być markerami emisji ze spalania paliw płynnych w komunikacji (Ojanen i in.1988, Hildemann i in. 1991, Bellis i in. 2013, Majewski i in. 2016). Analizując literaturę tematu, warunki meteorologiczne i topograficzne oraz uzyskane wyniki analiz skłaniano się aby zmienną PC2 zidentyfikować jako źródło emisji z komunikacji uwzględniające zarówno spalanie paliw w silnikach samochodowych jak i pył mineralny pochodzący z wtórnego unoszenia i ścierania elementów pojazdów. Nie mniej jednak, na podstawie dostępnych analiz, jednoznaczna identyfikacja źródła emisji przynależnego do składowej PC2 nie wydaje się możliwa, dlatego też zdecydowano o pozostawieniu zmiennej PC2 jako źródło niezidentyfikowane. W celu rzetelnej identyfikacji należałoby rozszerzyć analizę pyłu co najmniej o wybrane pierwiastki śladowe.

Dla pyłu $\text{PM}_{2,5}$ ze stanowiska przy ul. Jana Pawła II pochodzącego z drugiej sesji pomiarowej, analiza PCA pozwoliła na wyodrębnienie 3 składowych głównych, wyjaśniających łącznie 79,3% wariancji oryginalnych zmiennych (tabela 8.5). Pierwsza składowa główna (PC1), odpowiadająca największej wartości własnej (4,64) wyjaśnia jednocześnie największą część całkowitej wariancji (46,4%). Druga składowa główna, o mniejszej wartości własnej (2,19) wyjaśnia 21,9% całkowitej wariancji, natomiast składowa trzecia (PC3) o wartości własnej 1,1 wyjaśnia niemal 11% wariancji zmiennych wejściowych (tabela 8.5).

Tabela 8.5. Ładunki czynnikowe, określone w analizie PCA z rotacją Varimax, na podstawie stężeń jonów rozpuszczalnych w wodzie oraz OC i EC w $\text{PM}_{2,5}$ na stanowisku pomiarowym przy ul. Jana Pawła II podczas drugiej sesji pomiarowej (źródło: opracowanie własne)

Składnik $\text{PM}_{2,5}$	PC1	PC2	PC3
Cl^-	-0,03	0,84	0,39
NO_3^-	0,48	0,23	0,56
SO_4^{2-}	0,91	0,28	0,13
Na^+	-0,11	0,35	0,80
NH_4^+	0,95	-0,19	0,17
K^+	0,19	0,24	0,71
Mg^{2+}	0,06	0,93	0,07
Ca^{2+}	0,16	0,87	0,18
OC	0,57	0,19	0,59
EC	0,40	-0,06	0,81
Wartość własna	4,64	2,19	1,10
% wyjaśnionej wariancji	46,4	21,90	11,0
Źródło $\text{PM}_{2,5}$	LRT	MD	K(FF)

K(FF) – emisja z komunikacji – spalanie paliw płynnych w transporcie drogowym, MD – pył mineralny i szczątki roślin, LRT- napływ zanieczyszczeń związanych z procesami spalania

Składowa pierwsza (PC1) skorelowana jest z trzema zmiennymi: SO_4^{2-} , NH_4^+ , oraz OC. Zmienne te, dla tej składowej, charakteryzują się wysokimi wartościami ładunków czynnikowych, dla SO_4^{2-} (0,91) i NH_4^+ (0,95) oraz niższą wartością ładunku czynnikowego dla OC (0,6). Składowa druga skorelowana jest z trzema zmiennymi, z których najwyższą wartością ładunku czynnikowego (0,93) charakteryzuje się Mg^{2+} , wartość ładunku czynnikowego dla Ca^{2+} wynosi 0,87 natomiast dla Cl^- : 0,84. Składowa PC3 skorelowana jest z pięcioma zmiennymi, wśród których najsilniejszą korelacją charakteryzują się Na^+ (0,8) i EC (0,81), niższe wartości ładunków czynnikowych wykazano dla K^+ , OC i NO_3^- - wynoszą odpowiednio 0,71; 0,59 i 0,56.

Na stacji przy ulicy Jana Pawła II stwierdzono, że najważniejszymi komponentami pierwszej składowej były SO_4^{2-} i NH_4^+ i w mniejszym stopniu OC co potwierdza wpływ spalania paliwa na jakość powietrza w Poznaniu. Składową PC1, podobnie jak w poprzednim przypadku, zidentyfikowano jako emisja związana z procesami spalania ale pochodzącymi z napływu zarówno dalekiego jak i regionalnego. W drugim czynniku wysoki współczynnik korelacji był charakterystyczny dla Ca^{2+} , Mg^{2+} i Cl^- , co wskazuje na wpływ pyłu mineralnego i fragmentów roślinnych na skład pyłu zawieszonego w sezonie letnim na tej stacji (Engelbrecht i in. 2016, Karydis i in. 2016). Z kolei zmienną PC3 zidentyfikowano jako emisję z komunikacji uwzględniająca przede wszystkim spalanie paliw w silnikach samochodowych, a to za sprawą wysokich wartości ładunków czynnikowych dla EC, Na^+ i K^+ . Do podobnych wniosków doszli Majewski i Rogula-Kozłowska (2016) identyfikując analogiczną składową wyznaczoną dla okresu letniego w Warszawie.

Analiza PCA wykonana dla stanowiska tła regionalnego w Puszczy Boreckiej podczas sezonu letniego (V-VII) (tabela 8.6) pozwoliła na wyodrębnienie 3 składowych głównych, wyjaśniających łącznie 79% wariacji oryginalnych zmiennych (tabela 8.6). Pierwsza składowa główna (PC1), odpowiadająca największej wartości własnej (4,67) wyjaśnia jednocześnie największą część całkowitej wariacji (46,7%). Druga składowa główna, o mniejszej wartości własnej (2,06) wyjaśnia 20,61 % całkowitej wariacji, natomiast składowa trzecia (PC3) o wartości własnej 1,19 wyjaśnia niespełna 12% wariacji zmiennych wejściowych (tabela 8.6).

Tabela 8.6. Ładunki czynnikowe, określone w analizie PCA z rotacją Varimax, na podstawie stężeń jonów rozpuszczalnych w wodzie oraz OC i EC w PM_{2,5} na stanowisku pomiarowym w Puszczy Boreckiej reprezentującym tło regionalne dla okresu 01.05.-31.07.2017 r. (źródło: opracowanie własne na podstawie danych IOŚ uzyskanych w ramach PMS)

Składnik PM ₁₀	PC1	PC2	PC3
Cl ⁻	0,72	-0,21	0,36
NO ₃ ⁻	-0,14	0,84	-0,17
SO ₄ ²⁻	0,24	0,75	0,34
Na ⁺	-0,32	0,87	-0,16
NH ₄ ⁺	-0,65	0,56	-0,02
K ⁺	0,78	-0,12	0,41
Mg ²⁺	0,87	0,12	-0,07
Ca ²⁺	0,89	-0,18	0,20
OC	0,02	0,06	0,89
EC	0,48	-0,18	0,79
Wartość własna	4,67	2,06	1,19
% wyjaśnionej wariancji	46,65	20,61	11,85
Źródło PM_{2,5}	MD	LRT	LP

LP – lokalne źródła emisji związana ze niskotemperaturowymi procesami spalania, MD – pył mineralny i szczątki roślinne, LRT- napływ zanieczyszczeń związanych z procesami spalania

Składowa pierwsza (PC1) związana jest z jonami Cl⁻, K⁺, Mg²⁺ i Ca²⁺, których ładunki czynnikowe wynoszą odpowiednio 0,72; 0,78; 0,87 i 0,89. Zmienną PC1 zidentyfikowano jako wpływ pyłu mineralnego. Składowa PC2 skorelowana jest z jonami tworzącymi SIA (NO₃⁻ (0,84), SO₄²⁻ (0,75), Na⁺ (0,87) i NH₄⁺ (0,56)), w związku z powyższym zmienną zidentyfikowano jako napływ zanieczyszczeń pochodzących z procesów spalania. Składowa PC3 skorelowana jest z dwoma zmiennymi (OC (0,89) i EC (0,79)), wskazuje na procesy niskotemperaturowego spalania paliw jako źródło emisji.

Wyniki analizy PCA dla tła regionalnego w zasadzie nie odbiegały od przeprowadzonych wcześniej analiz (Błaszczak 2018 i 2019, Roguła-Kozłowska i in. 2013), jednakże wykazał, że jest specyficznym obszarem, w którym identyfikuje się, wiele różnorodnych źródeł emisji wpływających na kształtowanie jakości powietrza na danym terenie. Co ważne, analizy wykonane dla stanowiska w Puszczy Boreckiej, dla tych samych okresów, w których prowadzono pomiary własne, potwierdziły brak odbiegających od wcześniej zidentyfikowanych źródeł emisji, które mogłyby kształtować jakość powietrza na obszarze całego kraju. Tym samym należy wnioskować, że wyodrębnione w analizie PCA składowe dla stanowisk w Poznaniu są charakterystyczne i unikalne dla tego obszaru, tym samym związane są z lokalnymi źródłami emisji. Niemniej jednak można zaobserwować

różnicę między pochodzeniem pyłu zawieszonego w sezonach grzewczych i nieogrzewanych. W sezonie zimowym spalanie paliwa pozostaje dominującym źródłem emisji, a jednocześnie czynnikiem wpływającym na skład cząstek stałych. W sezonie letnim bardzo ważna jest obecność pyłu mineralnego, który często wypływa z odległych obszarów (IOŚ BIP, 2011, Degórska i in. 2016). Przeprowadzane analizy wytypowały główne typy źródeł emisji z Poznaniu w dwóch sezonach termicznych, jednocześnie wykazały, że bardziej szczegółowa identyfikacja pojedynczych źródeł emisji możliwa jest po przeprowadzeniu bardziej szczegółowej analizy składu elementarnego.

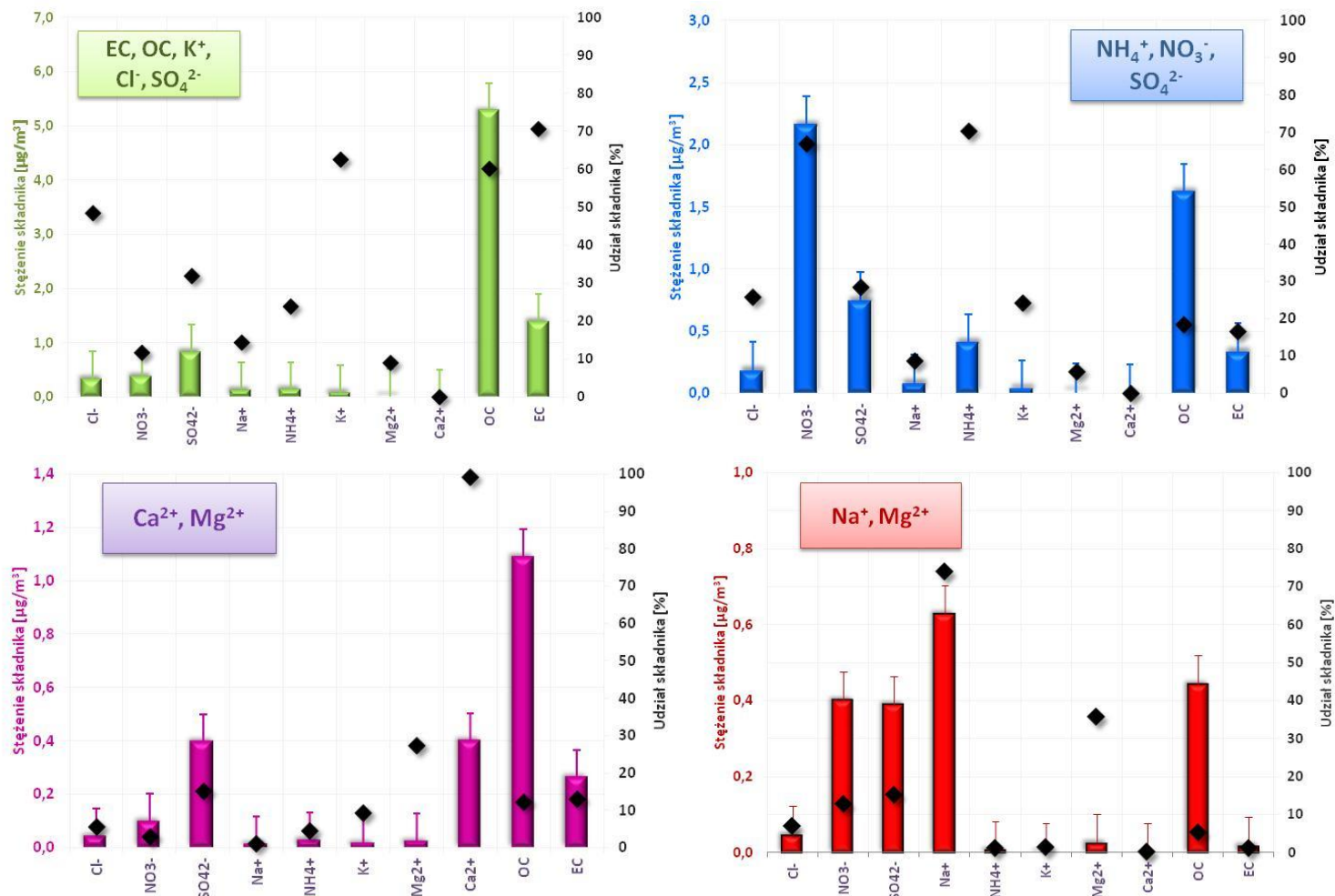
8.3. Identyfikacja źródeł emisji pyłu $PM_{2,5}$ przy zastosowaniu dodatniej faktoryzacji macierzy (PMF)

Zgodnie z metodyką przedstawioną w rozdziale 6.6, stosując analizę PMF dla stanowiska przy ul. Polanka, uzyskano 4-czynnikowe rozwiązanie. Zidentyfikowane źródła, których profile przedstawione zostały na rysunku 8.3, przedstawiają się następująco: emisja z sektora komunalno-bytowego (procesy związane z niskotemperaturowym spalaniem), wtórny aerozol nieorganiczny zidentyfikowany jako napływ związany z procesami spalania, pył mineralny oraz emisja z komunikacji drogowej.

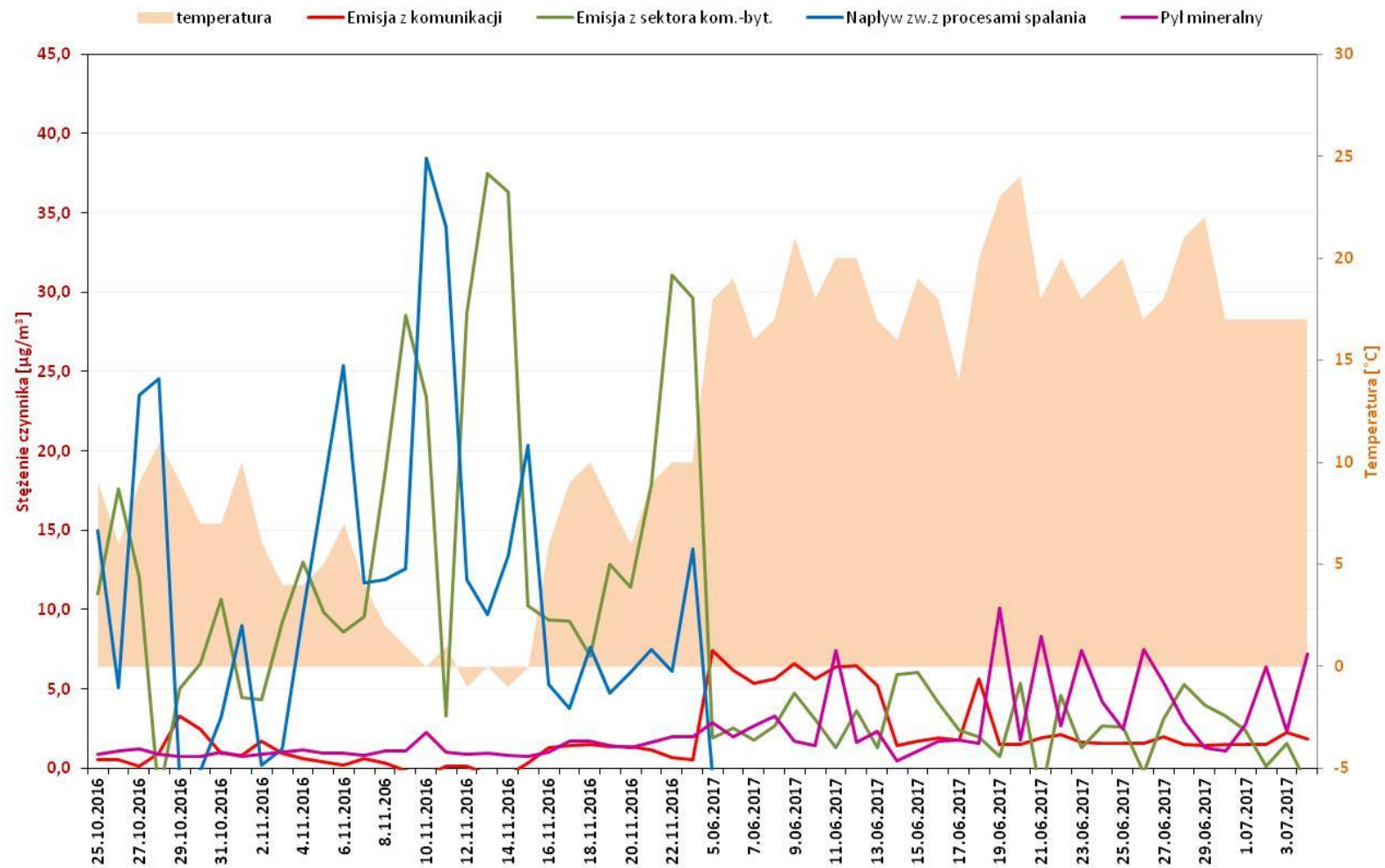
Najwyższym udziałem w pyłe $PM_{2,5}$ na stanowisku przy ul. Polanka charakteryzował się czynnik zidentyfikowany jako emisja z sektora komunalno-bytowego, jego udział w $PM_{2,5}$ stanowił 46% (rysunek 8.5). Czynnik ten charakteryzował się wysokimi udziałami, następujących zmiennych: EC, OC, K^+ , Cl^- i SO_4^{2-} , które w tym czynniku reprezentowały istotny odsetek ich całkowitej masy, odpowiednio: 70%, 60%, 65%, 50% i 33% (rysunek 8.2). Źródła wskazują K^+ i Cl^- jako znane markery spalania biomasy - spalanie drewna, słomy i innych pozostałości rolniczych emituje do atmosfery związki zawierające w swym składzie wyżej wymienione pierwiastki (Nava i in. 2015, Chan i in. 1991, Ojanen i in. 1998, Janssen i in. 1994). Znaczący udział węgla elementarnego sugeruje, że w Poznaniu znaczna część atmosferycznego PM pochodzi z bezpośredniego spalania paliw stałych. Frakcja węglowa jest jednym z głównych składników PM pochodzącym z emisji bezpośrednich (EC i pierwotny OC, POC) oraz z konwersji atmosferycznego gazu na cząstki innych zanieczyszczeń poprzez procesy kondensacji, napędzane przez wpływ temperatury i rozcieńczenia oraz procesy utleniania (wtórne OC, SOC) (Bellis i in. 2013). Cząstki EC emitowane są w trakcie niepełnego spalania, do którego często dochodzi podczas spalania złej jakości węgla w domowych kotłach. Z kolei głównym źródłem emisji siarczanu (SO_2) jest spalanie paliw

ciekłych i stałych zawierających w swym składzie siarkę (np. olej opałowy i węgiel). Jednocześnie, źródłem SO_4^{2-} w powietrzu atmosferycznym może być sól morską, cząsteczki pyłu gipsowego czy spalanie paliw bogatych w S w wysokoprężnych silnikach montowanych na statkach (Belis i in. 2013), jednakże na terenie Poznania jednak nie występują powyższe źródła. Nie mniej jednak, na obszarach miejskich identyfikuje się wiele różnorodnych źródeł pierwotnej emisji SO_4^{2-} . Często obecność SO_4^{2-} przypisywana jest w całości procesom wtórnym i zaliczana do źródła identyfikowanego jako SIA. Biorąc pod uwagę, że w tym czynniku, SO_4^{2-} zostało wyodrębnione wspólnie ze składnikami identyfikowanymi jako markery pierwotnego spalania, również SO_4^{2-} należy wiązać z procesami pierwotnego spalania. Obecność na terenie Poznania, wielu indywidualnych źródeł emisji, daje możliwość spalania różnej jakości opału. Ankieta wykonana wśród mieszkańców Poznania, wykazała, że nawet jeśli mają możliwość przyłączenia do sieci gazowej to niechętnie jej korzystają, a duża część mieszkańców, po przyłączeniu do sieci gazowej, ze względów ekonomicznych, pozostawiła drugie źródło ciepła w postaci kotła węglowego lub tzw. kopciucha. Przedstawiony na rysunku 8.4 wykres przebiegu stężeń zidentyfikowanych czynników podczas dwóch kampanii pomiarowych, wskazuje wyższe stężenia omawianego czynnika podczas okresu grzewczego, poza tym, obserwowano wyraźną zależność od temperatury powietrza. Stężenie czynnika wzrastało wraz ze spadkiem temperatury. Spadek temperatury skłania mieszkańców do ogrzewania mieszkań, co jednocześnie aktywuje wiele indywidualnych źródeł emisji pyłów. Biorąc pod uwagę przytoczone argumenty, zasadnym wydaje się zidentyfikowanie czynnika jako emisja z sektora komunalno-bytowego.

Kolejnym zidentyfikowanym czynnikiem o wysokim udziale w $\text{PM}_{2.5}$ były jony SIA (30%) powszechnie uznawane za markery aerozolu wtórnego. Udział NO_3^- w zidentyfikowanym czynniku wynosił 70%, NH_4^+ - 72% natomiast SO_4^{2-} - 28% (rysunek 8.3). Stężenia zidentyfikowanego czynnika, podobnie jak wyżej, wyższe były w okresie grzewczym (rysunek 8.4). Zgodnie z danymi literaturowymi czynnik zidentyfikowano jako napływ zanieczyszczeń związany z procesami spalania. Udział aerozolu wtórnego na obszarze Poznania jest ważnym źródłem, świadczy o znaczącym wpływie emisji podmiejskiej na jakość powietrza w mieście.

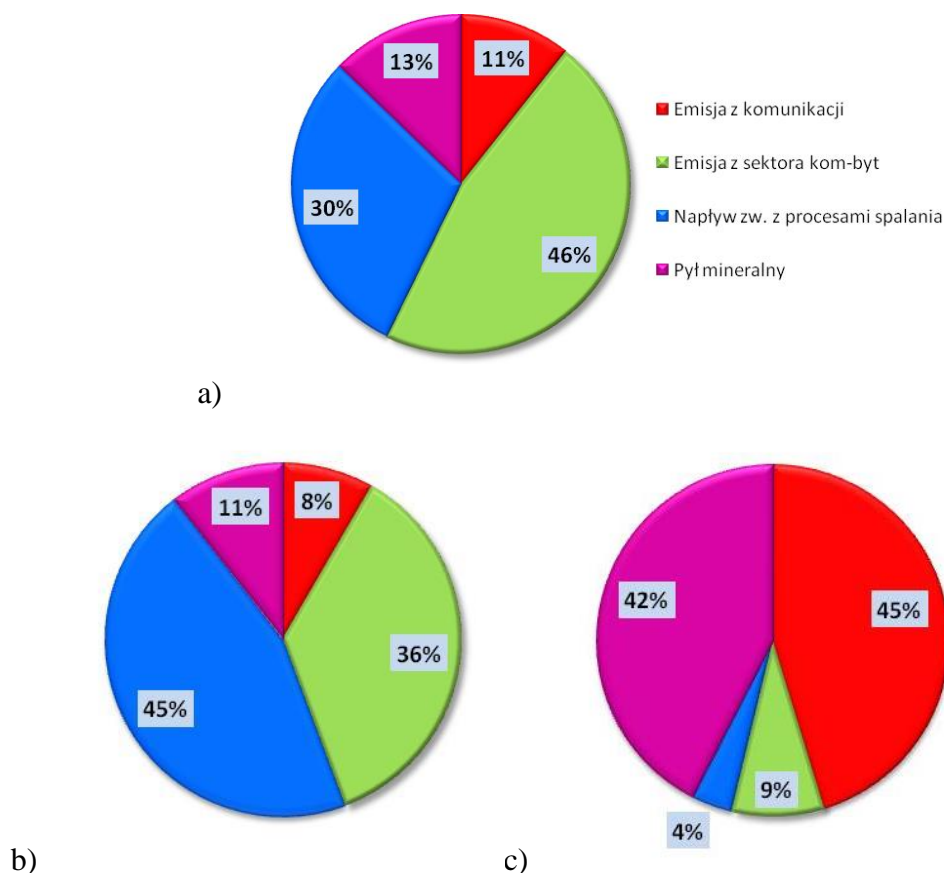


Rysunek 8.3. Profile zidentyfikowanych źródeł (=czynników) przedstawiające stężenie składników (ślupki, lewa oś) oraz wyjaśnioną wariację (czarne punkty, prawa oś) dla pyłu $PM_{2.5}$ ze stanowiska przy ul. Polanka (ślupki błędów wskazują niepewności uzyskane podczas analizy) (źródło: opracowanie własne na podstawie wyników uzyskanych z analizy PMF wykonanej programem EPA PMF5.0)



Rysunek 8.4. Przebieg stężeń zidentyfikowanych źródeł (= czynników) w PM_{2.5} przy ul. Polanka podczas dwóch sesji pomiarowych na tle temperatury powietrza (źródło: opracowanie własne na podstawie wyników uzyskanych z analizy PMF z wykorzystaniem programu EPA PMF5.0)

Czynnik zidentyfikowany jako pył mineralny stanowił 13% udziału w masie $PM_{2,5}$ ze stanowiska przy ul. Polanka (rysunek 8.5). Czynnik ten charakteryzował się wysokimi udziałami Ca^{2+} i Mg^{2+} , które w czynniku reprezentowały istotny odsetek ich całkowitej masy: 98% i 30% (rysunek 8.3). Pierwiastki te charakteryzują się pochodzeniem krystalnym (Amato i in. 2014, Banerjee i in. 2015). Stężenie czynnika podczas okresu pomiarowego charakteryzowały się wyższymi wartościami podczas drugiej kampanii pomiarowej czyli w okresie suchym i ciepłym (rysunek 8.4). W takich warunkach unoszenie części mineralnych i przenoszenie ich z wiatrem jest często spotykanym zjawiskiem (Bellis i in. 2013). Ponadto stężenia czynnika w okresie zimowym były wyższe od dwóch wcześniej zidentyfikowanych czynników, co świadczy o jego wyższym udziale w sezonie wiosenno-letnim. To potwierdza, wyniki uzyskane z analizy PCA, które wskazały, że o ile w sezonie zimowym najwyższe znaczenie dla kształtowania jakości powietrza ma spalanie paliw w sektorze komunalno-bytowym, to w sezonie letnim traci ona na znaczeniu kosztem emisji z komunikacji drogowej i pyłu mineralnego (który również może być wiązany z ruchem samochodowym).



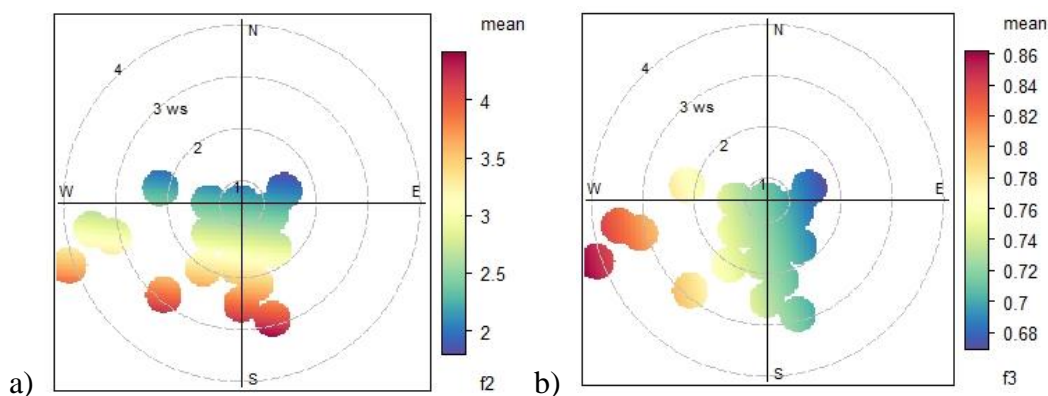
Rysunek 8.5. Udział zidentyfikowanych źródeł (=czynników) w $PM_{2,5}$ na stanowisku przy ul. Polanka podczas dwóch sesji pomiarowych (a), pierwszej sesji pomiarowej (b) oraz drugiej sesji pomiarowej (c) (źródło: opracowanie własne na podstawie wyników uzyskanych z analizy PMF wykonanej programem EPA PMF5.0)

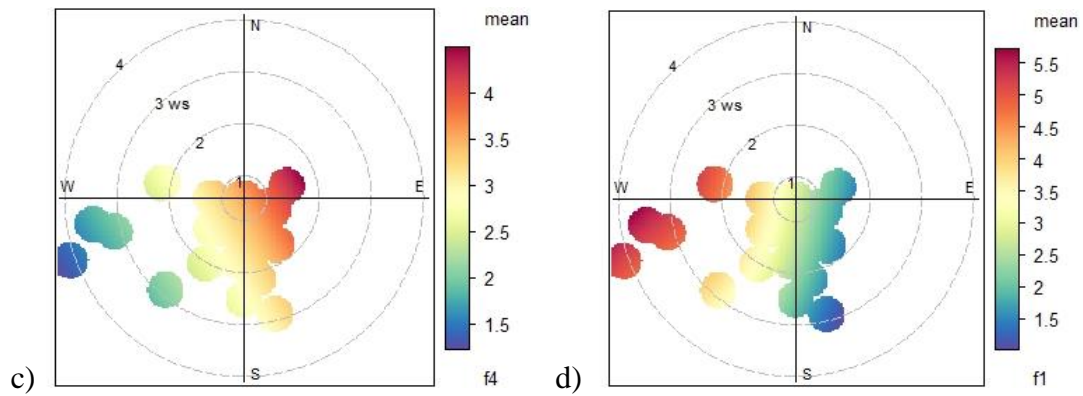
Ostatni czynnik, o najniższym udziale w masie $PM_{2,5}$ (11%) zidentyfikowano jako emisję z komunikacji drogowej. Czynnik ten charakteryzował się wysokimi udziałami Na^+ i Mg^{2+} , które w czynniku reprezentowały istotny odsetek ich całkowitej masy: 75% i 37% (rysunek 8.3). Na^+ i Mg^{2+} zidentyfikowane są jako markery emisji ze źródeł naturalnych, takich jak cząstki pochodzące z gleby (Yuan i in. 2008). Jednocześnie, źródła literaturowe Na i Mg jako markery spalania paliw w silnikach Diesla (Ojanen i in. 1998), ponadto identyfikują Mg jako składnik pyłu drogowego (Hildemann i in. 1991). Analizując przebieg stężeń omawianego czynnika podczas dwóch okresów pomiarowych, stwierdzono, że wyższymi stężeniami charakteryzował się okres wiosenno-letni, nie były to jednak wysokie różnice (rysunek 8.4). Niższe stężenia czynnika w okresie jesienno-zimowym mogą sugerować, że część zmiennych zidentyfikowana z procesami spalania paliw płynnych, mogła zostać włączona w czynniki zidentyfikowane jako procesy spalania w sektorze komunalno-bytowym oraz aerozol przetransformowany. Nie mniej jednak, biorąc pod uwagę, że wyodrębnione zmienne mogą pochodzić zarówno ze spalania paliw w silnikach samochodowych jak i ze ścierania elementów pojazdów i powierzchni dróg oraz to że przebieg stężeń czynnika podczas dwóch okresów pomiarowych w zasadzie znajdował się na wyrównanym poziomie, zdecydowano aby czynnik ten połączyć w grupę o nazwie emisja z komunikacji drogowej uwzględniającą zarówno emisję z komunikacji uwzględniającą spaliny oraz tę związaną z wtórnym unoszeniem i ścieraniem elementów pojazdów. Jednocześnie należy podkreślić, że w celu dokładnego wyodrębnienia poszczególnych źródeł należałoby poszerzyć analizę składu elementarnego o kolejne zmienne oraz wydłużyć czas próbkowania na kolejne miesiące.

Odnosząc się do wykresów przedstawionych na rysunku 8.5 należy zwrócić uwagę na znaczne zróżnicowanie udziału poszczególnych zidentyfikowanych czynników (= źródeł) między sezonami termicznymi (sesjami pomiarowymi). Podczas sezonu grzewczego, znacznym udziałem charakteryzowały się czynniki zidentyfikowane jako emisja z sektora komunalno-bytowego (35%) oraz napływ związany z procesami spalania – tzw. aerozol stary (45%). Wyższy udział czynnika związanego z SIA wskazuje na znaczący udział emisji podmiejskiej w kształtowaniu jakości powietrza w Poznaniu. Stanowi to ważną wskazówkę, dla osób odpowiedzialnych za utrzymanie dobrej jakości powietrza w mieście, wskazuje bowiem kierunki działań zarówno zapobiegawczych jak i naprawczych. Podczas drugiej sesji pomiarowej na znaczeniu zyskały czynniki zidentyfikowane jako emisja z komunikacji (45%) i pył mineralny (42%). Podobne wyniki uzyskała Juda-Rezler i in. (2020), która wykazała dla

Warszawy, wzrost stężeń czynnika zidentyfikowanego jako spalanie węgla w celach grzewczych w sezonie zimowym oraz znaczny spadek udziału tego czynnika w sezonie letnim kosztem wzrostu udziału emisji z komunikacji, zwłaszcza związanej z procesami ścierania nawierzchni dróg i elementów pojazdów. Co istotne, udział czynnika zidentyfikowanego jako emisja z komunikacji związana z procesami spalania paliw płynnych w sezonie zimowym była niższa niż w pozostałych sezonach (najwyższa latem), wskazywać może to na włączenie zmiennych wiązanych z emisją spalin w czynnik przypisany emisji ze spalania w celach grzewczych.

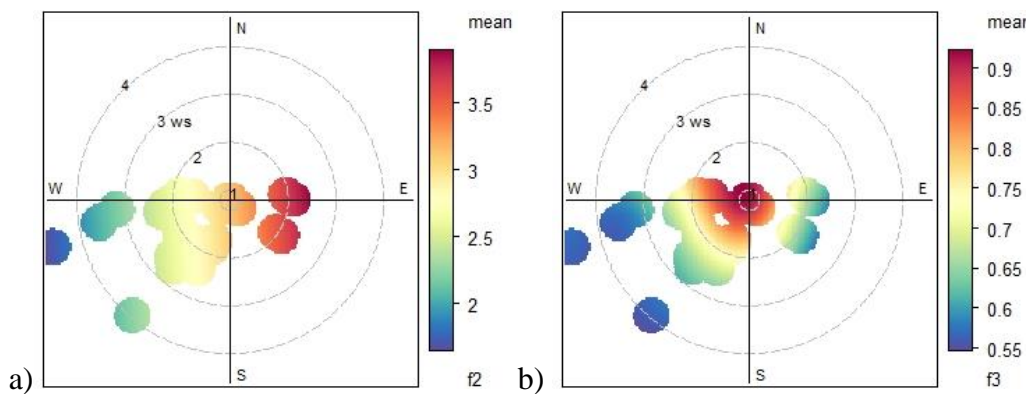
Analiza wykonana za pomocą pakietu Openair dla zidentyfikowanych źródeł (= wyodrębnionych czynników) wskazała stężenia źródeł w zależności od kierunku wiatru. Zauważyć należy, że najwyższe stężenia źródła zidentyfikowanego jako emisja z sektora komunalno-bytowego związana była z południowym i południowo-zachodnim kierunkiem wiatru (rysunek 8.6). Na tym kierunku, zlokalizowane są obszary ogródków działkowych zamieszkałych całorocznie, mieszkańcy do ogrzewania wykorzystują indywidualne źródła ciepła. Ponadto, podczas prowadzenia pomiarów w 2016 roku, najbliższe otoczenie stacji pomiarowej na kierunku południowym stanowiły obszary niezagospodarowane, porośnięte przez roślinność. Na obszarach tych, często identyfikowano siedliska bezdomnych, którzy spalali odpady w celach grzewczych. Najwyższe stężenia źródła zidentyfikowanego jako napływ wykazano na dominującym kierunku wiatru, co potwierdza prawidłową identyfikację. Z kolei stężenia źródła zidentyfikowanego jako pył mineralny związany był z najbliższym otoczeniem stacji a źródła powiązane z komunikacją drogową stwierdzono na kierunku północnym, gdzie przebiegają drogi o dużym natężeniu ruchu (ul. Baraniaka, rondo Śródka wraz z drogami dojazdowymi).

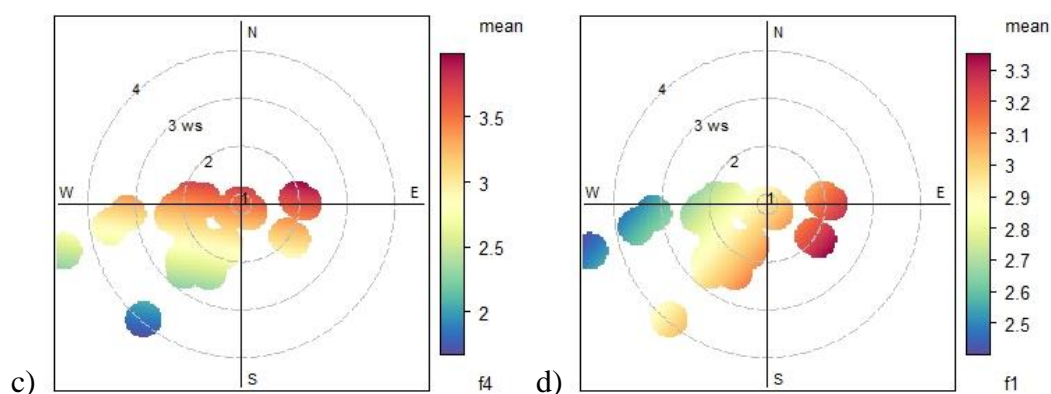




Rysunek 8.6. Wykresy biegunowe wykonane dla zidentyfikowanych źródeł (czynniki) w kolejności: emisja z sektora komunalno-bytowego (a), napływ związany z procesami spalania(b), pył mineralny(c), emisja z komunikacji drogowej (d) dla pierwszej sesji pomiarowej (źródło: opracowanie własne z wykorzystaniem EPA PMF5.0 i Openair)

Z kolei analizy wykonane dla okresu wiosenno-letniego, wskazały, że stężenia źródeł (czynniki) związanych w procesami spalania (kom.-byt. i SIA) wiązały się najbliższym otoczeniem stacji (rysunek 8.7). W przypadku SIA podejrzewać należy, że w sezonie letnim występuje więcej lokalnych źródeł prekursorów SIA, które zostały włączone w źródło pod nazwą napływ związany z procesami spalania. Wykazano również, że najwyższe stężenia źródła pod nazwą pył mineralny oraz emisja z komunikacji w tym sezonie związane były z bliskim otoczeniem stacji zgodnym z przebiegiem dróg o znacznym natężeniu ruchu (ul. Baraniaka, ul. Katowicka).





Rysunek 8.7. Wykresy biegunowe wykonane dla zidentyfikowanych źródeł (= czynników) w kolejności: emisja z sektora komunalno-bytowego (a), napływ związany z procesami spalania(b), pył mineralny(c), emisja z komunikacji drogowej (d) dla drugiej sesji pomiarowej (źródło: opracowanie własne z wykorzystaniem EPA PMF5.0 i Openair)

Stosując analizę PMF dla stanowiska przy ul. Jana Pawła II również uzyskano 4-czynnikowe rozwiązanie. Zidentyfikowane źródła, których profile przedstawione zostały na rysunku 8.8, przedstawiają się następująco: emisja z sektora komunalno-bytowego (procesy związane z niskotemperaturowym spalaniem), emisja z komunikacji drogowej (związana z emisją spalin oraz niezwiązana z emisją spalin), pył mineralny oraz wtórny aerozol nieorganiczny zidentyfikowany jako napływ związany z procesami spalania.

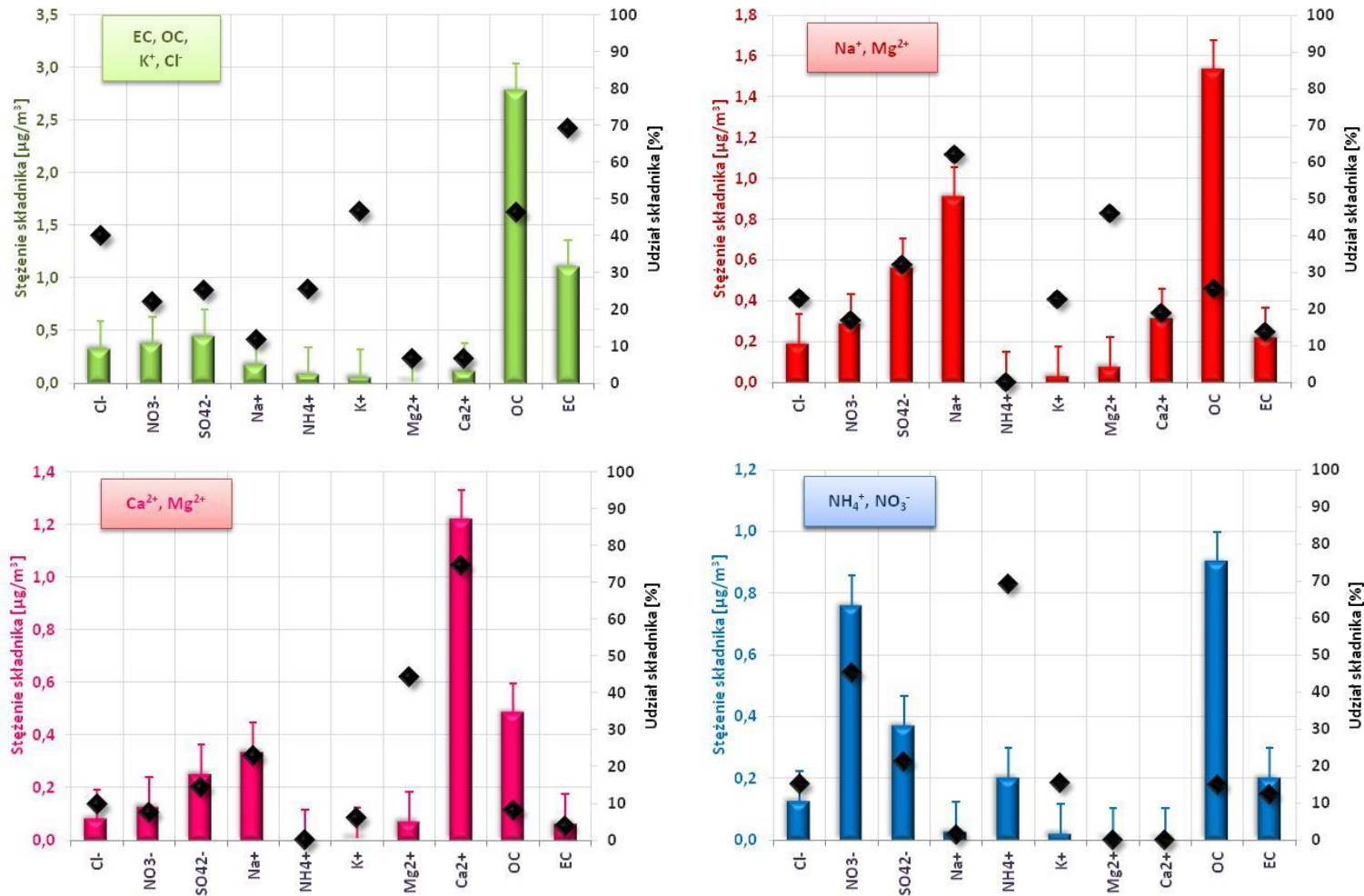
Najwyższym udziałem w pyłe $PM_{2.5}$ na stanowisku przy ul. Jana Pawła II charakteryzował się czynnik zidentyfikowany jako emisja z sektora komunalno-bytowego, jego udział w $PM_{2.5}$ stanowił 37% (rysunek 8.10). Czynnik ten, podobnie jak w przypadku stanowiska przy ul. Polanka, charakteryzował się wysokimi udziałami, następujących zmiennych: EC, OC, K^+ , Cl^- , które w tym czynniku reprezentowały istotny odsetek ich całkowitej masy, odpowiednio: 70%, 45%, 45% i 40% (rysunek 8.8). Zauważyć należy, że w czynniku tym, swój wkład miały również jony tworzące SIA, które jednocześnie mogą wskazywać a obecność emisji pierwotnej na tym obszarze.

Wysokim udziałem w masie $PM_{2.5}$ na stanowisku przy ul. Jana Pawła II charakteryzował się czynnik zidentyfikowany jako emisja z komunikacji, zarówno ta związana z emisją spalin jak i ta związana ze ścieraniem nawierzchni dróg, elementów pojazdów oraz wtórnym unoszeniem). Oczekiwano, że czynnik ten, na stanowisku przy ul. Jana Pawła II, które reprezentowało komunikacyjny typ stanowiska, będzie charakteryzował się wyższym udziałem w $PM_{2.5}$ niż na stanowisku tła miejskiego (ul. Polanka) i taki wynik uzyskano (28%) (rysunek 8.10). Czynnik ten, wyodrębnił identyczne zmienne jak w przypadku stanowiska przy ul. Polanka, czyli Na^+ i Mg^{2+} (rysunek 8.8), i na tej samej

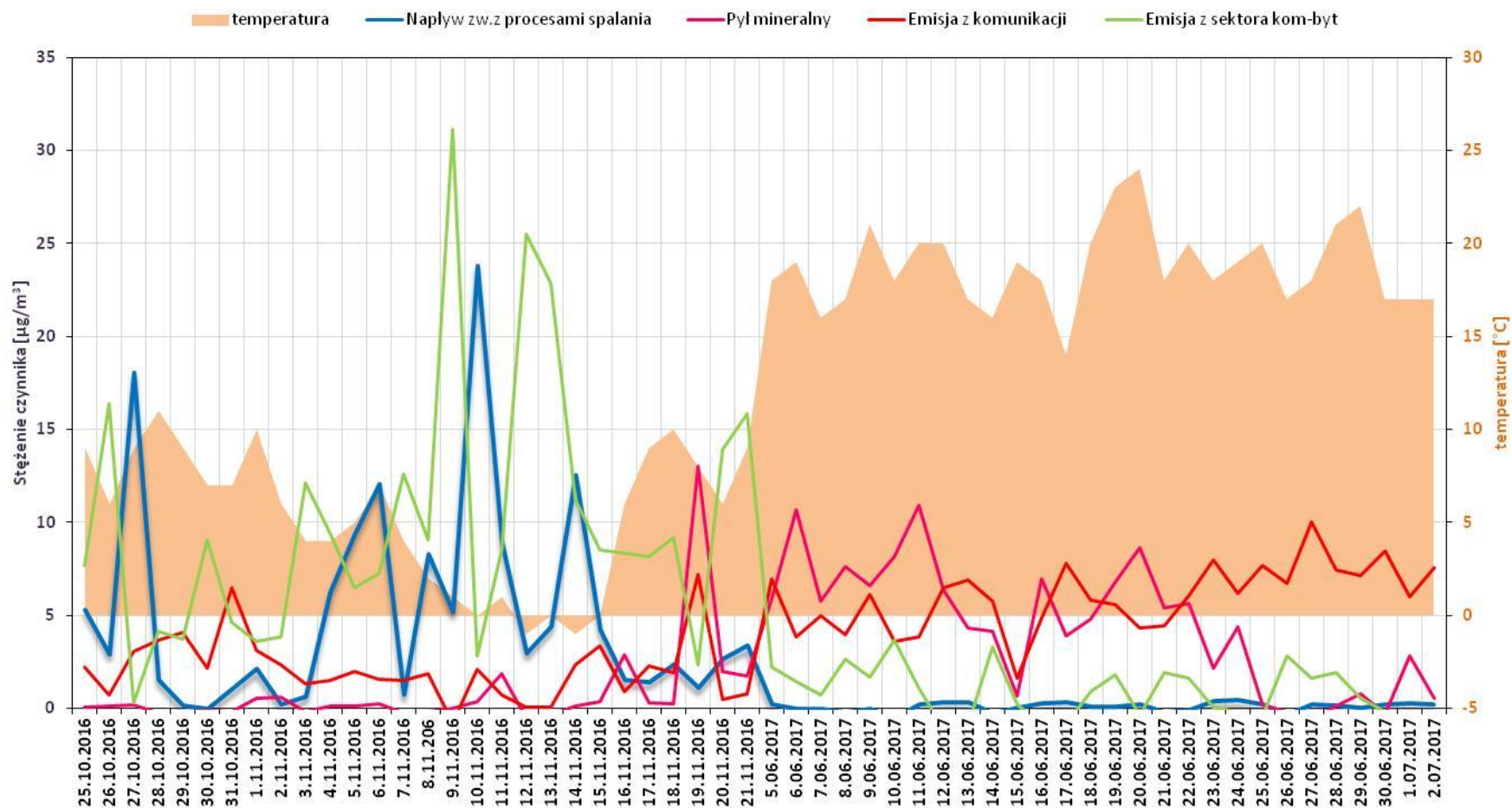
podstawie został zidentyfikowany jako emisja z komunikacji. Nie mniej jednak, należy mieć na uwadze, że z pewnością część zmiennych pochodzących ze spalania paliw w silnikach samochodowych, włączona została w czynnik zidentyfikowany jako emisja z sektora komunalno-bytowego. Przebieg stężeń zidentyfikowanego czynnika, podobnie jak w przypadku stanowiska przy ul. Polanka, wykazał wyższe stężenia podczas drugiej kampanii pomiarowej (rysunek 8.9).

Czynnik zidentyfikowany jako pył mineralny stanowił 18% udziału w masie $PM_{2,5}$ ze stanowiska przy ul. Jana Pawła II (rysunek 8.10). Czynnikiem ten charakteryzował się wysokimi udziałami Ca^{2+} i Mg^{2+} , które w czynniku reprezentowały istotny odsetek ich całkowitej masy: 75% i 45% (rysunek 8.8). Zauważyć należy również udział Na^+ na poziomie 22%. Czynnikiem ten wyodrębnił te same zmienne, co czynnik ze stanowiska przy ul. Polanka, i na tej samej podstawie został przypisany do pyłu mineralnego. Wyższe stężenia czynnika obserwowano w okresie wiosenno-letnim (rysunek 8.9).

Ostatnim zidentyfikowanym czynnikiem był napływ związany z procesami spalania, który stanowił 17% udziału w masie pyłu $PM_{2,5}$ ze stanowiska przy ul. Jana Pawła II (rysunek 8.10). Czynnikiem ten charakteryzował się wysokimi udziałami NH_4^+ , NO_3^- i niższym udziałem SO_4^{2-} , które w czynniku reprezentowały istotny odsetek ich całkowitej masy: 70%, 47% i 22% (rysunek 8.8). Czynnikiem ten charakteryzował się zdecydowanie niższym udziałem w $PM_{2,5}$ niż analogiczny czynnik wyodrębniony dla stanowiska przy ul. Polanka. Komunikacyjny typ stanowiska, wskazując, że na tym obszarze, w porównaniu do obszaru tła miejskiego, występują liczniejsze źródła emisji pierwotnej, w związku z tym stężenia jonów SO_4^{2-} i NO_3^- włączone zostały w czynniki związane z procesami spalania (emisja z sektora komunalno-bytowego oraz spalanie paliw w komunikacji). Dla porównania, w Warszawie, czynnik o znaczących udziałach wyłącznie jonów SIA nie został wyodrębniony w ogóle. Miasto to, jest jednym z najbardziej zatłoczonych miast w Polsce i jednocześnie charakteryzuje się wysokim stopniem gazyfikacji. W związku z powyższym jony SIA włączone zostały w jeden obszerny czynnik związany z procesami spalania (Juda-Rezler i in. 2020).

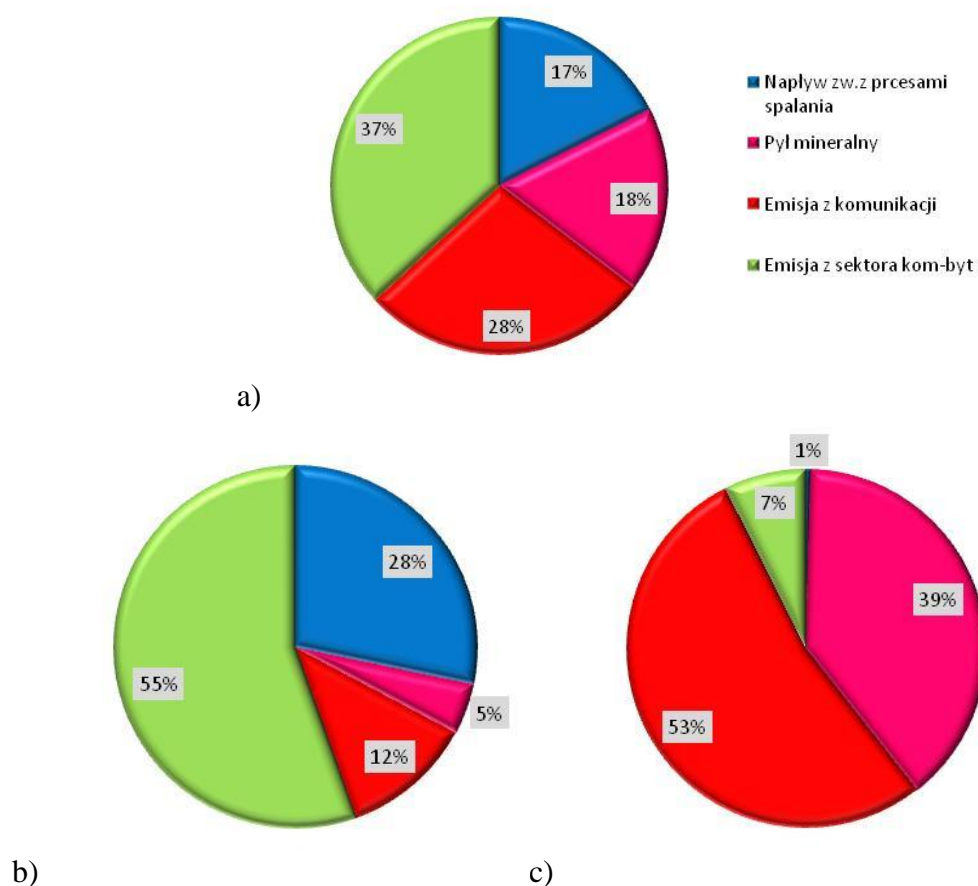


Rysunek 8.8. Profile zidentyfikowanych źródeł (=czynników) przedstawiające stężenie składników (słupki, lewa oś) oraz wyjaśnioną wariancję (czarne punkty, prawa oś) dla pyłu PM_{2,5} ze stanowiska przy ul. Jana Pawła II (słupki błędów wskazują niepewności uzyskane podczas analizy) (źródło: opracowanie własne na podstawie wyników uzyskanych z analizy PMF wykonanej programem EPA PMF5.0)



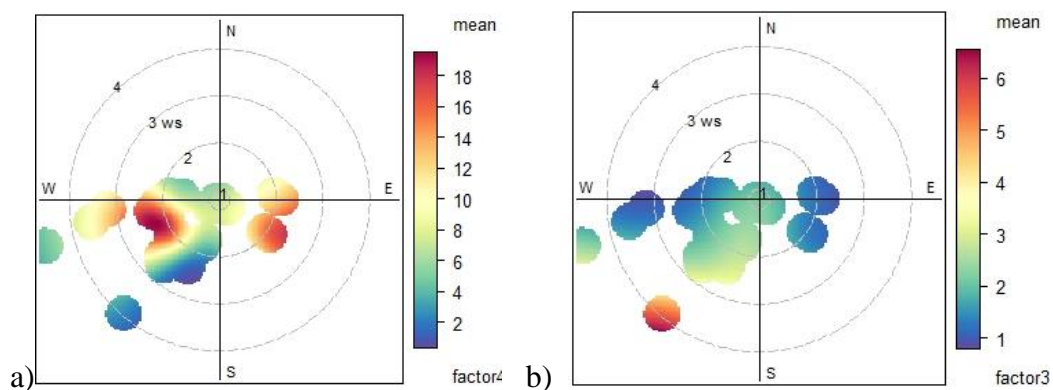
Rysunek 8.9. Przebieg stężeń zidentyfikowanych źródeł (= czynników) w PM_{2.5} przy ul. Jana Pawła II podczas dwóch sesji pomiarowych na tle temperatury powietrza (źródło; opracowanie własne na podstawie wyników uzyskanych z analizy PMF z wykorzystaniem programu EPA PMF5.0)

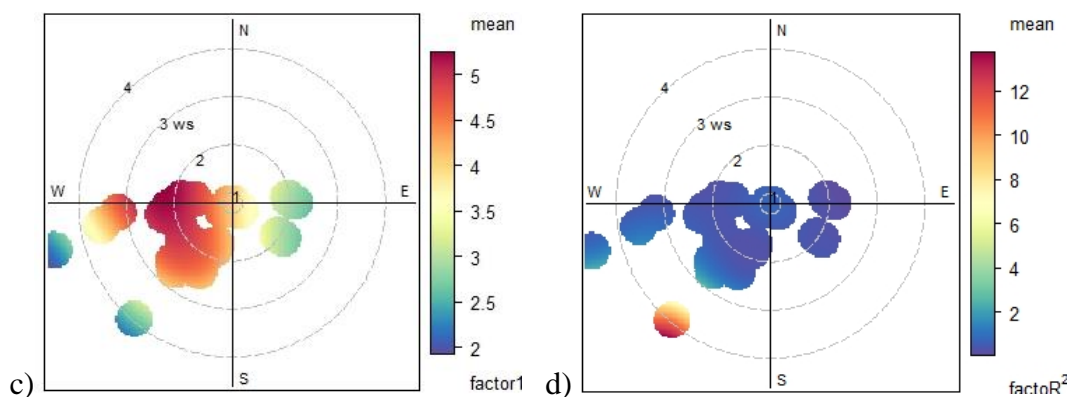
Podobnie jak w przypadku stanowiska przy ul. Polanka, na stanowisku przy ul. Jana Pawła II również wykazano dużą zmienność sezonową dla zidentyfikowanych czynników. Emisja z sektora komunalno-bytowego w sezonie grzewczym stanowiła 55% udziały w masie $PM_{2.5}$ podczas gdy w sezonie pozagrzewczym już tylko 7% (rysunek 8.10). Jeszcze większą zmienność zaobserwowano dla emisji pochodzącej z napływu, która w sezonie grzewczym wynosiła 28% udziału w masie $PM_{2.5}$ podczas gdy w sezonie letnim była praktycznie nieobecna (1%). Jednocześnie w sezonie pozagrzewczym nastąpił znaczący wzrost udziału czynników zidentyfikowanych jako emisja z komunikacji i pył mineralny, odpowiednia z 12% do 53% oraz z 5% do 39% udziału w masie pyłu $PM_{2.5}$. Dla stanowiska reprezentującego warunki emisji z komunikacji, wzrost stężeń czynników związanych z pyłem mineralnym i drogowym jest wyraźniej widoczny niż dla stanowiska tła miejskiego. W warunkach niskiej wilgotności względnej powietrza, ruch samochodowy powoduje wtórne unoszenie frakcji pyłu z powierzchni dróg, poza tym niska wilgotność sprzyja ścieraniu nawierzchni dróg.



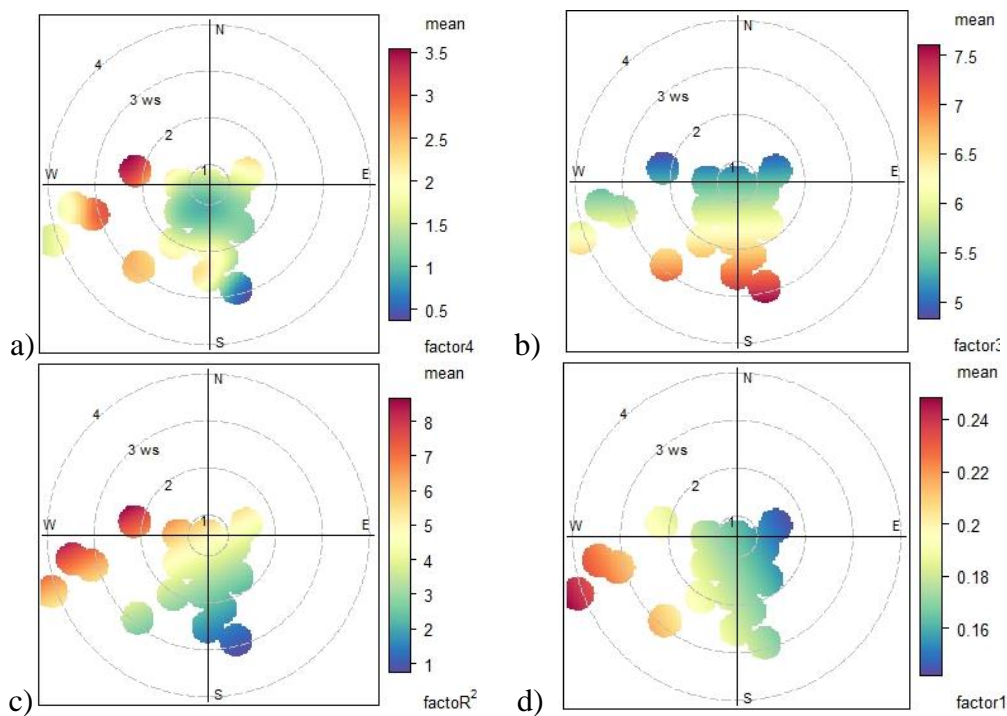
Rysunek 8.10. Udział zidentyfikowanych źródeł (=czynników) w $PM_{2.5}$ na stanowisku przy ul. Jana Pawła II podczas dwóch sesji pomiarowych (a), pierwszej sesji pomiarowej (b) oraz drugiej sesji pomiarowej (c) (źródło: opracowanie własne na podstawie wyników uzyskanych z analizy PMF wykonanej programem EPA PMF5.0)

Analiza wykonana za pomocą pakietu Openair dla zidentyfikowanych źródeł (= czynników) wskazała stężenia źródeł w zależności od kierunku wiatru (rysunek 8.11 i 8.12). Dla stanowiska przy ul. Jana Pawła II, podczas pierwszej kampanii pomiarowej, najwyższe stężenia źródła zidentyfikowanego jako emisja z sektora komunalno-bytowego, odnotowano na kierunku zachodnim oraz wschodnim. W kierunku zachodnim od stanowiska, po drugiej stronie Warty, znajduje się obszar starego miasta z gęstą zabudową charakterystyczną dla takich obszarów. W zabudowie dominują stare kamienice oraz wąskie uliczki. W latach 90-tych XX w, obszar starego miasta został zgazyfikowany, jednakże jako drugie źródło ogrzewania wykorzystywane są piece węglowe. Najprawdopodobniej duże natężenie źródeł na małej powierzchni oraz utrudnione warunki dyspersji zanieczyszczeń wpłynęły na otrzymany wynik. Źródło zidentyfikowane jako emisja z komunikacji drogowej charakteryzowało się niskimi stężeniami z maksimum na kierunku południowym, w tym kierunku, w odległości około 1 km od stanowiska pomiarowego, znajduje się rondo Rataje będące ważnym węzłem komunikacyjnym Poznania. Zauważyć można, że stężenia źródła są nieco wyższe wzdłuż ulicy Jana Pawła II łączącej rondo Śródka z rondem Rataje. Najwyższe stężenia źródła zidentyfikowanego jako pył mineralny związane są z bliskim otoczeniem stanowiska pomiarowego, którym wówczas był nieutwardzony parking należący do Politechniki Poznańskiej, udostępniany studentom studiów niestacjonarnych. Z kolei źródło zidentyfikowane jako napływ związany z procesami spalania, najwyższe stężenia wykazywało na kierunku południowo-zachodnim, wskazywało na napływ zanieczyszczeń z terenów podmiejskich.





Rysunek 8.11. Wykresy biegunowe wykonane dla zidentyfikowanych źródeł (= czynników) w kolejności: emisja z sektora komunalno-bytowego (a), emisja z komunikacji (b), pył mineralny (c), napływ związany z procesami spalania (d) dla pierwszej sesji pomiarowej (źródło: opracowanie własne z wykorzystaniem EPA PMF5.0 i Openair)



Rysunek 8.12. Wykresy biegunowe wykonane dla zidentyfikowanych źródeł (= czynników) w kolejności: emisja z sektora komunalno-bytowego (a), emisja z komunikacji drogowej (b), pył mineralny (c), napływ związany z procesami spalania (d) dla drugiej sesji pomiarowej (źródło: opracowanie własne z wykorzystaniem EPA PMF5.0 i Openair)

Podsumowując, przeprowadzona analiza PMF, wyodrębniła 4 czynniki zarówno dla stanowiska przy ul. Polanka jak i dla stanowiska przy ul. Polanka. Co istotne, w obu przypadkach, składowe poszczególnych czynników były analogiczne, jednakże udział czynników w masie $PM_{2.5}$ różnił się w zależności od stanowiska. Na obszarze tła miejskiego dominujący udział miały emisji z sektora komunalno-bytowego oraz napływ związany z procesami spalania podczas gdy na stanowisku komunikacyjnym wysokim udziałem

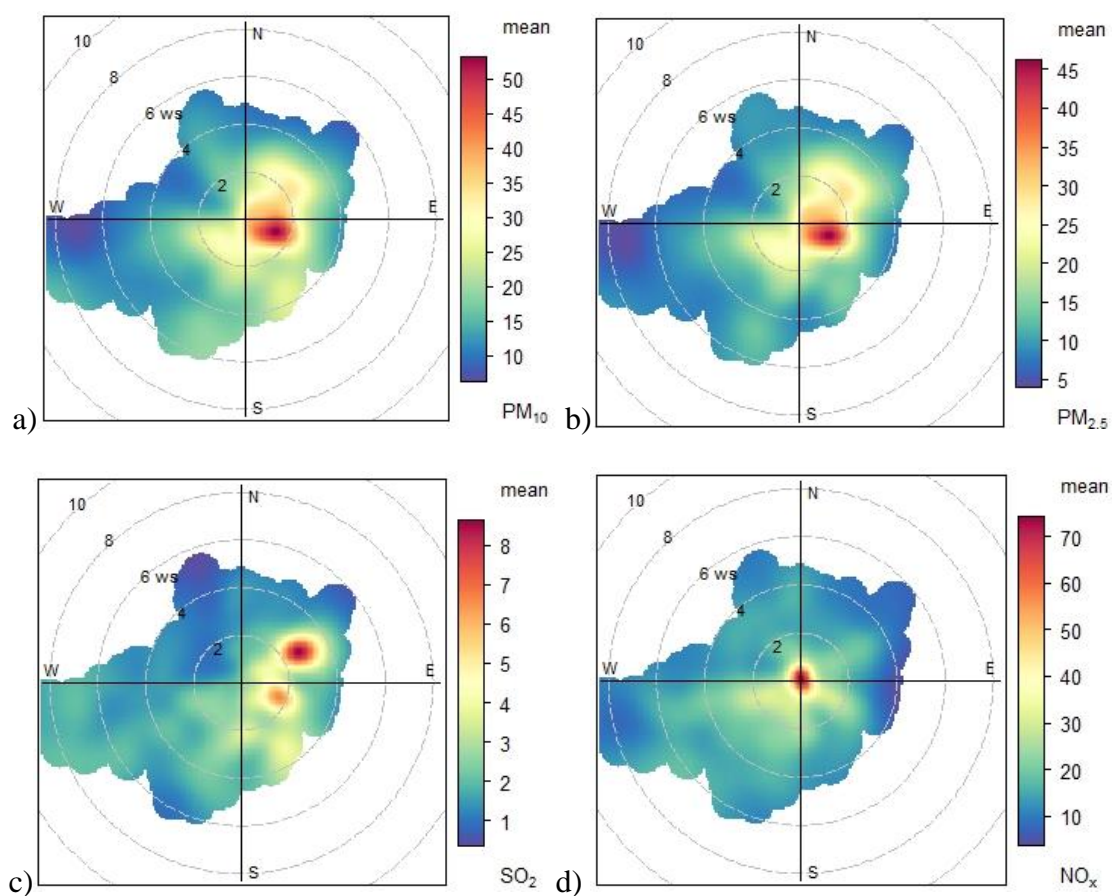
charakteryzowały się emisja z sektora komunalno-bytowego oraz emisja z komunikacji. Wykazano również, że udział poszczególnych czynników w $PM_{2,5}$ jest zmienny w czasie. Dla emisji z sektora komunalno-bytowego wykazano wysokie udziały podczas sezonu grzewczego, podczas gdy w sezonie poza grzewczym traciły one na wartości kosztem wzrostu stężeń czynników związanych z emisją z komunikacji i pyłem mineralnym.

Jak do tej pory, w Polsce, tylko dla trzech miast, identyfikowano źródła emisji pyłów za pomocą analizy PMF, była to Warszawa (Juda-Rezler i in. 2020), Wrocław (Szałata i in. 2017) oraz Kraków (Samek i in. 2016 i 2017). Juda-Rezler i in. wykazali podobne zależności do tych uzyskanych w niniejszej pracy, jednakże prowadzone przez nich badania identyfikowały bardziej szczegółowo skład pyłu drobnego oraz prowadzone były przez dłuższy okres czasu (1 rok) w związku z czym możliwe było zidentyfikowanie większej liczby źródeł pyłu na terenie miasta. Samek i in. (2017) jako główne źródła emisji w Krakowie zasugerowali emisje z komunikacji (spaliny + pył drogowy) podczas całego roku oraz emisje ze spalania paliw stałych w sezonie zimowym. Za markery spalania paliw stałych i biomasy uznano Cl i P. Z kolei Szałata i in. otrzymali dla Wrocławia, wyniki analogiczne do tych przedstawionych w niniejszej pracy. Najistotniej wpływającymi źródłami emisji w okresie typowo zimowym były paleniska domowe i energetyka zawodowa, natomiast począwszy od marca motoryzacja i pył drogowy. W przypadku wyników uzyskanych w niniejszej pracy, mówić można raczej o typach zidentyfikowanych źródeł emisji aniżeli o konkretnych źródłach. Jednakże przeprowadzona badania sugerują kierunki dalszych badań na tym obszarze. Należy mieć na uwadze, że obszar miasta ma swój specyficzny mikroklimat oraz specyficzne źródła, w związku z czym nie zawsze wyniki uzyskane na innym obszarze można przenieść na obszary o podobnej topografii terenu i podobnych profilach emisji.

8.4. Identyfikacja pochodzenia źródeł emisji w Poznaniu z wykorzystaniem funkcji PolarPlots pakietu Openair

Na ostatnim etapie analizy wykonano wykresy biegunowe dla jednogodzinnych stężeń pyłów PM_{10} i $PM_{2,5}$, NO_x i SO_2 w roku 2017. Dane uwzględnione w analizie pochodziły ze stacji pomiarowej przy ul. Polanka należącej do wojewódzkiej sieci monitoringu jakości powietrza. Dane dotyczące parametrów meteorologicznych (prędkość i kierunek wiatrów) pochodzą ze stacji meteorologicznej zainstalowanej jako wyposażenie stacji monitoringu jakości powietrza przy ul. Polanka. Analizę wykonano w celu potwierdzenia wyników

uzyskanych we wcześniej omówionych krokach, które wskazują na lokalne pochodzenie źródeł emisji pyłów w Poznaniu oraz wpływ zanieczyszczeń napływowych.



Rysunek 8.13. Wykresy biegunowe wykonane dla jednogodzinnych stężeń PM_{10} (a), $PM_{2,5}$ (b), SO_2 (c) i NO_x (d) dla stanowiska przy ul. Polanka w 2017 roku (źródło: opracowanie własne z wykorzystaniem danych PMS i pakietu Openair)

Na rysunku 8.13 przedstawiono stężenia PM_{10} (a), $PM_{2,5}$ (b), SO_2 (c) i NO_x (d) w zależności od kierunku i prędkości wiatru. Otrzymane wyniki wskazują, że źródła emisji na terenie Poznania mają charakter lokalny. Najwyższe stężenia pyłów związane są z niskimi prędkościami wiatru oraz kierunkiem południowo-wschodnim. Nieco niższe stężenia rejestrowane są na kierunku północno zachodnim, gdzie zlokalizowane są osiedla domów jednorodzinnych oraz ogrody działkowe. Ponadto wykreślone wykresy wskazują napływ pyłów z dominującego dla Poznania kierunku wiatru czyli z południowo-zachodniego, jednakże napływ ten jest mniej znaczący w stosunku do źródeł lokalnych. W przypadku stężeń dwutlenku siarki najwyższe wartości obserwuje się na kierunku północno-wschodnim, można przypuszczać, że źródłem, w związku z aktywnością którego w tej lokalizacji stężenia

są najwyższe, jest elektrociepłownia zasilająca w energię ciepłą większość aglomeracji poznańskiej. Poza tym nieco wyższe stężenia napływają z kierunków na których zlokalizowane są osiedla domów jednorodzinnych oraz ogrody działkowe. Z kolei w przypadku stężeń tlenków azotu jako główne źródło emisji należy rozpatrywać obszar całego miasta, który gromadzi na swoim obszarze liczne emitory tlenków azotu: począwszy od źródeł związanych z komunikacją, poprzez kotły gazowe służące ogrzewaniu gospodarstw domowych po zakłady przemysłowe. Wyraźnie widać również, pierścieniowy rozkład wyższych stężeń NO_x , głównych arterii komunikacyjnych prowadzących do Poznania.

Wykresy biegunowe przedstawiające stężenia zanieczyszczeń w zależności od kierunku i prędkości wiatru są dobrym narzędziem do identyfikacji głównych obszarów źródłowych emisji zanieczyszczeń, nie wskazują jednak na konkretne typy źródeł – o tym możemy wnioskować na podstawie dostępnych danych literaturowych. Jednakże, stają się niezwykle pomocne, w momencie interpretacji wyników uzyskanych podczas zaawansowanych analiz modelowania receptorowego.

Przedstawione wizualizacje można uznać za dobrą metodę mającą na celu szybką i niskokosztową identyfikację źródeł. W przypadku przeprowadzonych w ramach pracy doktorskiej badań i analiz stanowią potwierdzenie wyników uzyskanych ze szczegółowej analizy składu elementarnego pyłu.

9. Podsumowanie i wnioski końcowe

W pracy przeanalizowano podział frakcyjny, skład oraz główne źródła emisji pyłu w Polsce i na świecie. Omówiono również jego wpływ na zdrowie ludzi, ale także na środowisko i ekosystemy. Z przeanalizowanej literatury źródłowej wynika jasno, że pyły zawieszone są niejednorodną grupą zanieczyszczeń od frakcji submikronowej do grubej, która podlega ciągłym fizycznym i chemicznym przemianom w atmosferze. Jednocześnie, małe średnice aerodynamiczne ziaren pyłów i możliwość osiadania na nich innych zanieczyszczeń takich, jak pierwiastki śladowe czy WWA, czynią z nich jedną z najgroźniejszych dla zdrowia ludzkiego grupę zanieczyszczeń.

Polska jest jednym z krajów o największym zanieczyszczeniu powietrza w Europie. Praktycznie, na obszarze całego kraju przekraczane są normy określone dla PM_{10} i $PM_{2,5}$. Poznań nie stanowi tutaj wyjątku, gdyż od lat boryka się z problemem zapylenia powietrza. Zmienność stężeń zanieczyszczeń pyłowym w cyklu sezonowym jest zjawiskiem charakterystycznym dla obszaru Polski. Na tej podstawie, przyjmuje się, że za przekroczenie norm odpowiadają procesy spalania tzw. niska emisja z sektora komunalno-bytowego.

Przeprowadzone na obszarze Polski badania wskazują, że identyfikacja źródeł emisji pyłów na terenie kraju nie jest zadaniem prostym. Jako główny surowiec do produkcji energii nadal wykorzystywany jest węgiel a jego spalanie w ogromnych ilościach, powoduje trudności w interpretacji profili emisji. Ponadto wykorzystywanie węgla kamiennego i brunatnego jako podstawowy nośnik energii powodują, że źródła emisji pyłów w Polsce znacząco różnią się od innych krajów europejskich, nie jest więc możliwe przenoszenie wyników badań przeprowadzanych na innych obszarach na obszary Polski. Badania prowadzone w Polsce wskazują bowiem, że duża emisja zanieczyszczeń na obszarze południowej Polski wpływa na tło zanieczyszczeń całego kraju. Dodatkowo identyfikuje się różnice w składzie pyłów nawet na stanowiskach zlokalizowanych w bliskiej odległości od siebie.

W niniejszej rozprawie doktorskiej podjęto próbę identyfikacji źródeł emisji pyłów na terenie Poznania na podstawie ich składu elementarnego. Jako, że na obszarze miasta, do chwili obecnej nie ma stanowiska komunikacyjnego, które wskazywałoby na wpływ komunikacji na jakość powietrza w mieście, własne stanowisko pomiarowe zlokalizowano tak, aby uzyskać informacje na ten temat. W celu realizacji podjętego tematu przeprowadzono pomiar 3 frakcji pyłu (PM_{10} , $PM_{2,5}$ i PM_1) na 3 stanowiskach pomiarowych, z których dwa

reprezentowały typ stacji tła miejskiego a jedno typ stanowiska komunikacyjnego. W kolejnym kroku wykonano analizy chemiczne w celu określenia zawartości pierwiastków śladowych (As, Br, Cd, Cr, Mn, Mo, Ni, Pb, V, Zn, Al, Fe) we frakcji PM₁₀, jonów rozpuszczalnych w wodzie (Na⁺, NH⁴⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, F⁻, Cl⁻, NO³⁻, PO₄³⁻, SO₄²⁻) w pyłe PM_{2,5} (i PM₁₀ z drugiej kampanii pomiarowej) oraz OC i EC w PM_{2,5} i PM₁ (i PM₁₀ z drugiej kampanii pomiarowej). Pomiary przeprowadzono w dwóch kampaniach, odzwierciedlających warunki sezonu grzewczego (I kampania pomiarowa 25.10.-22.11.2016) oraz pozagrzewczego (II kampania pomiarowa (05.06-02.07.2017)).

Wyniki pomiarów stężeń pyłów podczas dwóch kampanii pomiarowych wykazały wyższe stężenia wszystkich frakcji pyłu w sezonie grzewczym, w stosunku do sezonu pozagrzewczego. Stężenie pyłu PM₁₀ na stanowisku przy ul. Szymanowskiego było wyższe o 55% natomiast na stanowisku przy ul. Jana Pawła II o 35%. Jednocześnie wyższe stężenie pyłu PM₁₀ podczas sezonu grzewczego stwierdzono na stanowisku przy ul. Szymanowskiego, które reprezentowało tło miejskie, było ono 22% wyższe w stosunku do stanowiska przy ul. Jana Pawła II. Podczas sezonu pozagrzewczego, wyższe stężenie (o 21%) stwierdzono na stanowisku komunikacyjnym przy ul. Jana Pawła II. Już tak wstępna analiza sugeruje, że na stężenia pyłów w dużym stopniu wpływa źródło jakim jest spalanie paliw podczas okresu grzewczego, wskazują na to zarówno wyższe stężenia PM₁₀ w sezonie grzewczym jak i wyższe wartości stężeń rejestrowane w tym okresie na stanowisku tła miejskiego. Jednocześnie zauważyć należy, że wyższe stężenia PM₁₀ na stanowisku komunikacyjnym w okresie pozagrzewczym, sugerują udział komunikacji w stężeniach pyłu grubego w okolicach arterii komunikacyjnych. W przypadku frakcji PM_{2,5} stężenia w sezonie grzewczym były wyższe w stosunku do sezonu pozagrzewczego o 50% na stanowisku przy ul. Jana Pawła II i 75% na stanowisku przy ul. Polanka. Jednocześnie wyższe stężenia podczas sezonu grzewczego i pozagrzewczego stwierdzono na stanowisku przy ul. Polanka (odpowiednio o 100% i 30%). Taki układ wskazuje na wysoki udział pyłu drobnego w emisji związanej ze spalaniem paliw w celach grzewczych, na stanowisku komunikacyjnym nie obserwowano bowiem tak znaczącego wzrostu stężeń w sezonie grzewczym. Z kolei w przypadku stężeń pyłu PM₁ wartości w sezonie grzewczym były o 33% wyższe w stosunku do sezonu pozagrzewczego. Średnie roczne stężenie PM₁₀ w Poznaniu w 2016 roku wynosiło 32 µg/m³ a w 2016 roku 30 µg/m³ tym samym znajdowało się poniżej normy określonej dla roku kalendarzowego i powyżej wytycznych określonych przez WHO. Jednocześnie dni z przekroczeniem wartości 50 µg/m³ w Poznaniu było 51 a w 2017 – 38, tym samym

przekroczona została norma określona dla doby. Średnie roczne stężenie $PM_{2,5}$ w Poznaniu w 2016 i 2017 roku znajdowało się nieznacznie poniżej normy określonej prawem polskim i jednocześnie powyżej wytycznych określonych przez WHO. Przeprowadzone analizy udowodniły pierwszą część sformułowanej w pracy tezy, która brzmi: ***Na terenie aglomeracji poznańskiej występują obszary narażone na wysokie stężenia zanieczyszczeń pyłowych w powietrzu. Na stan ten wpływ mają przede wszystkim: procesy spalania paliw stałych w przydomowych kotłowniach oraz transport samochodowy (osobowy)***” Pomiary stężeń wykazały wysokie stężenia wszystkich frakcji pyłów w sezonie grzewczym na wszystkich stanowiskach pomiarowych. Różnice w stężeniach pyłów między kampaniami pomiarowymi sugerują, że wpływ na ten stan ma źródło związane ze spalaniem paliw w celach grzewczych. Potwierdzają to również istotnie statystycznie (na poziomie ufności $p < 0.05$) ujemne korelacje pomiędzy prędkością wiatru i temperaturą a stężeniami pyłu PM stwierdzone dla okresu grzewczego. Jednocześnie różnice w stężeniach pyłów pomiędzy typami stanowisk w sezonie letnim sugerują zwiększenie udziału wpływu komunikacji na kształtowanie jakości powietrza w tym okresie.

Analiza udziału frakcji $PM_{2,5}$ w PM_{10} wykazała zróżnicowanie pomiędzy stanowiskami. Stanowisko przy ul. Jana Pawła II charakteryzowało się niższym udziałem frakcji drobnej niż stanowisko przy ul. Polanka zarówno podczas pierwszej jak i drugiej kampanii pomiarowej, różnymi typami źródeł emisji oddziałującymi w danym miejscu. Wysoki udział PM_{10} na stanowisku komunikacyjnym, najprawdopodobniej związany jest ze zjawiskiem wtórnego unoszenia pyłu z powierzchni dróg, który w sezonie zimowym pochodzi głównie z procesów solenia i piaskowania dróg natomiast w sezonie letnim ze ścierania powierzchni dróg i elementów pojazdów drogowych (klocków hamulcowych, opon). Nie mniej jednak, wysoki udział $PM_{2,5}$ w PM_{10} na obu stanowiskach w tych samych dniach w okresie letnim może świadczyć o napływie mas powietrza z terenów suchych, które niosą ze sobą pyły zawieszane, zwłaszcza z obszarów saharyjskich. Jednakże, w przypadku epizodów podwyższonych stężeń pyłu PM_{10} , które wystąpiły w dniach 12 i 22.06.2017, wykluczono udział emisji naturalnej związanej z napływem mas powietrza. W tym celu wykonano trajektorie wsteczne oraz przeanalizowano mapy z rozkładem mas aerozoli atmosferycznych. Wykonywana przez RWMS w Poznaniu roczna ocena jakości powietrza wskazuje, że zjawisko wtargnięć pyłu saharyjskiego nad obszar wielkopolski jest zjawiskiem rzadko spotykanym. Tym samym jest to kolejny dowód na to, że w sezonie pozagrzewczym, to emisja z komunikacji i pył mineralny kształtują jakość powietrza w Poznaniu.

Analiza zawartości pierwiastków śladowych w pyle PM₁₀ wykazała, że stężenia wszystkich pierwiastków, poza Al, były wyższe podczas pierwszej kampanii pomiarowej. W obu kampaniach pomiarowych i na obu stanowiskach najwyższymi stężeniami charakteryzowały się Zn, Fe i Al. W trakcie pierwszej kampanii pomiarowej stężenia Br i Mo na stanowisku przy ul. Jana Pawła II były na tyle niskie, że zastosowane metody analityczne nie pozwoliły na ich określenie. Podczas drugiej kampanii pomiarowej stężenia As, Br i Mo na obu stanowiskach pomiarowych znajdowały się poniżej granicy oznaczalności, ponadto na stanowisku przy ul. Jana Pawła II poniżej granicy oznaczalności znajdowały się również stężenia As, Br i V. Przeprowadzone analizy, wykazały przede wszystkim różnice w składzie pierwiastkowym pyłów z dwóch typów stanowisk. Wyższe stężenia pierwiastków identyfikowanych jako markery spalania paliw stwierdzone były przed wszystkim w sezonie grzewczym, jak również na stanowisku tła miejskiego (As, Cd, Cr, Pb). Z kolei ze stanowiskiem przy ul. Jana Pawła II związane były wyższe wartości pierwiastków uznawanych za markery spalania paliw w komunikacji i markery pyłu mineralnego (Fe, Al, Ni). Analiza współczynnika wzbogacenia wykazała, że źródeł emisji As, Cd, Cr, Mo, Zn, Ni, Pb i Br należy doszukiwać się w procesach spalania związanych z koniecznością ogrzewania mieszkań w sezonie grzewczym, z kolei Fe, V i Mn (w sezonie pozagrzewczym również Ni i Cr) przypisano emisji z komunikacji (wiązanej zarówno ze spalaniem paliw jak i ścieraniem powierzchni dróg i elementów pojazdów). Na uwagę zasługuje EF obliczony dla Cr, który dla sezonu jesiennego przyjmuje bardzo wysokie wartości (188 dla stanowiska przy ul. Jana Pawła II), podczas gdy dla sezonu letniego spada niemalże do 1 na stanowisku przy ul. Jana Pawła II i do 3 na stanowisku przy ul. Szymanowskiego. Zidentyfikowany został jako marker lokalnej emisji ze sektora komunalno-bytowego.

Analiza zawartości jonów rozpuszczalnych w wodzie w pyle również wykazała zmienność sezonową oraz stanowiskową. Średnie stężenia F⁻, PO₄³⁻, Na⁺, Mg²⁺ i Ca²⁺ podczas pierwszej kampanii pomiarowej były niższe niż podczas drugiej kampanii pomiarowej, na stanowisku przy ul. Polanka odpowiednio o 50%, 47%, 44%, 39% i 68%, natomiast na stanowisku przy ul. Jana Pawła II o 37%, 77%, 57%, 72% i 71%. Z kolei stężenia Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻, NH₄⁺ i K⁺ w PM_{2,5} podczas pierwszej kampanii pomiarowej były wyższe niż stężenia podczas drugiej kampanii pomiarowej odpowiednio o 83%, 89%, 52%, 97% i 81% (ul. Polanka) oraz 62%, 73%, 36%, 97% i 70% (ul. Jana Pawła II). Niższa zawartość jonów NO₃, SO₄²⁻, NH₄⁺ oraz K⁺ w sezonie pozagrzewczym w składzie PM_{2,5} może świadczyć o wpływie spalania paliw na skład pyłu natomiast jonów Cl⁻ na wpływ solenia i piaskowania w sezonie

zimowym–W sezonie zimowym w badanym aerozolu atmosferycznym, przeważały głównie aniony siarczanowe i azotowe tworzące nieorganiczne aerozole wtórne. W sezonie letnim mineralne składniki aerozolu (wapń, potas i magnez) miały wyraźny udział. W tym okresie aerozol prawdopodobnie ma charakterystykę alkaliczną, a emisja pyłów mineralnych (pył drogowy, gleba) może zdecydowanie przyczynić się do stężenia $PM_{2,5}$.

Najwyższe stężenia OC i EC podczas pierwszej kampanii pomiarowej obserwowano na stanowisku tła miejskiego, jednakże pył ze stanowiska komunikacyjnego charakteryzował się wyższym procentowym udziałem OC i EC w PM. Z kolei wyższe stężenia OC i EC w PM podczas okresu letniego występowały na stanowisku komunikacyjnym (z wyjątkiem OC i EC w $PM_{2,5}$ na stanowisku przy ul. Polanka) Zaobserwowano również wyższy procentowy udział OC i EC w PM na stanowisku komunikacyjnym. Średnie stężenia OC i EC w $PM_{2,5}$ i PM_1 wykazały wyraźną zmienność sezonową z wyższymi stężeniami podczas okresu grzewczego i niższymi podczas okresu pozagrzewczego. Ponadto w Poznaniu obserwuje się wysoki w porównaniu do innych polskich miasta udział OC w PM przy jednoczesnym niskim w stosunku do innych polskich miast udziałem EC w PM. Zdecydowaną większość materii węglowej zajmował OC, którego stężenia wyraźnie różniły się pomiędzy sezonami, niemniej jednak w sezonie poza grzewczym nadal pozostawały na wysokim poziomie. Powyższe wskazują, że materia biologiczna i wtórny aerozol organiczny (SOA) mogły być ważnymi źródłami OC w Poznaniu. Stosunek OC/EC obliczony dla stężeń 24godzinnych wykazał szeroki zakres wartości, jednocześnie wartości OC/EC były wysokie co wskazywało na wyraźną przewagę OC nad EC w składzie PM i jednoczesny wysoki udział SOA w materii węglowej.

Stosunek OC/EC przyjmował wyższe wartości w sezonie letnim, jednakże, wartość OC/EC na stanowisku komunikacyjnym podczas sezonu letniego, była wyższa niż na stanowisku tła miejskiego. Podczas sezonu grzewczego obserwowano odwrotną zależność, wyższe wartości OC/EC na stanowisku tła miejskiego. Oczekiwano, że udział EC w TC będzie wyższy dla stanowiska komunikacyjnego, jednakże zależność taka się nie pojawiła. Jako, że stanowisko komunikacyjne, nie było typowym stanowiskiem zlokalizowanym w kanionie ulicznym, lub też w pobliżu autostrady, trudno jest w tym przypadku rozróżnić źródła emisji węgla. W większości rejonów, gdzie komunikacja kształtuje stężenia pyłu i jego składników w miastach, bliskość drogi powoduje zmniejszenie stosunku OC/EC w porównaniu do wartości notowanych w punktach odległych od dróg. Emisja węgla z sektora komunalno-bytowego jest tak znaczącym źródłem, że identyfikacja pochodzenia węgla

jedynie na podstawie stosunku dwóch jego form, w warunkach polskich jest praktycznie nie możliwa.

Podczas pierwszej kampanii pomiarowej w Poznaniu na obu stanowiskach pomiarowych wyodrębniono 3 składowe główne, na podstawie których zidentyfikowano 3 typy źródeł emisji pyłów. Wśród nich największe znaczenie miała emisja z sektora komunalno-bytowego (PC1: Cl⁻, K⁺, OC i EC) do której zaliczono niskotemperaturowe procesy spalania węgla, biomasy i odpadów. Duży udział wyjaśnionej wariancji w sezonie grzewczym oraz wcześniejsze analizy przedstawione w poprzednich rozdziałach przemawiają za poprawną identyfikacją źródła. Około 20% wariancji wyjaśniała druga składowa (PC2: Na⁺, Mg²⁺ i Ca²⁺), którą powiązana z emisją komunikacyjną na podstawie wysokich wartości ładunków czynnikowych dla zmiennych identyfikowanych ze spalaniem paliw płynnych w silnikach samochodowych oraz z pyłem mineralnym pochodzącym z procesów solenia i piaskowania. Ostatnia składowa główna (PC3: NO₃⁻, SO₄²⁻ i NH₄⁺) powiązana została z jonami SIA i jednocześnie jako źródło wskazano napływ zanieczyszczeń. Przeprowadzoną identyfikację oparto o dane literaturowe pochodzące z badań światowych jak i polskich. Biorąc pod uwagę specyficzną gospodarkę energetyczną w Polsce, podczas dyskusji opierano się głównie o dane uzyskane dla innych obszarów w Polsce, jednakże i w tym wypadku dostrzeżono różnice w wyodrębnionych czynnikach. W przypadku stanowiska przy ul. Jana Pawła II widać wzrost znaczenia składowej PC3 kosztem składowej PC1. Na stanowisku tła miejskiego obserwowano wyższy udział emisji z sektora komunalno-bytowego co wydaje się zrozumiałe w tym przypadku. Z kolei wyższy udział PC3 na stanowisku komunikacyjnym świadczy o większej ilości źródeł emisji prekursorów SIA.

Dla pyłu z drugiej kampanii pomiarowej analiza PCA również pozwoliła na wyodrębnienie 3 składowych głównych na obu stanowiskach. Dla pyłu ze stanowiska przy ul. Jana Pawła II składowa PC1 wyodrębniła SO₄²⁺, NH₄⁺, OC (oraz w niższym stopniu NO₃⁻), zidentyfikowana została jako napływ związany z procesami spalania, pochodzący zarówno z terenów odległych, jak i lokalnych. Składowa PC2 wyodrębniła Ca²⁺, Mg²⁺ i Cl⁻, zidentyfikowana została jako pył mineralny, z kolei składowa PC3 wyodrębniła Na⁺, EC, K⁺ (o wysokich wartościach ładunków czynnikowych) oraz OC i NO₃⁻ (z niższymi wartościami ładunków czynnikowych). Zmienną PC3 zidentyfikowano jako emisję z komunikacji uwzględniającą przede wszystkim spalanie paliw w silnikach samochodowych, a to za sprawą wysokich wartości ładunków czynnikowych dla EC, Na⁺ i K⁺. Z kolei dla pyłu pochodzącego ze stanowiska przy ul. Polanka składowa PC1 wyodrębniła SO₄²⁻, NH₄⁺, K⁺ i OC,

zidentyfikowana została jako napływ zanieczyszczeń związanych z procesami spalania z terenów odległych. Składowa PC2 wyodrębniła Cl^- , NO_3^- i Na^+ i pozostawiona została jako źródło niezidentyfikowane. Ze względu na położenie geograficzne Poznania i panujące warunki meteorologiczne wykluczono napływ soli morskiej, a ze względu na porę roku w której prowadzono pomiary wykluczono również udział soli drogowej. Ciekawym wydaje się fakt, że stężenia Na^+ w przeciwieństwie do dwóch pozostałych składowych, wzrosły w sezonie letnim. Analizując zagospodarowanie przestrzenne zwrócono uwagę na obecność, po stronie dowietrznej Poznania, fabryki nawozów, która być może ma wpływ na tło zanieczyszczeń w mieście. Jednakże, na podstawie dostępnych danych, nie jest możliwe zidentyfikowanie konkretnego źródła. W kolejnych etapach prac można rozważyć rozszerzenie analizy składu elementarnego pyłu oraz zmianę lokalizacji stanowiska, które były by wskazówką do dalszej interpretacji wyników. Przeprowadzono analizy dostępnych danych literaturowych z innych obszarów Polski, warunków meteorologicznych oraz zagospodarowania przestrzennego nie pozwoliło na zidentyfikowanie konkretnego źródła. Składowa PC3 wyodrębniła Ca^{2+} i EC, zidentyfikowana została jako emisja z transportu drogowego (samochodowego).

Podsumowując, przeprowadzona analiza PCA, dla sezonu grzewczego wyodrębniła 3 czynniki, z których najwyższy procent wariacji wyjaśniała składowa zidentyfikowana jako spalanie paliw w sektorze komunalno-bytowym, dodatkowo wyjaśniała ona wyższy procent wariacji dla pyłu ze stanowiska tła miejskiego. Podczas sezonu letniego wyodrębnione składowe związane były przede wszystkim z komunikacją (spalanie paliw płynnych oraz ścieranie nawierzchni dróg i elementów pojazdów) oraz pyłem mineralnym z kolei zmienne charakterystyczne dla spalania paliw stałych nie zostały wyodrębnione we wspólnej składowej.

Ostatnim narzędziem bazującym na modelowaniu receptorowym wykorzystanym w mniejszym opracowaniu była analiza PMF, która wskazała źródła emisji pyłu wraz z ich udziałami w czasie okresów pomiarowych. Poza tym wskazała na udział masowy poszczególnych zmiennych w wyodrębnionych czynnikach. Dla stanowiska przy ul. Polanka uzyskano 4-czynnikowe rozwiązanie. Źródła jakie zostały zidentyfikowane to: emisja z sektora komunalno-bytowego (procesy związane z niskotemperaturowym spalaniem) (EC, OC, K^+ , Cl^- i SO_4^{2-}), wtórny aerozol nieorganiczny (SO_4^{2-} , NH_4^+ , NO_3^-) zidentyfikowany jako napływ związany z procesami spalania, pył mineralny (Ca^{2+} , Mg^{2+}) oraz emisja z komunikacji (Na^+ , Mg^{2+}). Czynniki zidentyfikowane jako emisja z sektora komunalno-bytowego stanowił

46% w masie pyłu $PM_{2,5}$, czynnik zidentyfikowany jako SIA – 30%, pył mineralny 13%, emisja z komunikacji 11%. Wykazano również znaczne zróżnicowanie czynników pomiędzy sezonami termicznymi. *Podczas sezonu grzewczego, znacznym udziałem charakteryzowały się czynniki zidentyfikowane jako emisja z sektora komunalno-bytowego (35%) oraz napływ związany z procesami spalania – tzw. aerozol stary (45%). W sezonie letnim na znaczeniu zyskały czynniki zidentyfikowane jako emisja z komunikacji (45%) i pył mineralny (42%).* Powyższe jasno wskazuje, że w sezonie grzewczym to emisja związana z procesami spalania paliw stałych jest czynnikiem kształtującym jakość powietrza na znacznym obszarze miasta, odpowiedzialna jest między innymi za występowanie przekroczeń norm. Nie mniej jednak skład pyłów determinowany jest przez aktywność różnych źródeł emisji na danym terenie. W sezonie letnim na znaczeniu zyskały czynniki zidentyfikowane jako emisja z komunikacji (45%) i pył mineralny (42%). Analiza stężeń zidentyfikowanych czynników w zależności od kierunku i prędkości wiatru właściwie potwierdziła prawidłową identyfikację źródeł, najwyższe stężenia poszczególnych czynników pokrywały się z obecnością odpowiednimi źródeł w terenie.

Stosując analizę PMF dla stanowiska przy ul. Polanka również otrzymano 4-czynnikowe rozwiązanie. Zidentyfikowane źródła to: emisja z sektora komunalno-bytowego (procesy związana z niskotemperaturowym spalaniem) (EC , OC , K^+ , Cl^-), emisja z komunikacji (związana z emisją spalin oraz nie związana z emisją spalin) (Na^+ i Mg^{2+}), pył mineralny (Ca^{2+} i Mg^{2+}) oraz wtórny aerozol nieorganiczny zidentyfikowany jako napływ związany z procesami spalania (NH_4^+ , NO_3^- , SO_4^{2-}). Czynniki zidentyfikowane jako emisja z sektora komunalno-bytowego stanowił 37%, emisja z komunikacji 28%, pył mineralny 18%, SIA – 17%. Podobnie jak w przypadku stanowiska przy ul. Polanka, wykazano zmienność w udziale źródeł w $PM_{2,5}$ pomiędzy sezonami termicznymi. Emisja z sektora komunalno-bytowego (55%) oraz emisja pochodząca z napływu (28%) miały dominujący udział w $PM_{2,5}$ w sezonie grzewczym podczas gdy w sezonie letnim nastąpił znaczący wzrost udziału czynników zidentyfikowanych jako emisja z komunikacji i pył mineralny (53% oraz 39% udziału w masie pyłu $PM_{2,5}$). Co istotne dla stanowiska reprezentującego warunki emisji z komunikacji, wzrost stężeń czynników związanych z pyłem mineralnym i drogowym jest wyraźniej widoczny niż dla stanowiska tła miejskiego. Analiza stężeń zidentyfikowanych czynników w zależności od kierunku i prędkości wiatru, podobnie jak w przypadku stanowiska przy ul. Polanka, potwierdziła prawidłową identyfikację źródeł, najwyższe stężenia poszczególnych czynników pokrywały się z obecnością odpowiednimi źródeł w terenie.

Przeprowadzone analizy wykazały różnice w udziałach poszczególnych czynników w $PM_{2,5}$ w zależności od typu stanowiska. Stanowisko tła miejskiego charakteryzowały się wyższym udziałem czynników powiązanych z emisją ze spalania paliw stałych i SIA podczas gdy stanowisko komunikacyjne wykazywało wyższe udziały czynników związanych z emisją z komunikacji. Spalanie paliw stałych podczas sezonu grzewczego rzeczywiście dominowało w udziale $PM_{2,5}$ na obu stanowiskach jednak arbitralne stwierdzenie, że to niska emisja z sektora komunalno-bytowego kształtuje jakość powietrza w Poznaniu wydają się nie do końca poprawne. Obszary, w pobliżu arterii komunikacyjnych, dodatkowo narażone są na emisje z komunikacji, której obecność stwierdza się podczas obu sezonów termicznych, tym samym w sezonie grzewczym staje się ona dodatkowym źródłem emisji na tym obszarze, podczas gdy emisja ze spalania paliw zasięgiem obejmuje właściwie cały obszar miasta. Dodatkowo należy rozważyć udział źródeł przemysłowych, które również wykorzystują paliwa stałe do produkcji energii, a wyodrębnienie ich na podstawie dostępnej analizy składu elementarnego pyłu nie jest możliwe. Należy przypuszczać, że zostały one po części włączone z czynnikami związane ze spalaniem paliw stałych (sektor kom-byt.) i płynnych (komunikacja).

Przeprowadzonymi metodami modelowania receptorowego wskazano główne źródła emisji pyłów w Poznaniu oraz wykazano ich udział w masie PM podczas całego okresu pomiarowego jak i podczas dwóch sezonów termicznych. **Wszystkie analizy (EF, PMF, PCA) pozwoliły na zidentyfikowanie 4 typów źródeł emisji pyłów na obszarze Poznania, a mianowicie: emisja związana z procesami spalania paliw w sektorze komunalno-bytowym, napływ związany z procesami spalania (SIA), komunikacja (związana z emisją spalin oraz ze ścieraniem powierzchni dróg i elementów pojazdów) oraz pył mineralny.** Tym samym udowodniona została druga część hipotezy sformułowanej w pracy doktorskiej: „*Na terenie aglomeracji poznańskiej występują obszary narażone na wysokie stężenia zanieczyszczeń pyłowych w powietrzu. Na stan ten wpływ mają przede wszystkim: procesy spalania paliw stałych w przydomowych kotłowniach oraz transport samochodowy (osobowy)*”. Co prawda przeprowadzone analizy wykazały, że za przekroczenie norm odpowiada spalanie paliw w przydomowych kotłowniach, ale również że na jakość powietrza wpływają wszystkie źródła emisji, które w przeciwieństwie do emisji z sektora komunalno-bytowego mogą mieć zasięg ograniczony do najbliższego otoczenia źródła.

Tezy szczegółowe: nr 1 „**Identyfikacja źródeł emisji zanieczyszczeń pyłowych oraz obszarów najbardziej narażonych na wysokie stężenia zanieczyszczeń pyłowych na terenie aglomeracji poznańskiej jest możliwe na podstawie składu elementarnego pyłów**

zawieszonych.” oraz nr 2 *„Istotny wpływ na jakość powietrza na terenie aglomeracji poznańskiej mają procesy spalania paliw stałych w przydomowych kotłowniach oraz transport samochodowy.”* również zostały udowodnione poprzez uzyskane wyniki analiz uzyskanych metodami modelowania receptorowego oraz częściowo już szczegółową analizą stężeń i przebiegu poszczególnych składowych pyłu. Analiza stężeń oznaczonych składowych, również w zależności od panujących warunków meteorologicznych, pozwoliła na wytypowanie potencjalnych źródeł emisji, które następnie zostały sprecyzowane metodami statystycznymi. Nie mniej jednak, brak danych dotyczących składu elementarnego, uniemożliwiłby precyzyjne wskazanie źródeł zwłaszcza dla poszczególnych obszarów miasta. Należy zwrócić uwagę, że w celu precyzyjniejszego wskazania konkretnych źródeł emisji pyłów na obszarze miasta należałoby poszerzyć analizę składu elementarnego o kolejne składniki. Przeprowadzone badania i analizy wskazują kierunki kolejnych eksperymentów.

Jako potwierdzenie tezy, iż *„Na stężenie zanieczyszczeń pyłowych w powietrzu na wybranych obszarach w sprzyjających warunkach meteorologicznych oraz m.in. w zależności od topografii oraz zagospodarowania przestrzennego terenu na stan jakości powietrza może mieć wpływ wtórna emisja pyłu”* można uznać – w dużym uproszczeniu – wyniki analiz, które wykazały wysoki udział pyłu mineralnego na stanowisku komunikacyjnym. Poza tym źródło zidentyfikowane jako emisja z komunikacji uwzględniało procesy ścierania powierzchni dróg i elementów pojazdów. Część wyodrębnionych składników, uznawana jest właśnie za markery wtórnego unoszenia pyłu. Biorąc pod uwagę, że udziały tych czynników były wyższe na stanowisku komunikacyjnym, należy wnioskować, że w pobliżu arterii komunikacyjnych, ruch samochodowy, przede wszystkim w warunkach niskiej wilgotności względnej powietrza, powoduje wtórne unoszenie cząsteczek pyłu, które głównie w sezonie letnim, wpływają na stężenia pyłów zawieszonych, zwłaszcza frakcji grubej. Potwierdza to również fakt, że na stanowisku komunikacyjnym, podczas sezonu letniego były wyższe w stosunku do stanowiska tła miejskiego, podczas gdy dla stężeń pyłu PM_{2,5} nie obserwowano wyraźnej zmienności pomiędzy stanowiskami.

Uzyskane w rozprawie wyniki i ich dyskusja pozwoliły na sformułowanie następujących wniosków końcowych:

1. Przeprowadzone pomiary stężeń trzech frakcji pyłu sugerują, że za wysokie stężenia wszystkich frakcji pyłów w sezonie grzewczym odpowiedzialne są procesy spalania w celach grzewczych, z kolei stężenia pyłu grubego w sezonie letnim kreowane są przez źródła związane z komunikacją (pył drogowy i mineralny);

2. Na stężenia pyłów w Poznaniu wpływ mają panujące warunki meteorologiczne. Temperatura powietrza oraz prędkość wiatru są ujemnie skorelowane ze stężeniami pyłów. Spadek temperatury powietrza w sezonie zimowym wpływa na aktywność indywidualnych źródeł emisji. Z kolei niska wilgotność względna powietrza podczas okresu letniego sprzyja procesom unoszenia części pyłowych z powierzchni dróg;
3. Emisja związana z procesami spalania w celach grzewczych jest istotnym źródłem emisji As, Cd, Cr, Mo, Zn, Ni, Pb i Br, podczas gdy emisja związana z komunikacją (zarówno spalanie paliw płynnych jak i procesy ścierania powierzchni dróg i elementów pojazdów) jest źródłem Fe, V i Mn. Al stwierdzany w pyłe PM10 na terenie Poznania ma pochodzenie krystalne;
4. Na obszarze miasta Poznania, Cr jest dobrym wskaźnikiem lokalnej emisji związanej z procesami spalania, świadczy o tym wysoka wartość EF dla sezonu grzewczego i niska wartość EF dla sezonu letniego oraz analiza przebiegu stężeń pierwiastka w zależności od kierunku wiatru;
5. Materia węglowa (TC) oraz wtórny aerozol organiczny (SIA) stanowią znaczną część masy PM_{2,5} z terenu Poznania, od 60% udziału w masie PM_{2,5} podczas sezonu letniego do 90% udziału w masie PM podczas sezonu grzewczego z czego jony SIA stanowią około 30% masy w sezonie grzewczym i około 20% masy w sezonie letnim.
6. Różnice w składzie jonowym pyłu PM_{2,5} w różnych okresach termicznych sugerują źródła emisji pyłów w Poznaniu. Dominacja NO₃⁻, SO₄²⁻ i NH₄⁺ w okresie grzewczym sugeruje udział procesów spalania w kształtowaniu jakości powietrza z kolei dominujący udział Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺ podczas okresu letniego wskazuje na udział pyłu mineralnego (w tym drogowego) w kształtowaniu jakości powietrza;
7. Materia biologiczna i wtórny aerozol organiczny (SOA) mogły być ważnymi źródłami OC w Poznaniu. Stosunek OC/EC obliczony dla stężeń 24godzinnych wykazał szeroki zakres wartości, jednocześnie wartości OC/EC były wysokie, co wskazywało na wyraźną przewagę OC nad EC w składzie PM i jednoczesny wysoki udział SOA w materii węglowej;
8. Przeprowadzone modelowanie receptorowe (z wykorzystaniem 3 metod) wskazało na jako cztery główne źródła emisji z Poznania: emisję z sektora komunalno-bytowego, napływ związany z procesami spalania, emisję z komunikacji (w tym spalanie paliw płynnych w silnikach samochodowych i ścieranie nawierzchni dróg i elementów pojazdów) oraz pył mineralny;

9. Aktywność zidentyfikowanych źródeł emisji zmienia się wraz z sezonami termicznymi. Podczas okresu grzewczego dominującym źródłem emisji w Poznaniu są procesy związane ze spalaniem paliw stałych w sektorze komunalno-bytowym oraz napływ związany z procesami spalania podczas gdy w sezonie letnim dominujący udział w emisji pyłów mają emisja z komunikacji oraz pył mineralny;
10. Udziały poszczególnych źródeł emisji z masie $PM_{2,5}$ są zmienne w zależności od stanowiska. Podczas sezonu grzewczego, to emisja z sektora komunalno-bytowego jest dominującym źródłem emisji na obu typach stanowisk, jednakże obszary wzdłuż arterii komunikacyjnych narażone są na obecność dodatkowego źródła jakim jest emisja z transportu drogowego (samochodowego). Jej udział z kolei charakteryzuje się zasięgiem lokalnym podczas gdy emisja z sektora komunalno-bytowego zasięgiem obejmuje obszar całego miasta.
11. Wysokie stężenia pyłów zawieszonych w Poznaniu są wynikiem emisji lokalnych.
12. Arbitralne stwierdzenie, że za kształtowanie jakości powietrza w Poznaniu odpowiedzialna jest niska emisja z sektora komunalno-bytowego nie jest do końca poprawne. O ile rzeczywiście można uznać, że za przekroczenie norm określonych dla pyłów, odpowiada emisja związana z procesami spalania w celach grzewczych, o tyle na skład pyłów zawieszonych, tym samym na jakość powietrza, wpływ ma wiele źródeł emisji, w tym emisja liniowa i punktowa.

Reasumując, badania przeprowadzone w zrealizowanym zakresie pracy na terenie miasta Poznania były wykonywane po raz pierwszy, to znaczy po raz pierwszy przeprowadzono pomiar stężeń frakcji pyłu drobnego PM_1 oraz $PM_{2,5}$ i PM_{10} na różnych typach stanowisk. Również pierwszy raz przeprowadzono analizę składu elementarnego pyłu. Równoczesna analiza z wykorzystaniem wielu metod badawczych i statystycznych pozwoliła na zidentyfikowanie głównych źródeł emisji pyłów na terenie miasta. Jednocześnie przeprowadzone w omówiony sposób badania i analizy stanowią udokumentowaną podstawę służącą określeniu konkretnych źródeł emisji pyłu na terenie Poznania. Powstałe opracowanie może zatem być istotne w tematyce identyfikacji źródeł emisji pyłu na badanym obszarze i być wykorzystane w systemie zarządzania jakością powietrza w Poznaniu.

LITERATURA

- Abdullah S., Ismail M., Ahmed A.N. (2018) Identification of air pollution potential sources through principal component analysis (PCA), *Journal of Civil Engineering and Technology*, 9(7):1435–1442.
- Adachi K. i Tainosho Y. (2004). Characterization of heavy metal particles embedded in tire dust. *Environment International*, 30: 1009–1017.
- Adeniran J.A., Yusuf R.O., Olajire A.A. (2017) Exposure to coarse and fine particulate matter at and around major intra-urban traffic intersections of Ilorin metropolis, Nigeria, *Atmospheric Environment*, 166: 383-392.
- Agay-Shay K., Friger M., Linn S. i in. (2013) Air pollution and congenital heart defects. *Environ Res* 124:28–34.
- Alastuey A., Querol X., Rodríguez S., Plana F., Lopez-Soler A., Ruiz C., Mantilla E. (2004) Monitoring of atmospheric particulate matter around sources of secondary inorganic aerosol. *Atmos. Environ.*, 38: 4979–4992.
- Alleman L.Y., Lamaison L., Perdrix E. i in. (2010) PM10 metal concentrations and source identification using positive matrix factorization and wind sectoring in a French industrial zone. *Atmos Res*, 96:612–625.
- Allen J.O., Mayo P.R., Hughes, L.S., Salmon L.G., Cass G.R. (2001) Emissions of sizesegregated aerosols from on-road vehicles in the Caldecott Tunnel. *Environmental Science & Technology*, 35(21): 4189-4197.
- Almeida S.M., Pio C.A., Freitas M.C., Reis M.A., Trancoso M.A. (2005). Source apportionment of fine and coarse particulate matter in a sub-urban area at the Western European Coast. *Atmospheric Environment*, 39: 3127-3138.
- Almeida S.M., Pio C.A., Freitas M.C., Reis M.A., Trancoso M.A. (2006) Approaching PM2.5 and PM2.5-10 source apportionment by mass balance analysis, principal component analysis and particle size distribution. *Science of the Total Environment*, 368: 663-674.
- Amato F., Alastuey A., Karanasiou A., Lucarelli F., Nava S., Calzolari G., Severi M., Becagli S., Vorne L.G., Colombi C., Alves C., Custódio D., Nunes T., Cerqueira M., Pio C., Eleftheriadis K., Diapouli E., Reche C., Minguillón M.C., Manousakas M.I., Maggos T., Vratolis S., Harrison R.M., Querol X., (2016). AIRUSE-LIFE+: a harmonized PM speciation and source apportionment in five southern European cities. *Atmos. Chem. Phys.* 16, 3289–3309.
- Amato F., Moreno T., Pandolfi M., Querol X., Alastuey A., Delgado A., Pedrero M., Cots N. (2010) Concentrations, sources and geochemistry of airborne particulate matter at a major European airport. *Journal of Environmental Monitoring*, 12, 854-862.
- Amato F., Pandolfi M., Escrig A., Querol X., Alastuey A., Pey J., Pérez N., i Hopke P. K. (2009) Quantifying road dust resuspension in urban environment by Multilinear Engine: a comparison with PMF2. *Atmospheric Environment*, 43: 2770–2780.
- Amato F., Pandolfi M., Moreno T., Furger M., Pey J., Alastuey A., Bukowiecki N., Prévôt A. S. H., Baltensperger U., i Querol X. (2011) Sources and variability of inhalable road dust particles in three European cities. *Atmospheric Environment*, 45(37): 6777–6787
- Amato, F, Pandolfi, M, Viana, M, Querol, X, Alastuey, A, Moreno, T. (2009b). Spatial and chemical patterns of PM10 in road dust deposited in urban environment. *Atmospheric Environment*, 43(9), 1650—1659.
- Amodio M., Andriani E., Cafagna I., Caselli M., i inni, 2010. A statistical investigation about sources of PM in South Italy. *Atmospheric Research*, 98 (2–4), 207–218.
- Ancelet T., Davy P.K., Trompeter W.J. (2014) Particulate matter sources and long-term trends in a small New Zealand city. *Atmos Pollut Res*, 6:1105–1112.
- Andreae M.O. i Merlet P. (2001) Emission of trace gases and aerosols from biomass burning. *Global biogeochemical cycles*, 15(4): 955—966.
- Andriani E., Caselli M., de Gennaro G., Giove A., Tortorella C. (2011) Synergistic use of several receptor models (CMB, APCS and PMF) to interpret air quality data. *Environmetrics*, 22 (6), 789–797.
- Aneja A. P., Pillai P. R., Isherwood A., Morgan P. i Aneja S. P. (2017) Particulate matter pollution in the coal-producing regions of the Appalachian Mountains: Integrated ground-based measurements and satellite analysis. *Journal of Air and Waste Management Association*, 67(4): 421-430.

- Aneja V.P., Schlesinger W.H., Erisman J.W. (2008) Farming pollution. *Nature Geoscience*, 1(7): 409—411.
- Antony Chen L.W., Doddridge B.G., Dickerson R.R., Chow J.C., Henry R.C. (2002) Origins of fine aerosol mass in the Baltimore-Washington corridor: Implications from observation, factor analysis, and ensemble air parcel back trajectories, *Atmospheric Environment*, 36 (28): 4541—4554.
- Artaxo P. i Hansson H.C. (1995) Size distribution of biogenic aerosol particles from the Amazon Basin, *Atmospheric Environment*, 29(3): 393—402.
- Atkinson R.W., Mills I.C., Walton H.A., Anderson H.R. (2015) Fine particle components and health – a systematic review and meta analysis of epidemiological time series studies of daily mortality and hospital admissions, *J Expo Sci Environ Epidemiol*, 25: 208-214.
- Aydin Y.M., Kara M., Dumanoglu Y. i in. (2014) Source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and polychlorinated biphenyls (PCBs) in ambient air of an industrial region in Turkey. *Atmos Environ*, 97:271–285.
- Badyda A., Gayer A., Czechowski P. O., Majewski G. i Dąbrowiecki P. (2016) Pulmonary function and incidence of selected respiratory diseases depending on the exposure to ambient PM10. *Int. J. Mol. Sci.* 17: 1954.
- Badyda A., Majewski G. (2006) Analysis of the variations of the traffic related air pollutants concentrations in the urban agglomeration against a background of the traffic volume changes and meteorological conditions , *Scientific Review Engineering and Environmental Sciences*, 33: 146-157.
- Bagley S.T., Gratz L.D., Johnson J.H., McDonald J.F. (1998) Effects of an oxidation catalytic converter and a biodiesel fuel on the chemical, mutagenic, and particle size characteristics of emissions from a diesel engine. *Environmental Science & Technology*, 32 (9): 1183—1191.
- Bahreini, R; Keywood, MD; Ng, NL; Varutbangkul, V; Gao, S; Flagan, RC; Seinfeld, JH; Worsnop, DR; Jimenez, JL. (2005). Measurements of secondary organic aerosol from oxidation of cycloalkenes, terpenes, and m-xylene using an Aerodyne aerosol mass spectrometer. *Environmental science & technology*, 39 (15), 5674—5688.
- Baldacci S, Maio S, Cerrai S, Sarno G, Baiz N, Simoni M, et al. (2015) HEALS Study. Allergy and asthma: Effects of the exposure to particulate matter and biological allergens. *Respir Med.*;109(9):1089–104.
- Banerjee T., Murari V., Kumar M., Raju M.P. (2015). Source apportionment of air borne particulates through receptor modeling: Indian scenario. *Atmos. Res.* 164–165, 167–187.
- Barbieri M. (2016) The importance of Enrichment Factor (EF) and Geoaccumulation Index (Igeo) to Evaluate the Soil Contamination. *Journal of Geology & Geophysics*. 5(1).
- Barnett D., Brown S., Murphy, J., Sexton D., i Webb M. (2006) Quantifying uncertainty in changes in extreme event frequency in response to doubled CO2 using a large ensemble of GCM simulations, *Clim. Dynam.*, 26, 489–511.
- Beckett K. Paul, Freer-Smith Peter, Taylor Gail, (2000), The capture of particulate pollution by trees at five contrasting UK urban sites, *Arboricultural Journal* 24(2-3)
- Begun B. A., Hopke P. K., i Zhao W. (2005) Source identification of fine particles in Washington, DC, by expanded factor analysis modeling. *Environmental Science and Technology*, 39, 1129–1137
- Belis C.A., Cancelinha J., Duane M., Forcina V., Pedroni V., Passarella R., Tanet G., Douglas K., Piazzalunga A., Bolzacchini E., Sangiorgi G., Perrone M.G., Ferrero L., Fermo P., Larsen B.R. (2011) Sources for PM air pollution in the Po Plain, Italy: I. Critical comparison of methods for estimating biomass burning contributions to benzo(a)pyrene. *Atmospheric Environment*, 45, 7266-7275.
- Belis C.A., Karagulian F., Larsen B.R., Hopke P.K. (2013) Critical review and meta analysis of ambient particulate matter source apportionment using receptor models in Europe, *Atmospheric Environment*, 69: 94-108.
- Bergstrom R. W., Pilewskie P., Russell P. B., Redemann J., Bond T. C., Quinn P. K., i Sierau, B. (2007) Spectral absorption properties of atmospheric aerosols, *Atmos. Chem. Phys.*, 7, 5937–5943.
- Bi X., Simoneit B.R.T., Wang Z.Z., Wang X., Sheng G., Fu J.. (2010) The major components of particles emitted during recycling of waste printed circuit boards in a typical e-waste workshop of South China. *Atmospheric Environment*, 44 (35), 4440-4445.

- Blanchard C.L., Tanenbaum S., Hidy G.M. (2012) Source contributions to atmospheric gases and particulate matter in the southeastern United States. *Environ Sci Technol*, 46:5479–5488.
- Błaszczak B., Juda-Rezler K., Rogula-Kozłowska W., Reizer M., Mathews B., Maciejewska K., Klejnowski K. (2017) Ionic Composition of Fine Particulate Matter from Urban and Regional Background Sites in Poland. *Environ. Eng. Sci.*, 34, 236–250.
- Błaszczak B., Rogula-Kozłowska W., Mathews B., Juda-Rezler K., Klejnowski K. i Rogula-Kopiec P. (2016) Chemical compositions of PM_{2.5} at two non-urban sites from the polluted region in Europe. *Aerosol Air Qual. Res.* 16: 2333–2348.
- Blifford I.H., Meeker G.O. (1967) A factor analysis model of large scale pollution. *Atmos Environ* 1:147–157.
- Block M.L., Calderón-Garcidueñas. (2009) Air pollution: mechanisms of neuroinflammation and CNS disease. *Trends in Neurosci*, 32: 506-516.
- Bockhorn H., Fetting F., Wenz H.W. (1983). Investigation of the formation of high molecular hydrocarbons and soot in premixed hydrocarbon–oxygen flames. *Phys Chem*, 87, 1067–73.
- Bocola W., Cirillo M.C. (1989) Air pollutant emissions by combustion processes in Italy, *Atmospheric Environment*, 23(1): 17-24.
- Boffetta P. i Silverman D.T. (2001) A meta-analysis of bladder cancer and diesel exhaust exposure. *Epidemiology*, 125—130.
- Bohlandt A., Schierl R., Diemer J., Koch C., Bolte G., Kirangolu M. (2012) High concentrations of cadmium, cerium and lanthanum in indoor air due to environmental tobacco smoke. *Sci Total Environ.* 414: 738-41.
- Bolling A.K., Pagels J., Yttri K.E., Barregard L., Sallsten G., Schwarze P.E., Boman C. (2009) Health effects of residential wood smoke particles: the importance of combustion conditions and physicochemical particle properties. *Particle and fibre toxicology*, 6(1), 29.
- Bond, TC; Streets, DG; Yarber, KF; Nelson, SM; Woo, JH; Klimont, Z. (2004). A technology-based global inventory of black and organic carbon emissions from combustion. *J. Geophys. Res.*, 109 (D14), D14203.
- Bougiatioti A., Kanakidou M., Mihalopoulos N. (2016) Air quality in European Cities, *Comprehensive Analytical Chemistry*, Vol. 73: 517-542.
- Brandt, C.J., and R.W. Rhoades. 1972. Effects of limestone dust accumulation on composition of a forest community. *Environmental Pollution* 3(1972):217-225.
- Bressi M., Sciare J., Ghersi V., Bonnaire N., Nicolas J.B., Petit J.-E., Moukhtar S., Rosso A., Mihalopoulos N., Féron A. (2013) A one-year comprehensive chemical characterisation of fine aerosol (PM_{2.5}) at urban, suburban and rural background sites in the region of Paris (France). *Atmos. Chem. Phys.*, 13, 7825–7844.
- Bruinen de Bruin Y., Koistinen K., Yli-Tuomi T., Kephelopoulos S., i Jantunen M. (2006) *A review of source apportionment techniques and marker substances available for identification of personal exposure, indoor and outdoor sources of chemicals* (54p.). JRC—European Commission.
- Brunekreef B., Forsberg B., (2005) Epidemiological evidence of effects of coarse airborne particles on health. *European Respiratory Journal*, 26 (2), 309-318.
- Bruno P., Caselli M., de Gennaro G., Ielpo P., Daresta B.E., Dambruoso P.R., Paolillo V., Placentino C.M., Trizio L., (2008) Application of receptor models to airborne particulate matter. *Microchemical Journal* 88, 121-129.
- Bunton, B., and Coauthors, 2007: Monitoring and modeling of emissions from concentrated animal feeding operations: Overview of methods. *Environ. Health Perspect.*, 115, 303–307.
- Cadle S.H., Mulawa P.A., Hunsanger E.C., Nelson K., Ragazzi R.A., Barrett R., Gallagher G.L., Lawson D.R., Knapp K.T., Snow R. (1999) Composition of light-duty motor vehicle exhaust particulate matter in the Denver, Colorado area, *Environmental science & technology*, 33 (14), 2328—2339.
- Caggiano R., Macchiato M., Trippetta S. (2010) Levels, chemical composition and sources of fine aerosol particles (PM₁) in an area of the Mediterranean basin. *Sci. Total Environ.*, 408, 884–895.
- Cakmak S., Dales R., Kauri L.M., Mahmud M., Van Ryswyk K., Vanos J., i in. (2014) Metal composition of fine particulate air pollution and acute changes in cardiorespiratory physiology. *Environ Pollut.*, 189:208-14.

- Calderón-Garcidueñas L., Mora-Tiscareño A., Ontiveros E., i in. (2008) Air pollution, cognitive deficits and brain abnormalities: A pilot study with children and dogs. *Brain and Cognit.*, 68: 117-127.
- Callén M.S., de la Cruz M.T., López J.M., Navarro M.V., Mastral A.M. (2009). Comparison of receptor models for source apportionment of the PM10 in Zaragoza (Spain). *Chemosphere* 76, 1120-1129.
- Callen M.S., Lopez J.M., Mastral A.M. (2012). Apportionment of the airborne PM10 in Spain. Episodes of potential negative impact for human health. *J Environ Monit* 14:1211.
- Callén M.S., López J.M., Mastral A.M., (2013) Influence of organic and inorganic markers in the source apportionment of airborne PM10 in Zaragoza (Spain) by two receptor models. *Environmental Science and Pollution Research*, 20(5), 3240–3251.
- Calvo A.I., Alves C., Castro A., Pont V., Vicente A.M., Fraile R. (2013) Research on aerosol sources and chemical composition: Past, current and emerging issues. *Atmos. Res.*, 120–121, 1–28.
- Cao G., Zhang X., Gong S., Zheng F. (2008) Investigation on emission factors of particulate matter and gaseous pollutants from crop residue burning. *Journal of Environmental Sciences*, 20 (1), 50–55.
- Carslaw, D. and Ropkins, K. (2012) Openair—An R Package for Air Quality Data Analysis. *Environmental Modelling & Software*, 27-28, 52-61.
- Cass G.R., Hughes L.A., Bhave P., Kleeman M.J., Allen J.O., Salmon L.G. (2000) The chemical composition of atmospheric ultrafine particles. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 358(1775), 2581.
- Cembrzyńska J., Krakowiak E., Brewczyński P.Z., (2012) Zanieczyszczenie powietrza pyłem zawieszonym PM₁₀ oraz PM_{2,5} w warunkach silnej antropopresji na przykładzie miasta Sosnowiec, *Medycyna Środowiskowa*, Vol. 15, No. 4, 31-38.
- Cesari D., De Benedetto G.E., Bonasoni P., Busetto M., Dinoi A., Merico E., Chirizzi D., Cristofanelli P., Donato A., Grasso F.M., Marinoni A., Pennetta A., Contini D. (2018). Seasonal variability of PM2.5 and PM10 composition and sources in an Urban background site in Southern Italy. *Sci. Total Environ.* 612, 202–213.
- Chaloulakou A., Kassomenos P., Grivas G., Spyrellis N. (2005) Particulate matter and black smoke concentration levels in central Athens, Greece. *Environ Int* 31:651–659.
- Chan C.-C., Nien C.-K., Hwang J.-S. (1996) Receptor modeling of VOCs, CO, NOx, and THC in Taipei. *Atmos Environ* 30:25–33.
- Chan Y.C., Cohen D.D., Hawas O. I in. (2008) Apportionment of sources of fine and coarse particles in four major Australian cities by positive matrix factorisation. *Atmos Environ* 42:374–389.
- Chan Y.C., Simpson R.W., McTainsh G.H., Volwes P.D. Cohen D.D. (1999) Bailey G.M. Source apportionment on PM2.5 and PM10 aerosols in aerosols on Brisbane (Australia) by receptor modelling. *Atmospheric Environment*, 33, 3251-3268.
- Chan Y.C., Vowles P.D., McTainsh G.H. i in. (2000) Characterisation and source identification of PM10 aerosol samples collected with a high volume cascade impactor in Brisbane (Australia). *Sci Total Environ* 262:5–19.
- Chaturvedi, R.K., Prasad, S., Rana, S., Obaidullah, S.M., Pandey, V., Singh, H., 2013. Effect of dust load on the leaf attributes of the tree species growing along the roadside. *Environ. Monit. Assess.* 185 (1), 383–391
- Cheng Y., Lee S., Gu Z. i in. (2015) PM2.5 and PM10–2.5 chemical composition and source apportionment near a Hong Kong roadway. *Particuology* 18:96–104.
- Chlebowska-Styś A., Kobus D., Zathay M., Sówka I. (2020) The impact of road transport on air quality in selected Polish cities, zaakceptowana do druku w *Ecological Chemistry and Engineering Society*.
- Chlebowska-Styś A., Sówka I., (2016b) Monitoring jakości powietrza na terenie województwa wielkopolskiego [w] Środowiskowe i zawodowe zagrożenia zdrowia – wiedza i praktyka pod red. Chmielewski J., Pawlas N., Szpringer M., Zakład Poligraficzno-Wydawniczy „Magraf” s.c., Kielce 2016.
- Chlebowska-Styś A., Sówka I., Pachurka Ł., (2016a) Analiza jakości powietrza w wybranych miastach polski, Człowiek a środowisko: wzajemne oddziaływanie = Man vs environment: interaction / red. nauk. Jarosław Chmielewski, Ilona Żeber-Dzikowska, Barbara Gworek. Warszawa: Instytut Ochrony Środowiska: Państwowy Instytut Badawczy, cop. 2016a, s. 103-120.

- Chlebowska-Styś A., Sówka I., (2015) Trendy zmian stężeń pyłów (PM₁₀ i PM_{2,5}) oraz benzo(a)pirenu na przykładzie wybranych miast Wielkopolski, Interdyscyplinarne zagadnienia w inżynierii i ochronie środowiska [Dokument elektroniczny] : praca zbiorowa. T. 6 / pod red. Andrzeja Kotowskiego, Katarzyny Piekarskiej i Bartosza Kaźmierczaka. Wrocław: Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, 2015. s. 40-53.
- Chlebowska-Styś A., Sówka I., Pachurka Ł. (2016) Analiza składu pyłu zawieszzonego PM₁₀ na stacji tła miejskiego w Pile. W: Interdyscyplinarne zagadnienia w inżynierii i ochronie środowiska [Dokument elektroniczny] : praca zbiorowa. T. 8 / pod red. Bartosza Kaźmierczaka, Andrzeja Kotowskiego i Katarzyny Piekarskiej. Wrocław : Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, s. 36-53.
- Choi J.-K., Ban S.-J., Kim Y.-P., Kim Y.H., Yi S.M., Zoh K.D. (2015) Molecular marker characterization and source appointment of particulate matter and its organic aerosols. *Chemosphere* 134:482–491.
- Chow J. C. (1995). Measurement methods to determine compliance with ambient air quality standards for suspended particles. *Journal of Air and Waste Management Association*, 45(5), 320–382.
- Chow J.C., Lowenthal D.H., Chen L.-W.A., Wang X., Watson, J.G. (2015) Mass reconstruction methods for PM_{2.5}: A review. *Air Qual. Atmos. Health*, 8, 243–263.
- Chow J.C., Watson J.G. (1998) Guideline on speciated particulate monitoring; Prepared for U.S. Environmental Protection Agency, Research Triangle Park, NC, by Desert Research Institute. Reno, NV
- Chueinta W., Hopke P. K., i Paatero P. (2000) Investigation of sources of atmospheric aerosol urban and suburban residential areas in Thailand by positive matrix factorization. *Atmospheric Environment*, 34, 3319–3329
- Chuersuwat N., Nimrat S., Lekphet S., Kerdkumrai T. (2008) Levels and major sources of PM_{2.5} and PM₁₀ in Bangkok Metropolitan Region. *Environ Int* 34:671–677.
- Colbeck I., Lazaridis M., (2010) Aerosols and environmental pollution. *Naturwissenschaften*, 97, 117– 131.
- Colville R.N., Warren R., Mindell J., Hutchinson E. (2001). The transport sector as a source of air pollution. *Atmospheric Environment*, 35 (9), 1537—1565.
- Cooper J.A. i in. (1984) The effective variance weighting for least squares calculations applied to the mass balance receptor model. *Atmos Environ*: 18: 1347–1355.
- Corbett J.J. i Koehler H.W. (2003) Updated emissions from ocean shipping. *J. Geophys. Res*, 108 (D20), 4650—64.
- Coronas M.V., Pereira T.S., Rocha J.A.V. i in (2009) Genetic biomonitoring of an urban population exposed to mutagenic air borne pollutants. *Environ Int* 35:1023–1029.
- Czarnecka M., Nidzgorska-Lencewicz J. (2008). Warunki meteorologiczne kształtujące jakość powietrza w styczniu i w lipcu 2006 roku w szczecinie, *Acta Agrophysica*, 2008, 12(1), 55-72.
- Czopek A. (2013) Analiza porównawcza efektywności metod redukcji zmiennych - analiza składowych głównych i analiza czynnikowa, *Studia Ekonomiczne*:132: 7-23
- Dadvand P., Ostro B., Figueras F. i in. (2014) Residential proximity to major roads and term low birth weight: the roles of air pollution, heat, noise, and road-adjacent trees. *Epidemiology* 25:518–525.
- Daher N., Saliba N., Shihadeh A. L., Jaafar M., Baalbaki R., Shafer M.M., Schauer J.J., Sioutas C., (2014) Oxidative potential and chemical speciation of size-resolved particulate matter (PM) at near-freeway and urban background sites in the greater Beirut area, *Sci Total Environ.*, 470-471: 417-426.
- Dal Maso M., Kulmala M., Riipinen I., Wagner R., Hussein T., Aalto PP., Lehtinen KEJ. (2005). Formation and growth of fresh atmospheric aerosols: eight years of aerosol size distribution data from SMEAR II, Hyytiälä, Finland, *Boreal environment research*, 10 (5), 323—336.
- Darlington R.B., Factor Analysis, Department of Psychology, Cornell University, 1997.
- Davis, W.T. (2000) Air pollution engineering manual, *Air & Waste Management Association*, Wiley International.
- De Longueville F., Hountondji Y.C., Henry S., Ozer P., (2010) What do we know about effects of desert dust on air quality and human health in West Africa compared to other regions? *The Science of Total Environment*, 409, 1–8.

Degórska A. (2016) Źródła emisji pyłu pierwotnego i Źródła emisji prekursorów pyłu wtórnego. [w] Pyły drobne w atmosferze. Kompendium wiedzy o zanieczyszczeniu powietrza pyłem zawieszonym w Polsce. pod red.: Juda-Rezler K. i Toczko B. Biblioteka Monitoringu Środowiska. Warszawa 2016.

Denman K. L., Brasseur G., Chidthaisong A., Ciais P., Cox P., Dickinson R. E., Haugustaine D., Heinze C., Holland E., Jacob D., Lohmann U., Ramachandran S., da Silva Dias P. L., Wofsy S. C., i Zhang X.: (2007) Couplings between changes in the climate system and biogeochemistry, in: *Climate change 2007: The Physical Science Basis*, edited by: Solomon, S., Qin, D., Manning, M., Chen, Z., Marquis, M., Averyt, K. B., Tignor, M., and Miller, H. L., 499–587.

Derwent R.G., Collins W.J, Jenkin M.E., Johnson C.E., Stevenson D.S. (2003). The global distribution of secondary particulate matter in a 3-D Lagrangian chemistry transport model. *Journal of atmospheric chemistry*, 44 (1), 57–95.

Deshmukh D.K., Deb M.K., Mkoma S.L. (2013) Size distribution and seasonal variation of size-segregated particulate matter in the ambient air of Raipur city, India. *Air Qual Atmos Heal* 6:259–276.

Deshmukh, D.K., Deb, M.K., Tsai, Y.I. and Mkoma, S.L. (2010). Atmospheric ionic species in PM_{2.5} and PM₁₀ aerosols in the ambient air of eastern central India. *J. Atmos. Chem.* 66: 81–100.

Diapouli E., Manousakas M., Vratolis S., Vasilatou V., Maggos T., Saraga D., Grigoratos T., Argyropoulos G., Voutsas D., Samara C. i in. (2017) Evolution of air pollution source contributions over one decade, derived by PM₁₀ and PM_{2.5} source apportionment in two metropolitan urban areas in Greece. *Atmos. Environ.*, 164, 416–430.

Dias da Silva L. I., de Souza Sarkis J. E., Zanon Zotin F. M., Castro Carneiro M., Neto A. A., dos Santos A. G., da Silva M. J., Baldini Cardoso M. I., i Monteiro C. (2008). Traffic and catalytic converter-related atmospheric contamination in the metropolitan region of the city of Rio de Janeiro, Brazil. *Chemosphere*, 71, 677–684.

Dockery D.W, Pope C.A., Xu X.P., Spengler J.D., Ware J.H., Fay M.E., Ferris B.G., Speizer F.E. (1993). An association between air-pollution and mortality in 6 United-States cities. *N Engl J Med* 329 (24): 1753-1759.

Dominici, F., R. D. Peng, M. L. Bell, L. Pham, A. McDermott, S. L. Zeger and J. Samet, M. (2006) Fine Particulate Air Pollution and Hospital Admission for Cardiovascular and Respiratory Diseases. *JAMA* 295(10): 1127-1134.

Dongarra G., Manno E., Varrica D. i in. (2010) Study on ambient concentrations of PM₁₀, PM_{10-2.5}, PM_{2.5} and gaseous pollutants. Trace elements and chemical speciation of atmospheric particulates. *Atmos Environ* 44:5244–5257.

Đorđević D., Vakmirović Z., Tošić I., Unkašević M. (2004) Contribution of dust transport and resuspension to particulate matter levels in the Mediterranean atmosphere. *Atmos. Environ.*, 38, 3637–3645.

Duff G.C. (2007) Integrating lifetime nutrition: From cow/calf to stocker to feedlot. *Veterinary Clinics of North America: Food Animal Practice*, 23 (2), 177–191.

Duvall R.M., Majestic B.J., Shafer M.M., Chuang P.Y., Simoneit B.R.T., Schauer J.J. (2008) The water-soluble fraction of carbon, sulfur, and crustal elements in Asian aerosols and Asian soils. *Atmos. Environ.*, 42, 5872–5884.

Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2008/50/WE z dnia 21 maja 2008 r. w sprawie jakości powietrza i czystszej powietrza dla Europy (Dz. Urz. UE L 152 z 11.06.2008)

Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady EU 2016/2284 z dnia 14 grudnia 2016 roku w sprawie redukcji krajowych emisji niektórych rodzajów zanieczyszczeń atmosferycznych, zmiany dyrektywy 2003/38/WE oraz uchylecia dyrektywy 2001/81/WE

EEA (2014) Air quality in Europe 2014 report. European Environment Agency EEA, Kopenhagen, 2014.

EEA (2016) Air quality in Europe — 2016 report, European Environment Agency EEA, Kopenhagen, 2016.

EEA (2018) Air Quality in Europe 2018 Report, European Environment Agency EEA, Luxembourg, 2018.

EEA (2019) Air quality in Europe – 2019 Report. European Environment Agency, Luxembourg 2019.

EEA (2013) Air quality in Europe – 2013 Report. European Environment Agency EEA, Kopenhagen, 2013.

- Efektywność energetyczna w Polsce, przegląd 2015. *Instytut Ekonomii Środowiska*, Kraków 2016.
- El Haddad I., Marchand N., Temime-Roussel B., Wortham H., Piot C., Besombes J.L., Baduel C., Voisin D., Armengaud A., Jaffrezo J.L. (2011). Insights into the secondary fraction of the organic aerosol in a Mediterranean Urban area: Marseille. *Atmospheric Chemistry and Physics* 11, 2059e2079.
- Eldering, A., & Cass, G. R. (1996). Source-oriented model for air pollutant effects on visibility. *Journal of Geophysical Research*, 101, (D14). doi: 10.1029/95JD02928.
- Elster J., Delmas R. J., Petit J.-R., i Ehakova K. (2007) Composition of microbial communities in aerosol, snow and ice samples from remote glaciated areas (Antarctica, Alps, Andes), *Biogeosciences Discuss.*, 4, 1779–1813.
- EMEP/CORINAIR. (1999). Joint EMEP/CORINAIR Atmospheric Emission Inventory Guidebook, Second Edition. Copenhagen: European Environment Agency.
- Engelbrecht J.P., Moosmüller H., Pincock S., Jayanty R.K.M., Lersch T., i Casuccio G. (2016). Technical note: Mineralogical, chemical, morphological, and optical. *Atmos. Chem. Phys.*, 16, 10809–10830.
- Engel-Cox J.A. i Weber S.A. (2007) Compilation and Assessment of Recent Positive Matrix Factorization and UNMIX Receptor Model Studies on Fine Particulate Matter Source Apportionment for the Eastern United States, *Journal of the Air & Waste Management Association*, 57:11, 1307-1316,
- Englert N., (2004) Fine particles and human health – a review of epidemiological studies, *Toxicol Lett*, 149-235.
- Escudero, M., Querol, X., Pey, J., Alastuey, A., Pérez, N., Ferreira, F. et al. (2007). A methodology for the quantification of the net African dust load in air quality monitoring networks. *Atmospheric Environment*, 41, 5516–5524.
- Etyemezian V., Kuhns H., Gillies J., Chow J., Hendrickson K., McGown M., Pitchford M. (2003) Vehicle-based road dust emission measurement (III):: effect of speed, traffic volume, location, and season on PM10 road dust emissions in the Treasure Valley, ID. *Atmospheric Environment*, 37 (32), 4583–4593.
- Falkowska A., Lewandowska A., (2009). Aerozole i gazy w atmosferze ziemskiej – zmiany globalne. *Wydawnictwo Uniwersytetu Gdańskiego*, Gdańsk.
- Farmer, A.M., 1993. The effects of dust on vegetation – a review. *Environmental Pollution* 79, 63–75.
- Fearnside P.M. (2000). Global warming and tropical land-use change: greenhouse gas emissions from biomass burning, decomposition and soils in forest conversion, shifting cultivation and secondary vegetation. *Climatic change*, 46(1), 115–158.
- Feng Q., Wu S., Du Y. i in. (2011) Variations of PM10 concentrations in Wuhan, China. *Environ Monit Assess* 176:259–271.
- Fenger J. (1999). Urban air quality. *Atmospheric Environment*, 33(29): 4877—4900.
- Ferenczi Z., Bozó L., (2016) Effect of the long-range transport on the air quality of Budapest, Conference Paper: 17 th International Conference on Harmonisation within Atmospheric Dispersion Modeling for Regulatory Purposes, At Budapest, Hungary.
- Fitzgerald, J.W. (1991) Marine aerosols: A review. *Atmos. Environ*, 25A, 533-545.
- Flanner M. G., Zender C. S., Hess P. G., Mahowald N. M., Painter T. H., Ramanathan V., i Rasch P. J.: (2009) Springtime warming and reduced snow cover from carbonaceous particles, *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 2481–2497..
- Forsberg B., Hansson H.C., Johansson C., Areskoug H., Persson K., Jarvholm B. (2005). Comparative health impact assessment of local and regional particulate air pollutants in Scandinavia. *Ambio*, 11—19.
- Forster P. E. A. (2007) IPCC Climate Change 2007, in: The Physical Science Basis, edited by: Solomon, S., 2007.
- Fortoul T.I., Rodriguez-Lara V., Gonzalez-Villalva A., Rojas-Lemus M., Colin-Barenque L., Bizarro-Nevaras P., García-Peláez I., Ustarroz-Cano M., López-Zepeda S., Cervantes-Yépez S., López-Valdez N., Meléndez-García N., Espinosa-Zurutuza M., Cano-Gutierrez G. i Cano-Rodríguez M.C. (2015). Health Effects of Metals in Particulate Matter. *Current Air Quality Issues*
- Fortoul TI SR, Monca S.G., Sanchez I.G., Lopez I.E., Espejel G., Calderon N.L. Saldivar L.. (1999) Ultrastructural findings in the murine nonciliated bronchiolar cells (NCBC) after subacute inhalation of lead acetate. *Acta Vet Brno*;68:51-5.

- Fowler D., Pilegaard K., Sutton M., Ambus P., Raivonen M., Duyzer J., Simpson D., Fagerli H., Fuzzi S., Schjoerring J., Granier C., Neffel A., Isaksen I., Laj P., Maione M., Monks P., Burkhardt J., Daemmgen U., Neiryck J., Personne E., Wichink-Kruit R., Butterbach-Bahl K., Flechard C., Tuovinen J., Coyle M., Gerosa G., Loubet B., Altimir N., Gruenhage L., Ammann C., Cieslik S., Paoletti E., Mikkelsen T., Ro-Poulsen H., Cellier P., Cape J., Horvath L., Loreto F., Niinemets U., Palmer P., Rinne J., Misztal P., Nemitz E., Nilsson D., Pryor S., Gallagher M., Vesala T., Skiba U., Brüeggemann N., Zechmeister-Boltenstern S., Williams J., O'Dowd C., Facchini M., de Leeuw G., Flossman A., Chaumerliac, N., i Erismann J.: Atmospheric composition change: Ecosystems-Atmosphere interactions, *Atmos. Environ.*, 43, 5193–5267.
- Fuels M. (2007). Air Pollution and Greenhouse Gas Emissions from Ocean-going Ships: Impacts, Mitigation Options and Opportunities for Managing Growth. International Council on Clean Transportation.
- Galindo N., Gil-Moltó J., Varea M., Chofre C., Tubero E. (2013) Seasonal and interannual trends in PM levels and associated inorganic ions in southeastern Spain. *Microchem. J.*, 110, 81–88.
- Galindo N., Varea M., Gil-Moltó J., Yubero E., Nicolás J. (2011) The Influence of Meteorology on Particulate Matter Concentrations at an Urban Mediterranean Location. *Water Air Soil Pollut.*, 215, 365–372.
- Galvão E.S., Reis N.C., Lima A.T. i in (2019) Use of inorganic and organic markers associated with their directionality for the apportionment of highly correlated sources of particulate matter. *Sci Total Environ* 651:1332–1343.
- Garg B. D., Cadle S. H., Mulawa P. A., Groblicki P. J. (2000) Brake wear particulate matter emissions. *Environmental Science & Technology*, 34, 4463–4469.
- Gaudry A., Moskura, M., Mariet C., Ayrault S., Denayer F., i Bernard N. (2008) Inorganic pollution in PM10 particles collected over three French sites under various influences: rural conditions, traffic and industry. *Water, Air, and Soil Pollution*, 193, 91–106.
- Geller M. D., Ntziachristos L., Mamakos A., Samaras Z., Schmitz D. A., Froines J. R., i Sioutas C. (2006) Physicochemical and redox characteristics of particulate matter (PM) emitted from gasoline and diesel passenger cars. *Atmospheric Environment*, 40, 6988–7004.
- Gerhard I., Monga B., Waldbrenner A., Runnebaum B. (1998) Heavy metals and fertility. *J Toxicol Environ Health A*;54(8):593-611.
- Gianini M. F. D., Gehrig R., Fischer A. (2012) Chemical composition of PM10 in Switzerland: an analysis for 2008/2009 and changes since 1998/1999. *Atmospheric Environment*, (54): 97–106.
- Gieré R., Querol X., (2010). Solid particulate matter in the atmosphere. *Elements*, 6, 215–222.
- Gioda, A., Ventura, L., Lima, I. i Luna, A. (2013). Influence of meteorological parameters on air quality. EGU General Assembly Conference Abstracts, 15, 3256.
- Gnauk T., Müller K., Brüggemann E. i in. (2011) A study to discriminate local, urban and regional source contributions to the particulate matter concentrations in the city of Dresden, Germany. *J Atmos Chem* 68:199–231. Gomes, L., Arfue, J.L., López, M.V., Sterk, G., Richard, D., Gracia, R., Sabre, M., Gaudichet, A., Frangi, J.P. (2003). Wind erosion in a semiarid agricultural area of Spain: the WELSONS project. *Catena*, 52, 235-256.
- Godłowska J., 2004. The particulate matter PM10 air pollution in Cracow. *Wiadomości IMGW*, 25, 79-90.
- Gomes L., Arrue J.L., Lopez M.V. i in. (2003) Wind erosion in a semiarid agricultural area of Spain: the WELSONS Project, *Catena*, 52(3-4): 235-256.
- Grantz DA, Garner JHB, Johnson DW. 2003. Ecological effects of particulate matter. *Environment International*, 29: 213-219,
- Gruszecka-Kosowska A., (2020) Deposited Particulate Matter Enrichment in Heavy Metals and Related Health Risk: A Case Study of Krakow, Poland, *Proceedings*, 44(1), 1
- Guerreiro, C. *Air Quality in Europe–2013 Report*; EEA Report No 9/2013; Publication Office of the European Union: Luxembourg, 2013; ISBN 978-92-9213-406-8.
- Gulia S., Shiva Nagendra S.M., Khare M., Khanna I. (2015) Urban air quality management-a review. *Atmos Pollut Res* 6:286–304.
- Gummeneni S., Bin Y.Y, Chavali M., Samadi S.Z. (2011) Source apportionment of particulate matter in the ambient air of Hyderabad city, India. *Atmos Res* 101:752–764.

- Guo H., Ding A.J., So K.L. i in. (2009) Receptor modeling of source apportionment of Hong Kong aerosols and the implication of urban and regional contribution. *Atmos Environ* 43:1159–1169.
- Guttikunda S.K. Lodoysamba S. Bulgansaikhan B., Dashdondog B. (2013) Particulate pollution in Ulaanbaatar, Mongolia. *Air Qual Atmos Heal* 6:589–601.
- Habib G., Venkataraman C., Bond T.C. Schauer J.J. (2008). Chemical, microphysical and optical properties of primary particles from the combustion of biomass fuels. *Environ. Sci. Technol.*, 42, 8829–8834.
- Habre R., Coull B. Koutrakis P. (2011) Impact of source collinearity in simulated PM_{2.5} data on the PMF receptor model solution. *Atmos Environ* 45:6938–6946.
- Hall D i Dickens C. (1999). Measurement of the Number and Size Distribution of Particles Emitted from a Gasoline Direct Injection Vehicle. *SAE Technical Paper* 1999-01-3530.
- Hallquist M., Wenger J. C., Baltensperger U., Rudich Y., Simpson D., Claeys, M., Dommen J., Donahue N. M., George C., Goldstein, A. H., Hamilton J. F., Herrmann H., Hoffmann T., Iinuma Y., Jang M., Jenkin M. E., Jimenez J. L., Kiendler-Scharr A., Maenhaut W., McFiggans G., Mentel Th. F., Monod A., Prévôt A. S. H., Seinfeld J. H., Surratt J. D., Szmigielski R., and Wildt J.: The formation, properties and impact of secondary organic aerosol: current and emerging issues, *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 5155–5236,
- Hamilton R. i Crabbe H. (2009). Environment, Pollution and Effects. The Effects of Air Pollution on Cultural Heritage, 1–27.
- Harrison R. M., Jones A., Gietl J., Yin J., i Green, D. (2012). Estimation of the contribution of brake dust, tire wear and resuspension to nonexhaust traffic particles derived from atmospheric measurements. *Environmental Science & Technology*, 46, 6523–6529.
- Harrison R.M., Smith D.J.T. and Luhana L. (1996) Source apportionment of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons collected from an urban location in Birmingham, U.K. *Environmental Science and Technology*; 30, 825-832.
- Harrison R.M., Tilling R., Callen Romero M.S., Harrad S., Jarvis K., (2003). A study of trace metals and polycyclic aromatic hydrocarbons in the roadside environment. *Atmospheric Environment* 37 (17), 2391-2402.
- Hays M.D., Fine P.M., Geron C.D., Kleeman M.J., Gullett B.K. (2005). Open burning of agricultural biomass: Physical and chemical properties of particle-phase emissions. *Atmospheric Environment*, 39 (36), 6747–6764.
- Henry R.C., 1997. History and fundamentals of multivariate air quality receptor models. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 37 (1), 37–42.
- Herndon S. C. i in. (2008) *Geophys. Res. Lett.* 35, L15804.
- Hicks BB. 1986. Differences in wet and dry particle deposition parameters between North America and Europe. In: *Aerosols: Research, Risk Assessment, and Control Strategies* (Lee SD, Schneider T, Grant LD, et al., eds). 973-982, Lewis Publishers, USA
- Hill T. i Lewicki P., *Statistics: Methods and Applications*, Statsoft, Inc, ISBN 1-884233-59-7, 2005.
- Hinds W.C., (1998). *Aerosol technology. Properties, behaviour, and measurement of airborne particles*. Second Edition. *John Wiley & Sons, Inc.*, New York.
- Hopke P.K. (2003) Recent developments in receptor modeling. *J Chemom* 17:255–265.
- Hopke P.K., Ito K., Mar T., Christensen W.F., Eatough D.J., Henry R.C. i in. (2006). PM source apportionment and health effects: 1. Intercomparison of source apportionment results. *Journal of Exposure Science and Environmental Epidemiology*, 16, 275–286.
- https://www.kobize.pl/uploads/materialy/materialy_do_pobrania/krajowa_inwentaryzacja_emisji/Bilans_emisji_za_2017.pdf
- <http://www.powietrze.gios.gov.pl>
- Hu J., H. Zhang S. Chen C. Wiedinmyer F. Vanderbergh Q. Ying i M. J. Kleeman (2014). "Predicting Primary PM_{2.5} and PM_{0.1} Trace Composition for Epidemiological Studies in California 495 " *Environmental Science and Technology* 48(9): 4971-4979.
- Hu X.M., Zhang Y., Jacobson M.Z., i Chan C.K. (2008). Coupling and evaluating gas/particle mass transfer treatments for aerosol simulation and forecast. *J.Geophys. Res.* 113: D11208.

Huang X., Olmez I., Aras N.K. and Gordon G.E. (1994) Emissions of trace elements from motor vehicles: potential marker elements and source composition profile. *Atmospheric Environment*; Vol. 28, pp 1385-1391.

Huang, X.-F., et al. (2010), Highly time-resolved chemical characterization of atmospheric submicron particles during 2008 Beijing Olympic Games using an Aerodyne high-resolution aerosol mass spectrometer, *Atmos. Chem. Phys.*, 10, 8933–8945

Huang, X.-F., J. Z. Yu, Z. Yuan, A. K. H. Lau, and P. K. K. Louie (2009), Source analysis of high particulate matter days in Hong Kong, *Atmos. Environ.*, 43, 1196–1203.

Hueglin C., Gehrig, R., Baltensperger U., Gysel M., Monn C., Vonmont H. (2005) Chemical characterization of PM_{2.5}, PM₁₀ and coarse particles at urban, near-city and rural sites in Switzerland. *Atmos. Environ.*, 39, 637–651.

Hys A., Dumańska J., Tworek K., (2018) Stężenie pyłów zawieszonych PM₁₀ w Polsce w 2015 roku – porównanie danych z serwisu CAMS programu Copernicus z danymi Głównego Inspektoratu Ochrony Środowiska, *Metrologia i Probiernictwo – Biuletyn Głównego Urzędu Miar*, 1(20)/

Ilaqua V., Hänninen O., Saarela K., Katsouyanni K., i inni, 2007. Source apportionment of population representative samples of PM_{2.5} in three European cities using structural equation modeling. *Science of the Total Environment*, 384 (1–3), 77–92

Institute of Environmental Engineering of the Polish Academy of Sciences; Institute of Ecology of Industrial Areas; Institute of Meteorology and Water Management PIB; Institute of Environmental Protection PIB. *Analysis of the State of Air Pollution with Dust PM₁₀ and PM_{2.5} Taking into Account the Chemical Composition of Dust and the Impact of Natural Sources—A Synthetic Report*; Inspection for Environmental Protection; Institute of Environmental Protection PIB: Zabrze, Poland, 2011.

Intergovernmental Panel on Climate Change. (2014). Clouds and Aerosols. In *Climate Change 2013 – The Physical Science Basis: Working Group I Contribution to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change* (pp. 571-658). Cambridge: Cambridge University Press.

International Institute for Applied System Analysis (2018). Annual Report 2018.

IPCC: Fifth Assessment Report: Climate Change 2013: The Physical Science Basis, Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change, edited by: Stocker, T. F., Qin, D., Plattner, G.-K., Tignor, M., Allen, S. K., Doschung, J., Nauels, A., Xia, Y., Bex, V., and Midgley, P. M., Cambridge University Press, doi:10.1017/CBO9781107415324.016, 2013

Iwanek J. i Kobus D. (2016). *Przemysł Chemiczny* 95.3, 406–411.

Iwanek J., Kobus D., Mitosek G., Parvi R., Jakość powietrza w Polsce w roku 2015 w świetle wyników pomiarów prowadzonych w ramach Państwowego Monitoringu Środowiska; Institute of Environmental Protection – National Research Institute, 2016.

Jacob, D.J. and Winner, D.A. (2009) Effect of Climate Change on Air Quality. *Atmospheric Environment*, 43, 51-63.

Jacobson M.Z., (2002). *Atmospheric pollution: History, science, and regulation*. Cambridge University Press, Cambridge.

Jalbert I, Golebiowski B. Environmental aeroallergens and allergic rhino-conjunctivitis. *Curr Opin Allergy Clin Immunol* 2015;15:476–481.

Jankowiak-Krysiak D., Chlebowska-Styś. A., Bartkowiak A., Milewski M., Roczna ocena jakości powietrza w Wielkopolsce. Raport wojewódzki za rok 2018. Główny Inspektorat Ochrony Środowiska, Departament Monitoringu Środowiska, Regionalny Wydział Monitoringu Środowiska, Poznań 2019.

Jankowiak-Krysiak D., Chlebowska-Styś. A., Rogawska M., Roczna ocena jakości powietrza w Wielkopolsce. Raport wojewódzki za rok 2019. Główny Inspektorat Ochrony Środowiska, Departament Monitoringu Środowiska, Regionalny Wydział Monitoringu Środowiska, Poznań 2020.

Jarup L. (2003). Hazards of heavy metal contamination. *British medical bulletin.*;68:167-82.

Jimenez J. L., Canagaratna M. R., Donahue N. M., Prevot A. S., H., Zhang Q., Kroll J. H., DeCarlo P. F., Allan J. D., Coe H., Ng N. L., Aiken A. C., Docherty K. S., Ulbrich I. M., Grieshop A. P., Robinson A. L., Duplissy J., Smith J. D., Wilson K. R., Lanz V. A., Hueglin C., Sun Y. L. Tian, J. Laaksonen A., Raatikainen T., Rautiainen J., Vaattovaara P., Ehn M., Kulmala M., Tomlinson J. M., Collins D. R., Cubison M. J., Dunlea E. J., Huffman J.

- A., Onasch T. B., Alfarra M. R., Williams P. I., Bower K., Kondo, Y., Schneider J., Drewnick F., Borrmann S., Weimer S., Demerjian K., Salcedo D., Cottrell L., Griffin R., Takami A., Miyoshi T., Hatakeyama S., Shimo A., Sun J. Y., Zhang Y. M., Dzepina K., Kimmel J. R., Sueper D., Jayne J. T., Herndon S. C., Trimborn A. M., Williams L. R., Wood E. C., Middlebrook A. M., Kolb C. E., Baltensperger U., Worsnop D. R., and Worsnop D. R.: Evolution of organic aerosols in the atmosphere., *Science*, 326, 1525–1529,
- Johnston F., Hanigan I., Henderson S. i in. (2011) Extreme air pollution events from bushfires and dust storms and their association with mortality in Sydney, Australia 1994–2007. *Environ Res* 111:811–816.
- Jones, A.M.; Harrison, R.M. (2005) Interpretation of particulate elemental and organic carbon concentrations at rural, urban and kerbside sites. *Atmos. Environ.*, 39, 7114–7126.
- Juda J., (1968). Pomiar zapylenia i technika odpylania. *Wydawnictwa Naukowo-Techniczne*, Warszawa.
- Juda-Rezler K., Reize M., Oudinet J.-P. (2011) Determination and analysis of PM₁₀ source apportionment during episodes of air pollution in Central Eastern European urban areas: The case of wintertime 2006, *Atmospheric Environment*; 45(36), pp. 6557-6566;
- Junge C.E. (1952). Die Konstitution des atmosphärischen Aerosols. *Ann Meteor*, 2: 1-55.
- Junninen H., Mønster J., Rey M., Cancelin J., Douglas K., Duane M., Forcina V., Müller A., Lagler F., Marelli L., Borowiak A., Niedzialek J., Paradiz B., Mira- Salama D., Jimenez J., Hansen U., Astorga C., Stanczyk K., Viana M., Querol X., Duvall R.M., Norris G.A., Tsakovski S., Wählin P., Horak J., Larsen B.R., (2009). Quantifying the impact of residential heating on the urban air quality in a typical European coal combustion region. *Environmental Science and Technology* 43, 7964-7970.
- Kaegi D., Addes V., Valia H., Grant M. (2000). Coal conversion processes, carbonization. *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, Wiley Online Library.
- Kaku K.C., Reid J.S., Reid E.A. i in. (2016) Investigation of the relative fine and coarse mode aerosol loadings and properties in the Southern Arabian Gulf region. *Atmos Res* 169:171–182.
- Kamalakkannan G., Gupta M., Kapoor J. (2005) Estimation of gaseous products and particulate matter emission from garden biomass combustion in a simulation fire test chamber. *Atmospheric Environment* 39(3): 536-573.
- Kamiński M., Pospolita W., Cholewiński M., Łagocka A. (2016) Emisja zanieczyszczeń z sektora transportu lotniczego i jej wpływ na zdrowie człowieka. *Kosmos*, 65(4): 487-493.
- Kanakidou M., Seinfeld J.H., Pandis S.N., Barnes I, i in., 2005. Organic aerosol and global climate modelling: a review. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 5, 1053–1123.
- Kang D., Kim J.E. (2014) Fine, ultrafine, and yellow dust: emerging health problems in Korea. *J Korean Med Sci*;29: 621-622.
- Kang J.-H., Keller J.J., Chen C.-S., Lin H.-C.. (2012) Asian dust storm events are associated with an acute increase in pneumonia hospitalization. *Ann Epidemiol*.;22: 257-263.
- Kapoor, C.S., Bamniya, B.R. and K. Kapoor (2013). Efficient control of air pollution through plants, a cost-effective alternative: studies on Dalbergia sissoo Roxb. *Environ. Monit. Assess.* 185(9), 7565-7580.
- Karar K., Gupta A.K. (2006) Seasonal variations and chemical characterization of ambient PM₁₀ at residential and industrial sites of an urban region of Kolkata (Calcutta), India. *Atmos Res* 81:36–53.
- Karna S, John K (2011) Source apportionment of fine particulate matter measured in an industrialized coastal urban area of South Texas. *Atmos Environ* 45:3769–3776.
- Karydis V.A., Tsimpidi A.P., Pozzer A., Astitha M., Lelieveld J. (2016) Effects of mineral dust on global atmospheric nitrate concentrations. *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 16, 1491–1509.
- Kassomenos, P., Vardoulakis, S., Chaloulakou, A., Grivas, G., Borge, R., Lumbreras, J., 2012. Levels, sources and seasonality of coarse particles (PM₁₀–PM_{2.5}) in three European capitals—implications for particulate pollution control. *Atmos. Environ.* 54, 337–347
- Kean Andrew J., Sawyer Robert F. i Harley Robert A. (2000) A Fuel-Based Assessment of Off-Road Diesel Engine Emissions, *Journal of the Air & Waste Management Association*, 50:11, 1929-1939
- Keene, WC, Sander, R, Pszenny, AAP, Vogt, R, Crutzen, PJ, Galloway, JN. (1998). Aerosol pH in the marine boundary layer A review and model evaluation. *Journal of aerosol science*, 29 (3), 339—356.

- Kees de Hoogh, Meng Wang, Martin Adam, Chiara Badaloni, Rob Beelen, Matthias Birk, Giulia Cesaroni, Marta Cirach, Christophe Declercq i in. (2013), *Environmental Science & Technology* 2013 47 (11), 5778-5786
- Keuken M., Zandveld P., van den Elshout S. i in. (2011) Air quality and health impact of PM10 and EC in the city of Rotterdam, the Netherlands in 1985–2008. *Atmos Environ* 45:5294–5301.
- Kfoury, A.; Ledoux, F.; Roche, C.; Delmaire, G.; Roussel, G.; Courcot, D. (2016) PM2.5 source spportionment in a French urban coastal site under steelworks emission influences using constrained non-negative matrix factorization receptor model. *J. Environ. Sci.*, 40, 114–128.
- Kheirbek, I., K. Wheeler, S. Walters, D. Kass and T. Matte (2013). PM2.5 and Ozone health impacts and sparities in New York City: sensitivity to spatial and temporal resolution. *Air Qual Atmos Health* 6: 473-486.
- Kim Eugene, Hopke Philip K., Larson Timothy V., Covert David S., (2004) Analysis of Ambient Particle Size Distributions Using Unmix and Positive Matrix Factorization, *Environ. Sci. Technol.*, 38, 1, 202-209
- Kim J.H., Choi Y.H. Bae S. i in. (2012) ENOS gene polymorphisms modify the association of PM10 with oxidative stress. *Toxicol Lett* 214:263–267.
- Kim Oanh N.T., Albina D.O., Ping L., Wang X. (2005). Emission of particulate matter and polycyclic aromatic hydrocarbons from select cookstove-fuel systems in Asia. *Biomass and Bioenergy*, 28(6), 579—590.
- Kittelson D.B., Arnold M., Watts W.F. (1999). Review of Diesel Particulate Matter Sampling Methods: Final Report. University of Minnesota, Department of Mechanical Engineering, Center for Diesel Research Minneapolis, MN.
- Klejnowski K. i in., (2011a) Analiza stanu zanieczyszczenia powietrza pyłem PM10 i PM2.5 z uwzględnieniem składu chemicznego pyłu oraz wpływu źródeł naturalnych – raport Końcowy. Inspekcja Ochrony Środowiska, Zabrze 2011a.
- Klejnowski K. i in., (2011b) Analiza stanu zanieczyszczenia powietrza pyłem PM10 i PM2.5 z uwzględnieniem składu chemicznego pyłu oraz wpływu źródeł naturalnych – raport syntetyczny. Inspekcja Ochrony Środowiska, Zabrze 2011b .
- Klejnowski K., i in., (2012). Raport końcowy z projekt MNiSW nr ID: 4210/B/T02/2009/37 pt: Dystrybucja wybranych form węgla organicznego (OC) i pierwiastkowego (EC) w powietrzu województwa śląskiego na obszarach charakteryzujących się zróżnicowaną strukturą emisji pyłu, Instytut Podstaw Inżynierii Środowiska PAN, Zabrze.
- Klimont, Z., S. J. Smith, et al. (2013). The last decade of global anthropogenic sulfur dioxide: 2000–2011 emissions. *Environmental Research Letters* 8(1): 014003.
- Koistinen K., Hänninen O., Jantunen M. (2002) Mobile 2 research programme. Liikenneperäisen Ilmansaastealtistuksen Arviointimenetelmien Kehittäminen Kaupunkisuunnittelun Tarpeisiin –Relex. Loppuraportti; M2T9913-2,.
- Kolpakova A.F., Sharipov R.N., Kolpakov F.A.. (2017) Air pollution by particulate matter as the risk factor for the cardiovascular diseases. *Gigiena i Sanitariia*.;96: 133-137.
- Kommalapati R.R. i Valsaraj K.T. (2009). Atmospheric Aerosols and Their Importance. Atmospheric aerosols: characterization, chemistry, modeling, and climate, 1005(1).
- Kondracki J., Geografia fizyczna Polski, PWN, Warszawa, 1967.
- Koniecznyński J., 2010, Właściwości pyłu respirabilnego emitowanego z wybranych instalacji, Instytut Podstaw Inżynierii Środowiska Polskiej Akademii Nauk, *Prace i Studia*, No. 79.
- Konwencja w sprawie transgranicznego zanieczyszczenia powietrza na dalekie odległości, sporządzona w Genewie dnia 13 listopada 1979 r. (Dz. U. z 1985 r. Nr 60, poz .311), nazwa angielska: The Convention on Long-range Transboundary Air Pollution (LRTAP).
- Kothai P., Saradhi I.V., Pandit G.G., Markwitz A., Puranik V.D., 2011. Chemical characterization and source identification of particulate matter at an urban site of Navi Mumbai, India. *Aerosol and Air Quality Research*, 11 (5), 560–569.
- Krajny E., Ośródk L. (2016) Wpływ warunków atmosferycznych na zanieczyszczenie powietrza pyłem [w] Pyły drobne w atmosferze. Kompendium wiedzy o zanieczyszczeniu powietrza pyłem zawieszonym w Polsce. pod red.: Juda-Rezler K. i Toczek B. Biblioteka Monitoringu Środowiska. Warszawa 2016.

Krajowy program ochrony powietrza do 2020 roku (z perspektywą do 2030). Ministerstwo Środowiska, Departament Ochrony Powietrza. Warszawa 2015.

Kreis R.D. (1978). Control of animal production odors: the state-of-the art. Volume 1, Environmental Protection Agency, Office of Research and Development, Robert S. Kerr Environmental Research Laboratory.

Kuhns H., Etyemezian V., Landwehr D., MacDougall C., Pitchford M., Green M. (2001). Testing Re-entrained Aerosol Kinetic Emissions from Roads: a new approach to infer silt loading on roadways. *Atmospheric Environment*, 35 (16), 2815—2825.

Kulshrestha A, Satsangi PG, Masih J, Taneja A (2009) Metal concentration of PM_{2.5} and PM₁₀ particles and seasonal variations in urban and rural environment of Agra, India. *Sci Total Environ* 407:6196–6204.

Kumar A.Vinod, Patil R.S, Nambi K.S.V, (2001) Source apportionment of suspended particulate matter at two traffic junctions in Mumbai, India, *Atmospheric Environment*, 35(25): 4245-4251

Kupiainen K., Tervahattu H., Raisanen M., Makela T., Aurela M., i Hillamo R. (2005). Size and composition of air borne particles from pavement wear, tires, and traction sanding. *Environmental Science & Technology*, 39, 699–706.

Landrigan P., Nordberg M., Lucchini R., Nordberg G., Grandjean P., Iregren A., i in. (2007) The Declaration of Brescia on prevention of the neurotoxicity of metals June 18, 2006. *American journal of industrial medicine.*;50(10):709-11.

Lanki T, De Hartog JJ, Heinrich J, Hoek G, Janssen NAH, Peters A, Stolzel M, Timonen KL, Vallius M, Vanninen E, Pekkanen J. (2006). Can we identify sources of fine particles responsible for exercise-induced ischemia on days with elevated air pollution? The ULTRA study. *Environmental health perspectives*, 114 (5), 655.

Lanz V. A. i in., (2007). *Atmos. Chem. Phys.* 7, 1503.

Larsen B.R., Junninen H., Monster J., Viana M., Tsakovski P., Duvall R.M., Norris G.A., Querol X., 2008. The Krakow Receptor Modelling Intercomparison exercise Rep.. *JRC Scientific and Technical Reports*, EUR 23621 EN 2008, Ispra.

Lau A., Yuan Z., Turner J., Yadav V., 2012. Study on integrated data analysis and characterization of particulate matter in Hong Kong: Final Report. Environmental Protection Department, Hong Kong 2012.

Ledoux F., Kfoury A., Delmaire G., Roussel G., Zein A.E., Courcot D. (2017) Contributions of local and regional anthropogenic sources of metals in PM_{2.5} at an urban site in northern France. *Chemosphere*, 181, 713–724.

Lee D.S., Garland J.A., i Fox A.A.. (1994) Atmospheric concentrations of trace elements in urban areas of the United Kingdom. *Atmospheric Environment*; 28, 2691-2713.

Lee K.K., Miller M.R., Shah A.S.V. (2018) Air pollution and stroke. *J Stroke.*;20: 2-11.

Lee S., Liu W., Wang Y. i in. (2008) Source apportionment of PM_{2.5}: comparing PMF and CMB results for four ambient monitoring sites in the southeastern United States. *Atmos Environ* 42:4126–4137.

Lei Y., Zhang Q., He K.B., Streets D.G. (2010). Primary aerosol emission trends for China, 1990—2005. *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*, 10.

Lelieveld J., Evans J. S., Fnais M., Giannadaki D., i Pozzer A.: (2015). The contribution of outdoor air pollution sources to premature mortality on a global scale: the example of air pollution in Europe, *Nature*, 525, 367–371.

Lenschow P., Abraham H.J., Kutzner K., Lutz M., i inni, 2001. Some ideas about the sources of PM₁₀. *Atmospheric Environment*, 35 (Supplement 1), 123–133.

Lewis C.W., Norris G.A., Conner T.L. i Henry R.C. (2003) Source Apportionment of Phoenix PM_{2.5} Aerosol with the Unmix Receptor Model, *Journal of the Air & Waste Management Association*, 53:3, 325-338,

Lewtas J. (2007). Air pollution combustion emissions: characterization of causative agents and mechanisms associated with cancer, reproductive, and cardiovascular effects. *Mutation Research/Reviews in Mutation Research*, 636 (1-3), 95—133.

Li N., C. Siotas, A. Cho, D. Schmitz, C. Misra, S. J., M. Y. Wang, T. Oberley, J. Froines i A. Nel (2003). Ultrafine particulate pollutants induce oxidative stress and mitochondrial damage. *Environ Health Persp.* 111(4): 455-460.

- Li P., Xin J., Wang Y. et al (2013) Time-series analysis of mortality effects from airborne particulate matter size fractions in Beijing. *Atmos Environ* 81:253–262.
- Li W., Wang C., Wang H. i in. (2014) Distribution of atmospheric particulate matter (PM) in rural field, rural village and Urban areas of northern China. *Environ Pollut* 185:134–140.
- Li Y., Chang M., Ding S., Wang S., Ni D., Hu H. (2017) Monitoring and source apportionment of trace elements in PM_{2.5}: implications for local air quality management. *J Environ Manag* 196:16–25.
- Lighty J.S., Veranth J.M., Sarofim A.F. (2000). Combustion aerosols: factors governing their size and composition and implications to human health. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 50 (9), 1565–1618.
- Lin M-T, Chew TK, Chun C-C, et al. Association of meteorological factors and air NO₂ and O₃ concentrations with acute exacerbation of elderly chronic obstructive pulmonary disease. *Sci Rep*. 2018;8: 10192.
- Lippmann M., Environmental toxicants: human exposure and their health effects, Third Edition, *John Wiley & Sons*, 2008.
- Lopez ML, Ceppi S, Palancar GG et al (2011) Elemental concentration and source identification of PM₁₀ and PM_{2.5} by SR-XRF in Córdoba City, Argentina. *Atmos Environ* 45:5450–5457.
- Lough, GC; Schauer, JJ; Park, JS; Shafer, MM; DeMinter, JT; Weinstein, JP. (2005). Emissions of metals associated with motor vehicle roadways. *Environmental science & technology*, 39 (3), 826–836.
- Lucas, REB; Wheeler, D; Hettige, H. (1990). Economic development, environmental regulation and the international migration of toxic industrial pollution. Symposium on International Trade and the Environment, Washington DC.
- Maenhaut W., Cornille P., Pacyna J.M. and Vitols V. Trace element composition and origin of the atmospheric aerosol in the Norwegian arctic. *Atmospheric Environment* 1989. Vol. 23, pp. 2551-2569.
- Magos L., Clarkson T.W.. (2006) Overview of the clinical toxicity of mercury. *Annals of clinical biochemistry*. 43(Pt 4):257-68.
- Majewski G., Kleniewska M. i Brandyk A. (2011). Seasonal variation of particulate matter mass concentration and content of metals. *Polish Journal of Environmental Studies*, 20(2), 417-427
- Majewski G., Przewoźniczuk W. (2006) Characteristics of the particulate matter PM₁₀ concentration field and an attempt to determine the sources of air pollution in the living district of Ursynów, (Ann. Warsaw Agricult. Univ. – SGGW, Land Reclam. 37.
- Majewski G., Przewoźniczuk W., Kleniewska M. i Rozbicka K. (2009). Analiza zmienności wybranych zanieczyszczeń powietrza w zależności od opadów atmosferycznych w rejonie Ursynowa. *Acta Agrophysica*, 167, 13(2), 419-434.
- Majewski G., Rogula-Kozłowska W., Rozbicka K., Rogula-Kopiec P., Mathews B., Brandyk A. (2018). Concentration, Chemical Composition and Origin of PM₁: Results from the First Long-term Measurement Campaign in Warsaw (Poland), *Aerosol and Air Quality Research*, 18: 636–654,
- Majewski G., Rogula-Kozłowska W. (2016). The elemental composition and origin of fine ambient particles in the largest Polish conurbation: first results from the short-term winter campaign. *Theoretical and Applied Climatology* 125:79–92
- Makra L., Borbely-Kiss I., Koltay E., Chen Y. (1999). PIXE analysis of atmospheric aerosol particles in North-western China. *Acta Climatologica, Universitatis Szegediensis*, Tom. 32-33, 77-100.
- Malek E., Davis T., Martin R.S., and Silva P.J., 2006. Meteorological and environmental aspects of one of the worst national air pollution episodes (January, 2004) in Logan, Cache Valley, Utah, USA. *Atm. Res.*, 79, 108-122.
- Mansha M, Ghauri B, Rahman S, Amman A (2012) Characterization and source apportionment of ambient air particulate matter (PM_{2.5}) in Karachi. *Sci Total Environ* 425:176–183.
- Marcazzan G.M., Vaccaro S., Valli G., Vecchi R., 2001. Characterisation of PM₁₀ and PM_{2.5} particulate matter in the ambient air of Milan (Italy). *Atmospheric Environment*, 35 (27), 4639–4650.

- Marelli L., 2007. Contribution of natural sources to air pollution levels in the EU - a technical basis for the development of guidance for the Member States. Raport EUR 22779 EN. European Commission, Joint Research Centre, Institute for Environment and Sustainability, Ispra.
- Maricq, M. M. (2007). Chemical characterization of particulate emission from diesel engines: a review. *Aerosol Science*, 38, 1079–1118.
- Mason L.H., Harp J.P., Han D.Y. (2014) Pb neurotoxicity: neuropsychological effects of lead toxicity. *BioMed research international.*, 2014:840547.
- Massolo L., Muller A., Tueros M, Rehwagen M., Franck U., Ronco A., Herbath O., Assessment of mutagenicity and toxicity of different-size fractions of air particulates from La Plata, Argentina and Leipzig, Germany, *Environ Toxicol*, 2002, 17: 219-231.
- Mauderly, J. L. and Chow, J. C.: Health Effects of Organic Aerosols, *Inhal. Toxicol.*, 20, 257–288,
- Meehl G. i Tebaldi C. (2004) More intense, more frequent, and longer lasting heat waves in the 21st century, *Science*, 305, 994–997.
- Megaritis, A. G., Fountoukis, C., Charalampidis, P. E., Pilinis, C., and Pandis, S. N.: Response of fine particulate matter concentrations to changes of emissions and temperature in Europe, *Atmos. Chem. Phys.*, 13, 3423–3443,
- Meng X, Ma Y, Chen R et al (2013) Size-fractionated particle number concentrations and daily mortality in a Chinese City. *Environ Health Perspect* 121:1174–1178.
- Miao, Y., Hu, X. M., Liu, S., Qian, T., Xue, M., Zheng, Y. and Wang, S. (2015). Seasonal variation of local atmospheric circulations and boundary layer structure in the Beijing-Tianjin-Hebei region and implications for air quality. *J. Adv. Model. Earth Syst.* 7: 1602–1626.
- Michel O, Kipps J, Duchateau J, et al. (1996) Severity of asthma is related to endotoxin in house dust. *Am J Resp. Crit Care Med.*;154: 1641-1646.
- Mijić Z., Stojić A., Perišić M., Rajšić S., i inni, (2010). Seasonal variability and source apportionment of metals in the atmospheric deposition in Belgrade. *Atmospheric Environment*, 44 (30), 3630–3637.
- Miller M.S., et al. A chemical element balance for the Pasadena aerosol. *J Colloid Interface Sci* 1972: 39: 165–176.
- Minguillo'n MC, Campos AA, Ca'rdenas B et al (2014) Mass concentration, composition and sources of fine and coarse particulate matter in Tijuana, Mexico, during Cal-Mex campaign. *Atmos Environ* 88:320–329.
- Minguillón, N.C.; Querol, X.; Baltensperger, U.; Prévôt, A.S.H. (2012) Fine and coarse PM composition and sources in rural and urban sites in Switzerland: Local or regional pollution? *Sci. Total Environ.*, 427–428, 191–202.
- Mirante, F.; Salvador, P.; Pio, C.; Alves, C.; Artiñano, B.; Caseiro, A.; Revuelta, M.A. (2014) Size fractionated aerosol composition at roadside and background environments in the Madrid urban atmosphere. *Atmos. Res.*, 138, 278–292.
- Monn Ch. (2001). Exposure assessment of air pollutants: a review on spatial heterogeneity and indoor/outdoor/personal exposure to suspended particulate matter, nitrogen dioxide and ozone. *Atmospheric Environment*, 35: 1-32.
- Moreno T, Querol X, Alastuey A, et al (2006) PM Skurce apportionment and trace metallic aerosol affinities Turing atmospheric pollution episodes: a case study from Puertollano, Spain. *J Environ Monit* 8:1060–1068.
- Moroni B, Cappelletti D, Marmottini F et al (2012) Integrated single particle-bulk chemical approach for the characterization of local and long range sources of particulate pollutants. *Atmos Environ* 50:267–277.
- Mossetti, S., Angius, S.P., Angelino, E., 2005. Assessing the impact of particulate matter sources in the Milan urban area. *International Journal of Environment and Pollution* 24, 247e259.
- Mouraa I.F., Cesarb R.H.S., Barretob A.A., Menezesa,b M.A.B.C. Evaluation of the factor of enrichment of atmospheric particulate matter in the Campus of UFMG, Belo Horizonte, *Brazilian Journal Of Radiation Sciences* 07-03A (2019) 01-07.
- Mueller-Anneling L.J., O'Neill M.E. Thorne P.S. (2006) Biomonitoring for assessment of organic dust-induced lung inflammation. *Eur Resp J.*;27: 1096-1102.

- Mukherjee A., Agrawal M. (2017). World air particulate matter: sources, distribution and health effects, *Environ Chem Lett*, 15:283–309
- Navarro S., Rohant. E., (2007). Trace elements and cancer risk: a review of the epidemiologic evidence. *Cancer Causes Control* 18, 7-27.
- Needleman H.L., Geiger S.K., Frank R. (1985) Lead and IQ scores: a reanalysis. *Science.*;227(4688):701-2, 4.
- Negral L., Moreno-Grau S., Moreno J., Querol X., i in. (2008). Natural and anthropogenic contributions to PM10 and PM2.5 in an urban area in the Western Mediterranean Coast. *Water, Air and Soil Pollution*, 192 (1–4), 227–238.
- Negral, L., Moreno-Grau, S., Moreno, J. *et al.* Natural and Anthropogenic Contributions to PM10 and PM2.5 in an Urban Area in the Western Mediterranean Coast. *Water Air Soil Pollut* 192, 227–238 (2008). <https://doi.org/10.1007/s11270-008-9650-y>
- Nelson P.F., (2007). Trace metal emissions in fine particles from coal combustion. *Energy & Fuels*, 21, 477–484.
- Ngwa H.A., Kanthasamy A., Jin H., Anantharam V. Kanthasamy A.G.. (2014) Vanadium exposure induces olfactory dysfunction in an animal model of metal neurotoxicity. *Neurotoxicology.*;43:73-81.
- Niedźwiedz T. and Ustrnul Z., 1989. Effect of synoptic situation on the occurrence of weather types that provoke concentration or dispersion of air pollutants in the Upper-Silesia Industrial District (in Polish). *Wiadomości IMGW*, 12, 31-38
- Norris G, Duvall R, Brown S, Bai S (2014) EPA positive matrix factorization (PMF) 5.0 fundamentals and user guide. Washington, DC. EPA/600/R-14/108 (NTIS PB2015-105147)
- Oberdorster, G., R. Gelein, J. Ferin and B. Weiss (1995). Association of Particulate Air Pollution and 525 ACute Mortality: Involvement of Ultrafine Particles. *Inhal. Toxicol.* 7: 111-124.
- Ohlstrom, MO; Lehtinen, KEJ; Moisio, M; Jokiniemi, JK. (2000). Fine-particle emissions of energy production in Finland. *Atmospheric environment*, 34 (22), 3701—3711.
- Ojanen, C., Pakkanen, T., Aurela, M., Mäkelä, T., Meriläinen, J., Hillamo, R., Aarnio, P., Koskentalo, T., Hämeikoski, K., Rantanen, L. and Lappi, M. 1998. (The size distribution of respirable particles, their composition and sources in the Metropolitan of Helsinki, Finland) Hengitettävien hiukkasten kokojakauma, koostumus ja lähteet pääkaupunkiseudulla. Pääkaupunkiseudun julkaisusarja C 1998:7. Helsinki.
- Olszowski, T. (2016). Changes in PM10 concentration due to large-scale rainfall. *Arabian J. Geosci.* 9: 160.
- Ostro, B., R. Broadwin, S. Green, W. Y. Feng and M. Lipsett (2006). Fine particulate air pollution and mortality in nine California counties: Results from CALFINE. *Environ Health Persp.* 114(1): 29-33.
- Paatero P, Tapper U (1994) Positive matrix factorization: a non-negative factor model with optimal utilization of error estimates of data values. *Environmetrics* 5:111–126.
- Paatero P., Hopke P.K. (2003). Discarding or downweighting high-noise variables in factor analytic models. *Anal. Chim. Acta* 490, 277–289.
- Paciorek M., Bemka A., Paciorek M, Bernaciak K., Muszyński M, Reizer M, Wojtylak M., Krajny E., Ośródką L., Opracowanie wytycznych do określania reprezentatywności stanowisk do pomiarów zanieczyszczeń powietrza oraz określenie reprezentatywności stanowisk pomiarowych funkcjonujących w ramach Państwowego Monitoringu Środowiska Etap II Zadanie 2 Reprezentatywności stanowisk manualnych i automatycznych do pomiarów pyłu PM10 i PM2,5 oraz zanieczyszczeń oznaczanych w pyłe PM10 – projekt opracowania, Biuro Studiów i Pomiarów Proekologicznych, „EKOMETRIA” Sp. z o.o., Warszawa 2016
- Padgett, PE, Meadows, D, Eubanks, E, Ryan, WE. (2008). Monitoring fugitive dust emissions from off-highway vehicles traveling on unpaved roads and trails using passive samplers. *Environmental Monitoring and Assessment*, 144(1-3), 93-103.
- Painter T., Barrett A., Landry C., Neff J., Cassidy M., Lawrence C., McBride K., i Farmer G.: Impact of disturbed desert soils on duration of mountain snow cover, *Geophys. Res. Lett.*, 34, L12502,
- Pancras Joseph Patrick, Landis Matthew S., Norris Gary A., Vedantham Ram, Dvonch J. Timothy, Source apportionment of ambient fine particulate matter in Dearborn, Michigan, using hourly resolved PM chemical composition data, *Science of The Total Environment* Volume 448, 15 March 2013, Pages 2-13

- Pandolfi M., Viana M., Minguillón M.C., Querol X., Alastuey A., Amato F., Celades I., Escrig A., Monfort E., (2008). Receptor models application to multi-year ambient PM10 measurements in an industrialized ceramic area: comparison of Skurce apportionment results. *Atmospheric Environment* 42, 9007-9017.
- Pant, P., & Harrison, R. M. (2013). Estimation of the contribution of road traffic emissions to particulate matter concentrations from field measurements: a review. *Atmospheric Environment*, 77(2013), 78–97.
- Passant N.R., Peirce M., Rudd H.J., Scott D.W., Marlowe I., Watterson J.D. (2002). UK Particulate and Heavy Metal Emissions from Industrial Processes, Vol. AEAT6270 Issue (2). A report produced for the Department for Environment, Food & Rural Affairs, the National Assembly for Wales, the Scottish Executive and the Department of the Environment in Northern Ireland.
- Pastuszka, J.S., Rogula-Kozłowska, W. and Zajusz-Zubek, E. (2010). Characterization of PM10 and PM2.5 and associated heavy metals at the crossroads and urban background site in Zabrze, Upper Silesia, Poland, during the smog episodes. *Environ. Monit. Assess.* 168: 613–627.
- Pathak RK, Wu WS, Wang T. (2009) Summertime PM2.5 ionic species in four major cities of China: nitrate formation in an ammonia-deficient atmosphere. *Atmos Chem Phys.*;9:1711– 1722.
- Pausata, F., Pozzoli, L., Van Dingenen, R., Vignati, E., Cavalli, F., and Dentener, F.: (2013) Impacts of changes in North Atlantic atmospheric circulation on particulate matter and human health in Europe, *Geophys. Res. Lett.*, 40, 4074–4080.
- Pekkanen, J., K. L. Timonen, J. Ruuskanen, A. Reponen and A. Mirme (1997). Effects of Ultra-Fine and fine Particles in Urban Air on Peak Expiratory Flow Among Children with Asthmatic Symptoms. *Environ. Res.* 74: 24-33.
- Pekney Natalie J., Davidson Cliff I., Robinson Allen, Zhou Liming, Hopke Philip, Delbert Eatough & Wolfgang F. Rogge (2006) Major Source Categories for PM_{2.5} in Pittsburgh using PMF and UNMIX, *Aerosol Science and Technology*, 40:10, 910-924,
- Perrone M.G., Larsen B.R., Ferrero L., Sangiorgi G., De Gennaro G., Udisti R., Zangrando, R., Gambaro A., Bolzacchini E., (2012) Sources of high PM2.5 concentrations in Milan, Northern Italy: molecular marker data and CMB modelling. *Science of the Total Environment* 414, 343e355.
- Pinault L.L., Weichenthal S. Crouse D.L., i in. (2017) Associations between fine particulate matter and mortality in the 2001 Canadian Census Health and Environment Cohort. *Environ Res.*;159: 406-415.
- Pio, C.A., Legrand, M., Oliveira, T., Alfonso, J., Santos, C., Caseiro, A., Fialho, P., Barata, F., Puxbaum, H., Sanchez-Ochoa, A., Kasper-Giebl, A., Gelencsér, A., Preunkert, S. and Schock, M. (2007). Climatology of aerosol composition (organic versus inorganic) AT nonurban sites on a west-east transect across Europe. *J. Geophys. Res.* 112: D23S02.
- Plaza, J., Artñano, B., Salvador, P., Gómez-Moreno, F.J., Pujadas, M. and Pio, C.A. (2011). Short-term secondary organic carbon estimations with a modified OC/EC primary ratio methods at suburban site in Madrid (Spain). *Atmos. Environ.* 45: 2496–2506.
- Poesen J.W.A. i Hooke J.M. (1997). Erosion, flooding and channel management in Mediterranean environments of southern Europe. *Progress in Physical Geography*, 21 (2), 157.
- Polissar A.V., Hopke P.K., Paatero P., Malm W.C., Sisler J.F. (1998). Atmospheric aerosol over Alaska – 2. Elemental composition and sources. *J. Geophys. Res.* 103, 19045–19057.
- Pope C. A., R. T. Burnett, M. J. Thun E. E., Calle D. , Krewski K. I G. D. Thursdton (2002). Lung Cancer, Cardiopulmonary Mortality and Long Term Exposer to Fine Particulate Air Pollution. *JAMA-J AM Med Assoc.* 287(8): 1132-1141.
- Pope C.A., Dockery D.W., (2006) Health effects of fine particulate air pollution: lines that connect, *J Air Waste Mang Assoc*, 56, 709-742.
- Pöschl U., (2005). Atmospheric aerosols: composition, transformation, climate and health effects. *Angewandte Chemie International Edition*, 44, 7520–7540.
- Prawo ochrony środowiska Dz.U. 2001nr 62 poz. 627 z późn. zm.
- Préndez M., Wachter J., Vega C., Flocchini R.G., Wakayabashi P., Morales J.R. (2009) PM2.5 aerosols collected in the Antarctic Peninsula with a solar powered sampler during austral summer periods. *Atmos. Environ.*, 43, 5575–5578.

- Pui, D. Y. H., Chen, S. C. & Zuo, Z. L. PM_{2.5} in China: Measurements, sources, visibility and health effects, and mitigation. *Particuology* 13, 1-26, doi:10.1016/j.partic.2013.11.001 (2014).
- Putaud J.P., Raes F., Van Dingenen R., Brüggemann E., Facchini M., i in. (2004). A European aerosol phenomenology--2: chemical characteristics of particulate matter at kerbside, urban, rural and background sites in Europe. *Atmospheric Environment*, 38(16), 2579—2595.
- Putaud J.P., Van Dingenen R., Alastuey A., Bauer H., Birmili W. Cyrus J., Flentje H., Fuzzi S., Gehrig R., Hansson H.C., et al. (2010) A European aerosol phenomenology--3: Physical and chemical characteristics of particulate matter from 60 rural, urban, and kerbside sites across Europe. *Atmos. Environ.*, 44, 1308–1320.
- Quass U, John AC, Kuhlbusch TAJ (2013) Source apportionment of airborne dust in Germany: methods and results. In: Viana M (ed) Urban air quality in Europe. Springer, Berlin, pp 195–218
- Querol X, Zhuang XG, Alastuey A et al (2006) Speciation and sources of atmospheric aerosols in a highly industrialised emerging mega-city in Central China. *J Environ Monit* 8:1049–1059.
- Raaschou-Nielsen O., Andersen Z.J., Beelen R. i in. (2013) Air pollution and lung cancer incidence in 17 European cohorts: prospective analyses from the European Study of Cohorts for Air Pollution Effects (ESCAPE). *Lancet Oncol* 14:813–822.
- Rahman S.A., Hamzah M.S., Wood A.K. i in. (2011) Sources apportionment of fine and coarse aerosol in Klang Valley, Kuala Lumpur using positive matrix factorization. *Atmos Pollut Res* 2:197–206.
- Ravindra K., Stranger M., Van Grieken R. (2008) Chemical characterization and multivariate analysis of atmospheric PM_{2.5} particles. *J. Atmos. Chem.*, 59, 199–218.
- Rawicki K., Czarnecka M., Nidzgorska-Lencewicz J. (2018) Regions of pollution with particulate matter in Poland, *E3S Web of Conferences* 28, 01025
- Razote E.B., Maghirang R.G., Predicala B.Z., Murphy J.P., Auvermann B.W. Harner III, JP, Hargrove, WL. (2006). Laboratory evaluation of the dust-emission potential of cattle feedlot surfaces. *Transactions of the ASABE*, 49 (4), 1117—1124.
- Reddy M.Shekar, Venkataraman C. (2002) Inventory of aerosol and sulphur dioxide emissions from India: I—Fossil fuel combustion, *Atmospheric Environment* 36(4) 677-697
- Reed W.R. i Organiscak J.A. (2007). Haul dust control: Fugitive dust characteristics from surface mine haul roads and methods of control. *Coal Age*: 34-37.
- Reizer M. (2013) Metodyka identyfikacji przyczyn występowania epizodów pyłowych w warunkach polskich. Rozprawa doktorska. Politechnika Warszawska. Wydział Inżynierii Środowiska. Warszawa 2013.
- Reizer M., Juda-Rezler K., (2016) Explaining the high PM₁₀ concentrations observed in Polish urban areas *Air Quality, Atmosphere & Health*, 9:517–531
- Roczna ocena jakości powietrza w Wielkopolsce za rok 2014. Wojewódzki Inspektorat Ochrony Środowiska w Poznaniu, Poznań 2015.
- Roczna ocena jakości powietrza w Wielkopolsce za rok 2010, Wojewódzki Inspektorat Ochrony Środowiska w Poznaniu, Poznań 2011.
- Roczna ocena jakości powietrza w Wielkopolsce za rok 2011. Wojewódzki Inspektorat Ochrony Środowiska w Poznaniu, Poznań 2012.
- Roczna ocena jakości powietrza w Wielkopolsce za rok 2012. Wojewódzki Inspektorat Ochrony Środowiska w Poznaniu, Poznań 2013.
- Roczna ocena jakości powietrza w Wielkopolsce za rok 2013. Wojewódzki Inspektorat Ochrony Środowiska w Poznaniu, Poznań 2014.
- Roczna ocena jakości powietrza w Wielkopolsce za rok 2015. Wojewódzki Inspektorat Ochrony Środowiska w Poznaniu, Poznań 2016.
- Roczna ocena jakości powietrza w Wielkopolsce za rok 2016. Wojewódzki Inspektorat Ochrony Środowiska w Poznaniu, Poznań 2017.
- Roczna ocena jakości powietrza w Wielkopolsce za rok 2017. Wojewódzki Inspektorat Ochrony Środowiska w Poznaniu, Poznań 2018.

- Rodríguez S., Querol X., Alastuey A., Viana M.M., Alarcon M. (2003). Comparative PM₁₀-PM_{2.5} source contribution study at rural, urban and industrial sites during PM episodes in Eastern Spain. *The Science of the Total Environment*, (328), 95-113.
- Rogge W.F., Hildemann L.M., Mazurek M.A., Cass G.R., Simoneit B.R.T. (1993a). Sources of fine organic aerosol. 3. Road dust, tire debris, and organometallic brake lining dust: roads as sources and sinks. *Environmental science & technology*, 27 (9), 1892—1904.
- Rogge W.F., Hildemann L.M., Mazurek M.A., Cass G.R., Simoneit B.R.T. (1993). Sources of fine organic aerosol. 2. Noncatalyst and catalyst-equipped automobiles and heavy-duty diesel trucks. *Environmental science & technology*, 27 (4), 636—651.
- Rogula-Kozłowska W. (2016) Charakterystyka fizykochemiczna pyłu zawieszonego. [w] Pyły drobne w atmosferze. Kompendium wiedzy o zanieczyszczeniu powietrza pyłem zawieszonym w Polsce. pod red.: Juda-Rezler K. i Toczko B. Biblioteka Monitoringu Środowiska. Warszawa 2016.
- Rogula-Kozłowska W. (2016) Size-segregated urban particulate matter: chemical composition, and primary and secondary matter content and mass closure. *Air Qual Atmos Health*, 9:1-19.
- Rogula-Kozłowska W., Błaszczak B., Klejnowski K. (2011) Concentrations of PM_{2.5}, PM_{2.5-10} and PM-related elements at two heights in an urban background area in Zabrze (Poland). *Arch. Environ. Prot.*, 37, 31–47.
- Rogula-Kozłowska W., Błaszczak B., Szopa S., Klejnowski K., i inni, 2013. PM_{2.5} in the central part of Upper Silesia, Poland: concentrations, elemental composition, and mobility of components. *Environmental Monitoring and Assessment*, 185 (1), 581–601.
- Rogula-Kozłowska W., Klejnowski K, Rogula-Kopiec P., Mathews B. and Szopa S. (2012) A study on the seasonal mass closure of ambient fine and coarse dusts in Zabrze, Poland. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 88: 722–729.
- Rogula-Kozłowska W., Klejnowski K. (2013) Submicrometer Aerosol in Rural and Urban Backgrounds in Southern Poland: Primary and Secondary Components of PM₁. *Bull Environ Contam Toxicol* 90, 103–109.
- Rogula-Kozłowska W., Klejnowski K. (2013). Submicrometer aerosol in rural and urban backgrounds in southern Poland: Primary and secondary components of PM₁. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 90: 103–109.
- Rogula-Kozłowska W., Klejnowski K., Rogula-Kopiec P., Błaszczak B., Mathews B., Szopa S., (2013) Masowy rozkład pierwiastków w próbkach pyłu zawieszonego pobranych w obszarze tła miejskiego: wyniki ośmiomiesięcznych badań w Zabrzu, *Rocznik Ochrona Środowiska*, 15: 1022–1040
- Rogula-Kozłowska W., Klejnowski K., Rogula-Kopiec P., Ośródk L., Krajny E., Błaszczak B., Mathews B. (2014) Spatial and seasonal variability of the mass concentrations and chemical composition of PM_{2.5} in Poland. *Air Qual. Atmos. Health* 7, 41–58.
- Rogula-Kozłowska W., Kozielska B., Klejnowski K. (2013). Concentration, origin and health hazard from fine particulate-bound PAH AT Tyree characteristic sites in southern Poland, *Bull Environ Contam Toxicol*, 91: 349-355.
- Rogula-Kozłowska W., Majewski G., Błaszczak B., Klejnowski K. i Rogula-Kopiec P. (2016) Origin-Oriented Elemental Profile of Fine Ambient Particulate Matter in Central European Suburban Conditions, *Int. J. Environ. Res. Public Health*, 13(7), 715;
- Rogula-Kozłowska W., Majewski G., Czechowski P.O. (2015). The size distribution and origin of elements bound to ambient particles: a case study of a Polish urban area. *Environmental Monitoring and Assessment*, 187, 240.
- Rogula-Kozłowska W., Majewski G., Czechowski P.O., Rogula-Kopiec P. (2017) Analysis of the data set from a two-year observation of the ambient water-soluble ions bound to four particulate matter fractions in an urban background site in southern Poland, *Environment Protection Engineering*, 43(1).
- Rogula-Kozłowska W., Majewski R., Widziewicz K., Rogula-Kopiec P., Tytła M., Mathews B., Ciuta-Witrylak M. (2019), Seasonal variations of PM₁-bound water concentration in urban areas in Poland, *Atmospheric Pollution Research* 10(1):267-273
- Rogula-Kozłowska W., Pastuszka J. S., Talik E., (2008) Influence of Vehicular Traffic on Concentration and Particle Surface Composition of PM₁₀ and PM_{2.5} in Zabrze, Poland, Polish, *J. of Environ. Stud.* 17, (4): 539-548.

Rogula-Kozłowska W., Rogula-Kopiec K., Mathews B., i in. (2014). Raport z realizacji projektu badań-czego numer N N523 564038 pt. Badania wpływu ruchu drogowego na skład fizykochemiczny oraz udział nanocząstek w aerozolu atmosferycznym.

Rogula-Kozłowska W., Rogula-Kopiec P., Klejnowski K. i Błaszczak J. (2013b). Wpływ emisji komunikacyjnej na stężenie dwóch form węgla i rozkład ich masy względem wielkości cząstek w aerozolu atmosferycznym obszaru miejskiego. *Rocznik Ochrona Środowiska*, 15 (2), 1623-1644.

Rogula-Kozłowska W., Rogula-Kopiec P., Mathews B. i Klejnowski K. (2013a). Effects of road traffic on the ambient concentrations of three PM fractions and their main components in a large Upper Silesian city. *Annals of Warsaw University of Life Sciences – SGGW. Land Reclamation*, 45 (2), 243-253.

Rogula-Kozłowska W., Sówka I., Mathews B., Klejnowski K., Zwoździak A., Kwiecińska K. (2013) Size-Resolved Water-Soluble Ionic Composition of Ambient Particles in an Urban Area in Southern Poland. *J. Environ. Prot.* 4: 371–379.

Rozporządzenie Ministra Środowiska z 13 września 2012 roku w sprawie dokonywania oceny poziomów substancji w powietrzu, Dz.U. 2012 poz. 1032.

Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 24 sierpnia 2012 r. w sprawie poziomów niektórych substancji w powietrzu, Dz.U. 2012 poz. 1031.

Salvador P., Artúñano B., Querol X., Alastuey A., Costoya M. (2007). Characterisation of local and external contributions of atmospheric particulate matter at a background coastal site. *Atmospheric Environment*, 41 (1), 1–17.

Satheesh S.K. i Krishna Moorthy K. (2005). Radiative effects of natural aerosols: A review. *Atmospheric Environment*, 39(11), 2089—2110.

Saunders P.J.W., Godzik S. (1986) Terrestrial vegetation-air pollutant interactions: non-gaseous air pollutants. In: Legge AH, Krupa SV, editors. Air pollutants and their effects on the terrestrial ecosystem. *Advances in environmental science and technology*, vol. 18. New York (NY): Wiley;. p. 389– 94.

Sawyer K., Mundandhara S., Ghio A.J., Madden M.C. (2010). The effects of ambient particulate matter on human alveolar macrophage oxidative and inflammatory responses. *J. Toxicol. Environ. Health* 73, 41–57.

Saxton K., Chandler D., Schillinger W. (1999). Wind erosion and air quality research in the northwest U.S. Columbia plateau: Organization and progress. In Stott, EE, Mohtar, RH, Steinhardt, GC. (eds). *Sustaining the Global Farm – Selected papers from the 10th International Soil Conservation Organization Meeting, 24-29 May, West Lafayette, Ind.*

Schäfer A., Heywood J., Jacoby H.D., Waitz I.A. (2009). The other Climate Threat, *American Scientist*, Nov-Dec.

Schäfer A., Waitz I.A., (2014). Air Transportation and the Environment, *Transport Policy* 34:1-4.

Schär C., Vidale P., Luthi D., Frei C., Haberli C., Liniger M., i Appenzeller C. (2014) The role of increasing temperature variability in European summer heatwaves, *Nature*, 427, 332–336,

Schauer J.J. i Cass G.R. (2000). Source apportionment of wintertime gas-phase and particle-phase air pollutants using organic compounds as tracers. *Environmental Science and Technology* 34, 1821–1832.

Schauer J.J., Kleeman M.J., Cass G.R., Simoneit B.R.T. (2001). Measurement of emissions from air pollution sources. 3. C1-C29 organic compounds from fireplace combustion of wood. *Environmental science & technology*, 35 (9), 1716—1728.

Schauer J.J., Rogge W.F., Hildemann L.M. i in. (1996) Source apportionment of airborne particulate matter using organic compounds as tracers. *Atmos Environ* 30:3837–3855.

Schauer, J. J., Lough, G. C., Shafer, M. M., Christensen, W. F., Arndt, M. F., DeMinter, J. T., et al. (2006). *Characterization of metals emitted from motor vehicles*. Health Effects Institute.

Schifano P., Lallo A., Asta F. i in. (2013) Effect of ambient temperature and air pollutants on the risk of preterm birth, Rome 2001–2010. *Environ Int* 61:77–87.

Schoeters G., Den Hond E., Zuurbier M., Naginiene R., van den Hazel P., Stilianakis N., i in. (2006) Cadmium and children: exposure and health effects. *Acta Paediatr Suppl.*;95(453):50-4.

- Sciare J., Cachier H., Favez O., Arnold SR., Spracklen D.V. (2008). A biogenic marine source of organic aerosols: from field measurements in the austral ocean to model estimates of its contribution at a global scale. 9th International Conference on Carbonaceous Particles in the Atmosphere. 12-14 August 2008 Lawrence Berkeley National Laboratory Berkeley, California.
- Seinfeld J.H., Pandis S.N. (2016) From Air Pollution to Climate Change, 3rd ed.; John Wiley & Sons Inc.: New York, NY, USA.; *Atmospheric Chemistry and Physics*: 325–656, ISBN 978-1-118-94740-1.
- Senior C.L., Zeng T., Che J., Ames M.R., i in., (2000). Distribution of trace elements in selected pulverized coals as a function of particle size and density. *Fuel Processing Technology*, 63, 215–241.
- Senlin L., Zhenkun Y., Xiaohui C., Minghong W., i in. (2008). The relationship between physicochemical characterization and the potential toxicity of fine particulates (PM_{2.5}) in Shanghai atmosphere. *Atmospheric Environment*, 42 (31), 7205–7214.
- Seyyednejad, S. M., Niknejad, M., & Koochak, H. (2011). A review of some different effects of air pollution on plants. *Journal of Environmental Science*, 10, 302–309.
- Shah S.D., Cocker III, D.R., Miller J.W. Norbeck J.M. (2004). Emission rates of particulate matter and elemental and organic carbon from in-use diesel engines. *Environmental science & technology*, 38 (9), 2544—2550.
- Shandilya K.K i Kumar A. (2011). Physical Characterization of Fine Particulate Matter inside the Public Transit Buses Fueled by Biodiesel in Toledo, Ohio. *Journal of Hazardous Materials*.
- Shandilya K.K. (2009). New Investigations into the Morphology of the particulate matter inside urban public transit bus in Toledo, Ohio. *Sigma Xi*, 39.
- Shandilya K.K., Kumar A. (2009b). Analysis of Research Studies on Exhaust Emission from the Heavy Duty Diesel Engine Fueled by Biodiesel. Handbook of Environmental Research, Editors: Aurel Edelstein and Dagmar Bär, *Nova Science Publishers, Inc.*, Chapter 2, 106.
- Shandilya KK, Kumar A . (2010) Morphology of single inhalable particle inside public transit biodiesel fueled bus. *Journal of Environmental Sciences*, 22(2): 236-270.
- Shandilya, K. K., & Khare, M. (2012). Particulate matter: sources, emission rates and health effects. In J. A. Daniels (Ed.), *Advances in environmental research vol 23 (chapter 12)*. New York: Nova
- Shandilya, KK; Gupta, AB; Khare, M. (2009). Defining Aerosols by physical and chemical characteristics. *Indian Journal of Air Pollution Control*, IX (1), 107-126.
- Sharifi M R, Gibson A C and Rundel P W 1997 Surface dust impacts on gas exchange in Mojave Desert shrubs *J. Appl. Ecol.* 34 837–46
- Shen X.J., Sun J.Y., Zhang Y.M., Wehner B., i in. (2011). First long-term study of particle number size distributions and new particle formation events of regional aerosol in the North China Plain. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 11, 1565–1580.
- Shi G.-L., Liu G.-R., Peng X. i in. (2014) A comparison of multiple combined models for source apportionment, including the PCA/MLRCMB, Unmix-CMB and PMF-CMB models. *Aerosol Air Qual Res*, 14:2040–2050.
- Shi G.-L., Zeng F., Li X. i in. (2011) Estimated contributions and uncertainties of PCA/MLR–CMB results: source apportionment for synthetic and ambient datasets. *Atmos Environ* 45:2811–2819.
- Shin'ichi Okamoto Masayuki Hayashi Masaomi Nakajima Yasutaka Kainuma Kiyoshige Shiozawa, (1990) A factor analysis-multiple regression model for source apportionment of suspended particulate matter, *Atmospheric Environment*. 24(8): 2089-2097.
- Silbajoris R., Osornio-Vargas A.R., Simmons S.O. i in. (2011) Ambient particulate matter induces interleukin-8 expression through an alternative NF- κ B (nuclear factor-kappa B) mechanism in human airway epithelial cells. *Environ Health Perspect* 119:1379–1383.
- Sinan Y., Abdurrahman B., (2007) Elemental composition and sources of particulate matter in the ambient air of a Metropolitan City, *Atmospheric Research*, 85(1): 126-139.
- Sinczuk-Walczak H., Szymczak M., Halatek T. (2010) Effects of occupational exposure to arsenic on the nervous system: clinical and neurophysiological studies. *International journal of occupational medicine and environmental health*, 23(4): 347-55.

- Slezakowa K., Pereira M. C., Reis M. A., Alvim-Ferraz M. C. (2007). Influence of traffic on the composition of atmospheric particles of different sizes—Part 1: concentrations and elemental characterization. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 58, 55–68.
- Smith W.H., (1974) Air pollution—effects on the structure and function of the temperate forest ecosystem. *Environ Pollut*; 6:111 – 29.
- Soleimani M., Nasibeh Amini, Babak Sadeghian, Dongsheng Wang, Liping Fang, (2018) Heavy metals and their source identification in particulate matter (PM_{2.5}) in Isfahan City, Iran, *Journal of Environmental Sciences* (72): 166-175.
- Solomon S., Qin D., Manning M., Marquis M., Averyt K., Tignor M.M.B., LeRoy Miller H. (2007) *Climate Change 2007: The Physical Science Basis*, Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the IPCC, Cambridge University Press: New York, NY, USA, , ISBN1 978-0521-88009-1, ISBN2 978-0521-70596-7.
- Son J., Bell M.L., Lee J. (2011) Survival analysis of long-term exposure to different sizes of airborne particulate matter and risk of infant mortality using a birth cohort in Seoul, Korea. *Environ Health Perspect* 119:725–730.
- Song X., Yang S., Shao L. i in. (2016) PM₁₀ mass concentration, chemical composition, and sources in the typical coal-dominated industrial city of Pingdingshan, China. *Sci Total Environ* 571:1155–1163.
- Song Y., Xie S., Zhang Y., Zeng L., Salmon L.G., Zheng M. (2006) Source apportionment of PM_{2.5} in Beijing using principal component analysis/absolute principal component scores and UNMIX, *Science of The Total Environment*, 372(1): 278-286
- Soto-Jimenez M.F., Flegal A.R., (2011). Childhood lead poisoning from the smelter in Torreon, Mexico. *Environ Res.* 111(4): 590-6.
- Sówka I., Chlebowska-Styś A., Mathews B. (2018) Preliminary analysis of variability in concentration of fine particulate matter - PM_{1.0}, PM_{2.5} and PM₁₀ in area of Poznań city, *E3S Web of Conferences* 28, 01005
- Sówka I., Chlebowska-Styś A., Pachurka Ł., Rogula-Kozłowska W. i Mathews B. (2019) Analysis of Particulate Matter Concentration Variability and Origin in Selected Urban Areas in Poland, *Sustainability*, 11(20), 5735;
- Sówka I., Chlebowska-Styś A., Pachurka Ł., Rogula-Kozłowska W., (2018) Seasonal variations of PM_{2.5} and PM₁₀ concentrations and inhalation exposure from PM-bounds metals (As, Cd and Ni) – first studies in Poznan (Poland). *Archives of Environmental Protection*, 44(4): 86–95,
- Sówka I., Chlebowska-Styś A., Mathews B. (2018) Preliminary analysis of variability in concentration of fine particulate matter - PM_{1.0}, PM_{2.5} and PM₁₀ in area of Poznań city. W: X-th Scientific Conference Air Protection in Theory and Practice [Dokument elektroniczny] : Zakopane, Poland, October 18-21, 2017 / Marianna Czaplicka [i in.]. (Eds.). [Les Ulis] : *EDP Sciences*,. art. 01005, s. 1-8.
- Sówka I., Fortuna M., Zwoździak A., Rybak J., Skrętowicz M., Kwiecińska K. (2012) *Analisis of concentrations of fine dust particles at selected points of Wrocław*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, 2: 451-457.
- Sówka I., Zwoździak A., Trzepla-Nabagło K., Skrętowicz M., Zwoździak J., (2012). PM_{2.5} elemental composition and source apportionment in a residential area of Wrocław, Poland. *Environment Protection Engineering*, 38 (1), 73–79.
- Sówka I., Kobus D., Chlebowska-Styś A., Zathay M., (2017) Characteristics of selected elements of the air quality management system in urban areas in Poland. W: International Conference on Advances in Energy Systems and Environmental Engineering (ASEE17) [Dokument elektroniczny] : Wrocław, Poland, July 2-5, 2017 / B. Kaźmierczak [i in.]. (Eds.). [Les Ulis] : *EDP Sciences*, 2017. art. 00165, s. 1-8.(E3S Web of Conferences, ISSN 2267-1242; vol. 22)
- Sówka I., Chlebowska-Styś A., Kobus D., Pachurka Ł. (2017) Analysis of concentrations trends and origins of PM₁₀ in selected European cities: *EDP Sciences*,. art. 00013, s. 1-8.
- Spindler G., Brüggemann E., Gnauk T., Grüner A., Müller K., Herrmann H. (2010) A four-year size-segregated characterization study of particles PM₁₀, PM_{2.5} and PM₁ depending on air mass origin at Melpitz. *Atmos. Environ.*, 44, 164–173.

- Squizzato S., Cazzaro M., Innocente E., Visin F., Hopke P.K., Rampazzo G. (2017). Urban air quality in a mid-size city—PM_{2.5} composition, sources and identification of impact areas: From local to long range contributions. *Atmos. Res.*, 186, 51–62.
- Squizzato S., Masiol M., Innocente E., Pecorari E., Rampazzo G., Pavoni B. (2012). A procedure to assess local and long-range transport contributions to PM_{2.5} and secondary inorganic aerosol. *J. Aerosol Sci.* 46: 64–76.
- Srishti Jain, S.K.Sharma, T.K. Mandal, Mohit Saxena (2018). Source apportionment of PM₁₀ in Delhi, India using PCA/APCS, UNMIX and PMF, *Particuology*, 37: 107-118
- Stanek L.W., Sacks J.D., Dutton S.J., Dubois J.-J.B. (2011). Attributing health effects to apportioned components and sources of particulate matter: an evaluation of collective results, *Atmospheric Environment*, 45 (32), 5655-5663.
- Stanisz A. (2007). Przystępny kurs statystyki z zastosowaniem *STATISTICA PL* na przykładach z medycyny Tom 3. Analizy wielowymiarowe. StatSoft Polska. Kraków 2007.
- Sternbeck J., Sjödin Å., i Andréasson K. (2002). Metal emissions from road traffic and the influence of resuspension— results from two tunnel studies. *Atmospheric Environment*, 36, 4735–4744.
- Stevens B. i Feingold G. (2009). Untangling aerosol effects on clouds and precipitation in a buffered system, *Nature*, 461, 607–613.
- Streets D.G., Bond T.C., Carmichael G.R., Fernandes S.D., Fu Q., He D., Klimont Z., Nelson S.M., Tsai N.Y., Wang M.Q. i in. (2003). An inventory of gaseous and primary aerosol emissions in Asia in the year 2000. *J. Geophys. Res.*, 108(D21), 8809.
- Sudheer A.K., Rengarajan R. (2012) Atmospheric mineral dust and trace metals over urban environment in western India Turing winter. *Aerosol Air Qual Res* 12:923–933.
- Szałata Ł., Zwoździak J., Zwoździak A., Kuźmiński Ł. (2017). Modelowanie receptorowe jako narzędzie zintegrowanego zarządzania jakością powietrza i ryzykiem środowiskowym, *Modern Management Review*, 24: 121-134
- SZULECKA Adriana, Robert OLENIACZ, Mateusz RZESZUTEK / *Functionality of openair package in air pollution assessment and modeling — a case study of Krakow — Funkcjonalność pakietu openair w ocenie i modelowaniu stanu zanieczyszczenia powietrza na przykładzie Krakowa, Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych = Environmental Protection and Natural Resources ; ISSN 1230-7831. — 2017 vol. 28 no. 2, s. 22–27. — Bibliogr. s. 27–27, Abstr., Streszcz.*
- T.I. Fortoul, V. Rodriguez-Lara, A. Gonzalez-Villalva, M. Rojas-Lemus, L. Colin-Barenque, P. Bizarro-Nevares, I. García-Peláez, M. Ustarroz-Cano, S. López-Zepeda, S. Cervantes-Yépez, N. López-Valdez, N. Meléndez-García, M. Espinosa-Zurutuza, G. Cano-Gutierrez, M.C. Cano-Rodríguez Health Effects of Metals in Particulate Matter, F. Nejadkoorki (Ed.), Current Air Quality Issues, InTech (2015), p. 654, 10.5772/59749
- Tanaka T.Y., Chiba M., (2006). A numerical study of the contributions of dust source regions to the global dust budget. *Global and Planetary Change*, 52, 88–104.
- Thenoux G., Bellolio J.P., Halles F. (2007). Development of a methodology for measurement of vehicle dust generation on unpaved roads. Transportation Research Record: *Journal of the Transportation Research Board*, 1989 (1), 299—304.
- Thorpe A. i Harrison R.M. (2008). Sources and properties of non-exhaust particulate matter from road traffic: A review. *Science of the total environment*, 400 (1-3), 270—282.
- Thurston G.D., Ito K., Lall R. (2011) A source apportionment of U.S. fine particulate matter air pollution. *Atmos Environ* 45:3924–3936.
- Tian Y.-Z., Liu G.-R., Zhang C.-Y. i in. (2013) Effects of collinearity, unknown source and removed factors on the NCP-CRCMB receptor model solution. *Atmos Environ* 81:76–83.
- Titos G, Foyo-Moreno I, Lyamani H et al (2012) Optical properties and chemical composition of aerosol particles at an Urban location: an estimation of the aerosol mass scattering and absorption efficiencies. *J Geophys Res Atmos* 117:1–12.
- Tiwari R.R., Sharma Y.K., Saiyed H.N. (2007) Tuberculosis among workers exposed to free silica dust. *Indian J Occup and Environ Med.* 11: 61-64.

- Tiwari Suresh, Kulshrestha U.C., Padmanabhamurty B. (2007). Monsoon rain chemistry and source apportionment using receptor modeling in and around National Capital Region (NCR) of Delhi, India. *Atmospheric Environment*, 41(27): 5595-5604
- Tonne C, Yanosky JD, Beevers S et al (2012) PM mass concentration and PM oxidative potential in relation to carotid intima-media thickness. *Epidemiology* 23:486–494.
- Tositti L., Brattich E., Masiol M., Baldacci D., i inni, (2013). Source apportionment of particulate matter in a large city of southeastern Po Valley (Bologna, Italy). *Environmental Science and Pollution Research*, opublikowany on-line.
- Tsai C.J. i Cheng Y.H. (1995). Atmospheric aerosol sampling by an annular denuder system and a high-volume PM10 sampler. *Environment International* 21, 283–291.
- Tsai F.C., Apte M.G. i Daisey J.M. (2000) An Exploratory Analysis of the Relationship Between Mortality and the Chemical Composition of Airborne Particulate Matter, *Inhalation Toxicology*, 12(2): 121-135.
- Tsai S.-S., Goggins W.B., Chiu H.F., Yang C.-Y. (2003) Evidence for an association between air pollution and daily stroke admissions in Kaohsiung, Taiwan. *Stroke*;34: 2612-2616.
- Tsimpidi A. P., Karydis V. A., Pandis S. N., i Lelieveld J.: Global-scale combustion sources of organic aerosols: sensitivity to formation and removal mechanisms, *Atmos. Chem. Phys.*, 17, 7345–7364.
- Turpin B.J. i Lim H.J. (2001). Species contributions to PM_{2.5} mass concentrations: Revisiting common assumptions for estimating organic mass. *Aerosol Science & Technology*, 35 (1), 602—610.
- U.S. EPA. 2010 U.S. Environmental Protection Agency (EPA) Decontamination Research and Development Conference . U.S. Environmental Protection Agency, Washington, DC, EPA/600/R-11/052, 2011.
- Ulbrich I. M., Canagaratna M. R., Zhang Q., Worsnop D. R., Jimenez J. L., (2009) *Atmos. Chem. Phys.* 9, 2891.
- Urbański P., Szpakowska B., Raszeja E., (2008) Walory rekreacyjne zieleni poznania. Nauka Przyroda Technologie. Tom 2. Zeszyt 4.
- Urząd Miasta Poznania, Program ochrony środowiska dla miasta poznania na lata 2009–2012., 2009, s. 30–31. (Uchwała Nr LIV/729/V/2009 Rady Miasta Poznania z dnia 12 maja 2009 r.).
- Urząd Miasta Poznania, Wydział Rozwoju Miasta, środowisko naturalne. W: Raport o stanie miasta 2003. Urząd Miasta Poznania Wydział Rozwoju Miasta, s. 10–11.
- US EPA. (2000). Compilation Of Air Pollutant Emission Factors, Volume I, Fifth Edition, AP-42. On the Air CHIEF Version 8.0 CD-ROM.
- US EPA. (2009). Integrated Science Assessment for Particulate Matter.
- Valavanidis A., Fiotakis K., Vlachogianni T. (2008). Airborne particulate matter and human health: toxicological assessment and importance of size and composition of particles for oxidative damage and carcinogenic mechanisms. *Journal of Environmental Science and Health, Part C*, 26 (4), 339—362.
- Vallius M., Janssen N. A. H., Heinrich J., Hoek G., Ruuskanen J., Cyrys J., Van Grieken R., de Hartog J. J. Kreyling W. G., Pekkanen J. (2005). Sources and elemental composition of PM_{2.5} in three European cities. *Science of the Total Environment*, 337(1–3), 147–162
- Van Borm, W.A., Adams, F.C., Maenhaut W. (1990) Receptor modelling of the Antwerp aerosol. *Atmospheric Environment*; Vol. 24B(3), pp. 419-435.
- van den Hooven EH, Pierik FH, de Kluizenaar Y. i in. (2012) Air pollution exposure during pregnancy, ultrasound measures of fetal growth, and adverse birth outcomes: a prospective kohort study. *Environ Health Perspect* 120:150–156.
- Van Dingenen R., Raes F., Putaud J.P., Baltensperger U., i in., (2004). A European aerosol phenomenology–1: physical characteristics of particulate matter at kerbside, urban, rural and background sites in Europe. *Atmospheric Environment*, 38, 2561–2577.
- Venkataraman C. i Rao G.U.M. (2001). Emission factors of carbon monoxide and size-resolved aerosols from biofuel combustion. *Environmental science & technology*, 35 (10), 2100—2107.

- Veras M.M., Caldini E.G., Dolhnikoff M., Saldiva P.H. (2010). Air pollution and effects on reproductive system functions globally with particular emphasis on the Brazilian population. *J Toxicol Environ Health B Crit Rev.*, 13(1): 1-15.
- Viana M., Kuhlbusch T.A.J., Querol X., Alastuey A., Harrison R.M., Hopke P.K., Winiwarter W., Vallius W., Szidat S., Prévôt A.S.H., i in. (2008) Source apportionment of particulate matter in Europe: A review of methods and results. *J. Aerosol Sci.* 39, 827–849.
- Viana M., Querol X., Alastuey A., Cuevas E., Rodríguez S., (2002). Influence of African dust on the levels of atmospheric particulates in the Canary Islands air quality network. *Atmospheric Environment*, 36 (38), 5861–5875.
- Visschedijk A., Pacyna J., Pullesa T., Zandvelda P., Denier van der Gon H. (2004). COORDINATED EUROPEAN PARTICULATE MATTER EMISSION INVENTORY PROGRAM (CEPMEIP), iIn: P. Dilara et al. (eds), Proceedings of the PM emission inventories scientific workshop, Lago Maggiore, Italy, 18 October 2004, EUR 21302 EN, JRC 2004, pp 163-174.
- Visser, H., Buring, E., & Breugel, P. B. v. (2001). *Composition and origin of airborne particulate matter in the Netherlands*. National Institute for Public Health and the Environment, RIVM.
- Volkamer R. i in. (2006) *Geophys. Res. Lett.* 33, L17811
- Vossler T., Černíkovský L., Novák J., Williams R. (2016) Source apportionment with uncertainty estimates of fine particulate matter in Ostrava, Czech Republic using positive matrix factorization. *Atmos Pollut Res* 7:503–512.
- Vostal J.J. (1983). Bioavailability and biotransformation of the mutagenic component of particulate emissions present in motor exhaust samples. *Environmental health perspectives*, 47, 269.
- Voutsas D., Samara C., Kouimtzis Th., Ochsenkühn K., (2002) Elemental composition of airborne particulate matter in the multi-impacted urban area of Thessaloniki, Greece, *Atmospheric Environment*, 36(28); 4453-4462
- Wagner G.R. (1997) Asbestosis and silicosis. *Lancet*. 349: 1311-1315.
- Wahlin P., Berkowicz, R., i Palmgren F. (2006). Characterisation of traffic-generated particulate matter in Copenhagen. *Atmospheric Environment*, 40, 2151–2159.
- Walczewski J., 1997. A meteorological index for estimation of probability of air pollution growth in winter (in Polish). *Wiadomości IMGW*, 20, 129-135.
- Wang Q.Q., Huang X.H.H., Zhang T. i in (2015) Organic tracer-based source analysis of PM_{2.5} organic and elemental carbon: a case study at Dongguan in the Pearl River Delta, China. *Atmos Environ* 118: 164–175.
- Wang T, Wong C.H., Cheung T.F., Blake D.R., Arimoto R., Baumann K., Tang J., Ding G.A., Yu X.M. Li Y.S. i in. (2004) Relationships of trace gases and aerosols and the emission characteristics at Lin'an, a rural site in eastern China, during spring 2001. *J. Geophys. Res.*, 109, D19S05.
- Warren S. i Wiscombe W. (1980) A model for the spectral albedo of snow. 2. Snow containing atmospheric aerosols, *J. Atmos. Sci.*, 37, 2734–2745.
- Watson J.G., Chen L.-W.A., Chow J.C. i in. (2008) Source apportionment: findings from the U.S. supersites program. *J Air Waste Manage Assoc*, 58:265–288.
- Watson J.G., Chow J.C., Lurmann F., Mascara S. (1994) Ammonia Nitrate, Nitric Acid, and Ammonia Equilibrium in Wintertime Phoenix, Arizona. *Journal Of Air Waste Management Association*, 44: 405-412.
- Watson J.G., i in. (1990) The USEPA/DRI chemical mass balance receptor model, CMB 7.0. *Environ Software*: 5: 38–49.
- Watson, J.G., Robinson, N.F., Lewis, C.W., Coulter, C.T., Chow, J.C., Fujita, E.M., Lowenthal, D.H., Conner, T.L., Henry, R.C., Willis, R.D., 1997. Chemical Mass Balance Receptor Model Version 8 (CMB) User's Manual. Reno. NV, US.
- Westman WE. 1977. How much are nature's services worth? Measuring the social benefits of ecosystem functioning is both controversial and illuminating. *Science*, 197: 960-964
- WHO, Air quality guidelines for Europe, 2nd ed, Regional Office for Europe 2000, Copenhagen, 2000.

- WHO, Health risk assessment of air pollution – general principles. Copenhagen: WHO Regional Office for Europe, Copenhagen 2016.
- WHO, Review of evidence on health aspects of air pollution (REVIHAAP). Technical report. Copenhagen: WHO Regional Office for Europe, Copenhagen 2013.
- Widziewicz K., Rogula-Kozłowska W. and Loska K. (2016) Cancer risk from arsenic and chromium species bound to PM_{2.5} and PM₁ – Polish case study. *Atmos. Pollut. Res.* 7: 884–894.
- Widziewicz K., Rogula-Kozłowska W., Rogula-Kopiec P., Majewski G. i Loska K. (2017) PM₁ and PM₁-bound metals during dry and wet periods: Ambient concentration and health effects. *Environ. Eng. Sci.* 34: 312–320.
- Williams D.S., Shukla M.K., Ross J. (2008) Particulate matter emission by a vehicle running on unpaved road. *Atmospheric Environment*, 42 (16), 3899–3905.
- Wilson W.E., Suh H.H., (1997) Fine Particles and Coarse Particles: Concentration Relationships Relevant to Epidemiologic Studies. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 47, 1238–1249
- Winiwarter W., Bauer H., Caseiro A., 2006. Emission of primary biological aerosol particles (PBAP'S) in Europe – Quantitative estimated based on atmospheric measurements. W: Marelli L. & Emblico L. (red.) Contribution of Natural Sources to PM levels in Europe: Outcomes of a workshop held in Ispra – October 2006. European Commission, Directorate-General Joint Research Centre, Institute for Environment and Sustainability, Ispra, 86–87.
- Wiseman C.L., Zereini F. (2009) Airborne particulate matter, platinum group elements and human health: a review of recent evidence. *The Science of the total environment*. 407(8):2493-500.
- Wittig A.E., Allen D.T. (2008) Improvement of the Chemical Mass Balance model for apportioning—sources of non-methane hydrocarbons using composite aged source profiles. *Atmos Environ* 42: 1319–1337.
- World Health Organization (2013) Global tuberculosis report 2013. ISBN 978 92 4 156465 6.
- Wu J.Z, Dan-Dan G, Lin-fu Z, Ling Y, Ying Z, Qi Yuan L. (2018) Effects of particulate matter on allergic respiratory diseases. *Chronic Dis Transl Med.* 4: 95-102.
- Wu Yi-H., Chan Ch.-Ch., Rao C.Y., Lee Ch.-T., i in. (2007) Characteristics, determinants, and spatial variations of ambient fungal level in the subtropical Taipei metropolis. *Atmospheric Environment*, 41, 2500–2509.
- Yevich R. i Logan J.A. (2003). An assessment of biofuel use and burning of agricultural waste in the developing world. *Global Biogeochem. Cycles*, 17 (4), 1095.
- Yin J., Harrison R.M., Chen Q., Rutter A., Schauer J.J. (2010) Source apportionment of fine particles at urban background and rural sites in the UK atmosphere. *Atmospheric Environment* 44, 841-851.
- Zabalza J., Ogulei D., Hopke P.K., Lee J.H., Hwang I., Querol X., Alastuey A., Santamaria J.M. (2006). Concentration and sources of PM₁₀ and its constituents in Alsasua, Spain. *Water Air Soil Pollut.* 174, 385–404.
- Zaheer J., Jeon J., Lee S.B., Kim J.S., (2018) Effect of Particulate Matter on Human Health, Prevention, and Imaging Using PET Or SPECT, *Progress in Medical Physics* 29(3)
- Zawadzka O., Markowicz K.M., Pietruczuk A., Zieliński T., Jarosławski J., 2013. Impact of urban pollution emitted in Warsaw on aerosol properties. *Atmospheric Environment*, 69, 15–28.
- Zhang J., Sun R., Wu S., Chen B., Li Z., Qin Y. (2003) An experimental and numerical study on swirling combustion process in a 200MW pulverized coal fired boiler [J], *Proceedings of the CSEE*, 8.
- Zhang L.W., Chen X., Xue X.D. i in. (2014) Long-term exposure to high particulate matter pollution and cardiovascular mortality: a 12-year cohort study in four cities in northern China. *Environ Int* 62:41–47.
- Zhang Q., Jimenez J.L., Canagaranta M.R., Ulbrich I.M., i in. (2011) Understanding atmospheric organic aerosols via factor analysis of aerosol mass spectrometry: a review. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 401(10), 3045-3067.
- Zhang S., Hou S., Ma X., Qin D., i Chen T. (2007) Culturable bacteria in Himalayan glacial ice in response to atmospheric circulation, *Biogeosciences*, 4, 1–9, ,

Zhang Y.X., Sheesley R.J., Schauer J.J., Lewandowski M., Jaoui M., Offenberg J.H., Kleindienst T.E. i Edney E.O. (2009) Source apportionment of primary and secondary organic aerosols using positive matrix factorization (PMF) of molecular markers. *Atmos. Environ.* 43: 5567–5574.

Zhou Y., Levy J.I., Hammitt J.K., Evans J.S. (2003) Estimating population exposure to power plant emissions using CALPUFF: a case study in Beijing, China. *Atmospheric Environment*, 37(6), 815—826.

Zoller, WH, Gordon, GE, Gladney, ES, Jones, AG. (1973). The sources and distribution of vanadium in the atmosphere. *Trace Elements in the Environment*, 310—347.

SPIS TABEL

Tabela 3.1. Stężenia pyłu PM _{2,5} oraz wybranych jego składników chemicznych [$\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$] w wybranych regionach Europy (źródło: opracowanie własne na podstawie Błaszczak i in. 2018, Sówka i in. 2019 oraz przywołanych źródeł)	43
Tabela 3.2. Stężenia pyłu PM ₁₀ oraz wybranych pierwiastków śladowych [$\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$] w wybranych regionach Europy (źródło: opracowanie własne na podstawie przywołanych źródeł).....	45
Tabela 3.3. Wskaźniki emisji pyłu dla wybranych gałęzi przemysłu (źródło: opracowanie własne na podstawie przywołanej literatury).....	61
Tabela 3.4 Źródła emisji pyłów w wybranych regionach świata (źródło: opracowanie własne).....	69
Tabela 3.5. Emisja pyłów PM ₁₀ , PM _{2,5} oraz TSP w Polsce w 2016 roku wg kategorii źródeł (wg KOBIZE)	73
Tabela 4.1. Dopuszczalne wartości emisji spali w poszczególnych normach EURO dla różnych typów pojazdów (źródło: opracowanie własne na podstawie Jachimowski i in. 2015).....	111
Tabela 4.2. Normy emisji spalin dla silników samochodów ciężarowych o masie >2600 kg (źródło: opracowanie własne na podstawie Jachimowski i in. 2015).....	113
Tabela 4.3. Poziomy dopuszczalne substancji w powietrzu (Dz. U. 2012 poz. 1031).....	114
Tabela 4.4. Poziomy docelowe substancji w powietrzu (Dz. U. 2012 poz. 1031).....	115
Tabela 5.1. Średnioroczne stężenia PM ₁₀ na wybranych stacjach w europejskich miastach (źródło: Chlebowska-Styś i in. 2017).....	122
Tabela 5.2. Średnioroczne stężenia PM ₁₀ w latach 2010–2015 (źródło: opracowanie własne na podstawie danych PMŚ).....	124
Tabela 5.3. Średnioroczne stężenia PM _{2,5} w latach 2010–2015 (źródło: opracowanie własne na podstawie danych PMŚ).....	125
Tabela. 5.4. Statystyki obliczone dla pyłu PM ₁₀ i PM _{2,5} w latach 2010-2015 (źródło: Chlebowska i in. 2020)	129
Tabela 5.5. Wartości średniorocznych stężeń PM ₁₀ i PM _{2,5} oraz średnich stężeń w sezonie grzewczym i pozagrzewczym w Poznaniu w latach 2010-2016 (źródło: Sówka i in. 2018).....	133
Tabela 5.6. Stężenia metali oznaczone w pyłe zawieszonym PM ₁₀ w Poznaniu 2010-2016.....	136
Tabela 6.1. Charakterystyka stacji monitoringu powietrza w Poznaniu przy ul. Szymanowskiego.....	141
Tabela 6.2. Charakterystyka stacji monitoringu powietrza w Poznaniu przy ul. Polanka.....	143
Tabela 6.3. Termiczna klasyfikacja miesięcy w roku 2016 i 2017 dla stacji meteorologicznej Poznań-Ławica (źródło: IMGW 2016, 2017).....	147
Tabela 6.4. Średniomiesięczne opady atmosferyczne w roku kalendarzowym 2016 i 2017 w Poznaniu (źródło: IMGW 2016, 2017).....	147
Tabela 6.5. Charakterystyka punktu pomiarowego PM ₁₀ przy ul. Szymanowskiego.....	151
Tabela 6.6. Charakterystyka punktu pomiarowego PM ₁₀ przy ul. Polanka.....	151
Tabela 7.1. Podstawowe statystyki obliczone dla pyłu PM ₁₀ , PM _{2,5} i PM ₁ w trakcie dwóch sesji pomiarowych (źródło: opracowanie własne).....	162
Tabela 7.2. Porównanie stężeń PM ₁ w Poznaniu ze stężeniami zmierzonymi w innych lokalizacjach Polski (źródło: opracowanie własne na podstawie własnych danych oraz Klejnowski i in. 2012, Majewski i in. 2018, Rogula-Kozłowska i in. 2014, Rogula-Kozłowska i Klejnowski 2012, Samek i in. 2017, Widziewicz i in. 2016, Witkowska i Lewandowska 2016, Zwoździak i in. 2013).....	164
Tabela 7.3. Wartość współczynnika korelacji (istotnego na poziomie $p<0.05$) dla parametrów meteorologicznych i stężeń pyłów podczas pierwszej i drugiej sesji pomiarowej.....	170

Tabela 7.4. Podstawowe statystyki obliczone dla pierwiastków śladowych w PM_{10} na stanowisku przy ul. Jana Pawła II i przy ul. Szymanowskiego podczas pierwszej i drugiej sesji pomiarowej (źródło: opracowanie własne).....	178
Tabela 7.5. Podstawowe statystyki obliczone dla jonów rozpuszczalnych w wodzie w pyłe $PM_{2,5}$ i PM_{10} podczas pierwszej i drugiej sesji pomiarowej (źródło: opracowanie własne).....	191
Tabela 7.6. Podstawowe statystyki obliczone dla OC i EC w PM podczas pierwszej i drugiej sesji pomiarowej (źródło: opracowanie własne).....	204
Tabela 8.1. Ładunki czynnikowe, określone w analizie PCA z rotacją Varimax, na podstawie stężeń jonów rozpuszczalnych w wodzie oraz OC i EC w $PM_{2,5}$ na stanowisku pomiarowym przy ul. Polanka podczas pierwszej sesji pomiarowej (źródło: opracowanie własne)	213
Tabela 8.2. Ładunki czynnikowe, określone w analizie PCA z rotacją Varimax, na podstawie stężeń jonów rozpuszczalnych w wodzie oraz OC i EC w $PM_{2,5}$ na stanowisku pomiarowym przy ul. Jana Pawła II podczas pierwszej sesji pomiarowej (źródło: opracowanie własne).....	215
Tabela 8.3. Ładunki czynnikowe, określone w analizie PCA z rotacją Varimax, na podstawie stężeń jonów rozpuszczalnych w wodzie oraz OC i EC w $PM_{2,5}$ na stanowisku pomiarowym w Puszczy Boreckiej reprezentującym tło regionalne dla okresu 01.10.-31.12.2016 r. (źródło: opracowanie własne na podstawie danych IOŚ uzyskanych w ramach PMŚ)	216
Tabela 8.4. Ładunki czynnikowe, określone w analizie PCA z rotacją Varimax, na podstawie stężeń jonów rozpuszczalnych w wodzie oraz OC i EC w $PM_{2,5}$ na stanowisku pomiarowym przy ul. Polanka podczas drugiej sesji pomiarowej (źródło: opracowanie własne)	218
Tabela 8.5. Ładunki czynnikowe, określone w analizie PCA z rotacją Varimax, na podstawie stężeń jonów rozpuszczalnych w wodzie oraz OC i EC w $PM_{2,5}$ na stanowisku pomiarowym przy ul. Jana Pawła II podczas drugiej sesji pomiarowej (źródło: opracowanie własne)	220
Tabela 8.6. Ładunki czynnikowe, określone w analizie PCA z rotacją Varimax, na podstawie stężeń jonów rozpuszczalnych w wodzie oraz OC i EC w $PM_{2,5}$ na stanowisku pomiarowym w Puszczy Boreckiej reprezentującym tło regionalne dla okresu 01.05.-31.07.2017 r. (źródło: opracowanie własne na podstawie danych IOŚ uzyskanych w ramach PMŚ)	222

SPIS RYSUNKÓW

Rysunek 2.1. Algorytm identyfikacji źródeł emisji pyłów w Poznaniu.....	25
Rysunek 3.1. Przebieg jednogodzinowych liczebności cząstek (wyrażonych, jako liczba cząstek w jednym cm^3 ; oznaczenie: #/ccm) w ciągu dwóch wybranych dni 2009 roku (9 sierpnia (a) i 31 grudnia (b)) na tle przebiegu godzinowych stężeń masowych $\text{PM}_{2,5}$, PM_{10} i BC, w obszarze miejskim. (źródło: Juda-Rezler i Toczko, 2016 na podstawie IPIŚ PAN, 2011).....	32
Rysunek 3.2. Udział procentowy składników chemicznych i grup składników chemicznych (pierwiastki) w masie PM w różnych lokalizacjach, dla trzech frakcji PM. (źródło: Juda-Rezler i Toczko 2016 na podstawie Hüeglina i in. 2005 i Roguli-Kozłowskiej 2014).....	34
Rysunek 3.3. Burza piaskowa nad Polską dnia 23.04.2019 roku widoczna na zdjęciach NASA (wvs.earthdata.nasa.gov).....	50
Rysunek 3.4. Emisja pyłów zawieszony z sektora komunalno-bytowego na terenie Poznania (autor: D. Jankowiak-Krysiak)	54
Rysunek 3.5. Elektrociepłownia Karolin w Poznaniu (źródło: archiwum RWMS w Poznaniu).....	62
Rysunek 3.6. Zamieć piaskowa na DK 60 w okolicach Ciecchanowa (23 kwietnia 2019 r.) (źródło: Polish Storm Chaser).....	64
Rysunek 3.7. Główne źródła emisji pyłów i ich prekursorów na obszarze Europy w 2017 roku (źródło: opracowanie własne na podstawie EEA 2019).....	68
Rysunek 3.8 Emisja pyłu $\text{PM}_{2,5}$ w Polsce w latach 2015-2017 wg kategorii SNAP (opracowanie własne na podstawie KOBIZE 2019).....	72
Rysunek 3.9. Emisja pyłu PM_{10} w Polsce w latach 2015-2017 wg kategorii SNAP (opracowanie własne na podstawie KOBIZE 2019).....	73
Rysunek 3.10. Schemat wnikania pyłów zawieszonych do wnętrza organizmu oraz skutki zdrowotne obserwowane przy użyciu technik obrazowania PET lub SPECT (źródło: Zaheer i in. 2018).....	78
Rysunek 4.1. Rozmieszczenie stanowisk pomiarowych pyłu PM_{10} i $\text{PM}_{2,5}$ należących do GIOŚ na terenie Polski (www.powietrze.gios.gov.pl/pjp/maps/sensors).....	117
Rysunek 5.1. Średnie dobowe stężenia PM_{10} na wybranych europejskich stacjach tła miejskiego w 2014 r. (Chlebowska-Styś i in., 2017).....	123
Rysunek 5.2. Godzinowe stężenia PM_{10} uśrednione w ciągu roku dla wybranych stacji tła miejskiego (Chlebowska-Styś i in., 2017).....	123
Rysunek 5.3. Średnioroczne oraz sezonowe wartości stężeń PM_{10} i $\text{PM}_{2,5}$ (w $\mu\text{g}/\text{m}^3$) w 2018 roku w wybranych miastach (źródło: opracowanie własne na podstawie danych PMS/GIOŚ).....	127
Rysunek 5.4. Średnie roczne stężenia PM_{10} (WSa) oraz liczba dni z przekroczeniami wartości $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ w Polsce w latach 2007-2015. (źródło: Iwanek i in. 2016).....	128
Rysunek 5.5. Termiczna klasyfikacja miesięcy i lat wg danych IMGW – PIB. (źródło: Chlebowska-Styś i in., 2017).....	128
Rysunek 5.6. Roczny przebieg średnich dobowych stężeń PM_{10} (a) i $\text{PM}_{2,5}$ (b) w 2015 roku (źródło: Chlebowska-Styś i in. 2020).....	131
Rysunek 5.7. Uśredniony dobowy przebieg stężeń PM_{10} w 2015 roku (źródło: Chlebowska i in. 2020).....	131
Rysunek 5.8. Procentowy udział emisji komunikacyjnej w średnim rocznym stężeniu PM_{10} w Warszawie w 2015 roku (źródło: Chlebowska-Styś i in. 2020).....	132
Rysunek 6.1. Poznań z lotu ptaka – widok na Ostrów Tumski (źródło: aveos.pl).....	137
Rysunek 6.2. Współczesny układ terenów zieleni w Poznaniu w porównaniu do założeń z 1932 roku (źródło: Urbański i in., 2008).....	139
Rysunek 6.3. Lokalizacja punktów pomiarowych (źródło: opracowanie własne).....	140

Rysunek 6.4. Pobornik pyłu PM ₁₀ przy ul. Szymanowskiego (autor: B. Gruchociak).....	141
Rysunek 6.5. Najbliższe otoczenie stacji monitoring powietrza przy ul. Szymanowskiego od strony północnej (a), południowej (b), wschodniej (c) i zachodniej (d) (autor: B. Gruchociak).....	141
Rysunek 6.6. Stacja monitoringu powietrza przy ul. Polanka (autor: Anna Chlebowska-Styś).....	142
Rysunek 6.7. Najbliższe otoczenie stacji monitoring powietrza przy ul. Polanka od strony północnej (a), południowej (b), wschodniej (c) i zachodniej (d) (autor: B. Gruchociak).....	143
Rysunek 6.8. Obszary reprezentatywności dla stacji monitoringu powietrza przy ul. Szymanowskiego (źródło: Ekometria, 2016).....	144
Rysunek 6.9. Obszary reprezentatywności dla stacji monitoringu powietrza przy ul. Polanka (źródło: Ekometria, 2016).....	145
Rysunek 6.10. Najbliższe otoczenie stanowiska pomiarowego przy ul. Jana Pawła II (autor: Anna Chlebowska-Styś).....	146
Rysunek 6.11. Róże wiatrów wykonane dla stacji pomiarowej przy ul. Polanka za 2016 rok (a) i 2017 rok (b) oraz dla stacji przy ul. Dąbrowskiego za 2016 rok (c) i 2017 rok (d) (źródło; opracowanie własne na podstawie danych GIOŚ).....	148
Rysunek 6.12. Przebieg prędkości wiatru, temperatury powietrza i sumy opadów podczas pierwszej (a) i drugiej (b) kampanii pomiarowej (źródło: opracowanie własne na podstawie danych GIOŚ i IMGW)...	149
Rysunek 6.13. Róże wiatrów wykreślone dla pierwszej (a) i drugiej (b) kampanii pomiarowej (źródło: opracowanie własne na podstawie danych GIOŚ).....	150
Rysunek 6.14. Schematy impaktorów wykorzystanych do poboru próbek pyłu zawieszonego: Impaktor Harvard'a (Sarmat i in., 2003).....	151
Rysunek 6.15. Waga Xa 60/220 firmy RADWAG w pokoju wagowym WIOŚ w Poznaniu (obecnie CLB GIOŚ) (autor: Anna Chlebowska-Styś).....	152
Rysunek 6.16. Filtry ze stanowiska przy ul. Jana Pawła II po ekspozycji w sezonie jesienno-zimowym (autor: Anna Chlebowska-Styś).....	152
Rysunek 7.1. Średnie stężenia pyłów PM ₁₀ (a) i PM _{2,5} (b) w sezonie grzewczym 2016 i poza sezonem grzewczym 2017 na wybranych stanowiskach w Polsce oraz na dwóch stanowiskach pomiarowych w Poznaniu w trakcie dwóch sesji pomiarowych (źródło: opracowanie własne na podstawie pomiarów własnych oraz danych GIOŚ).....	163
Rysunek 7.2. Średnie stężenia pyłu PM ₁ na wybranych stanowiskach w Polsce oraz na stanowisku pomiarowym w Poznaniu w trakcie dwóch sesji pomiarowych (źródło: opracowanie własne na podstawie pomiarów własnych oraz Witkowska i Lewandowska 2016, Samek i in. 2017, Widziejcz i in. 2016, Rogula-Kozłowska i Klejnowski 2012, Klejnowski i in. 2012, Rogula-Kozłowska i in. 2014, Majewski i in. 2018)	164
Rysunek 7.3. Średnie roczne stężenie (Sa) PM ₁₀ i liczba dni z przekroczeniami normy dobowej (L>50) na wybranych stanowiskach w Polsce w latach 2016 i 2017 (źródło: opracowanie własne na podstawie danych GIOŚ).....	167
Rysunek 7.4. Średnie roczne stężenie (Sa) PM _{2,5} na wybranych stanowiskach w Polsce w latach 2016 i 2017 (źródło: opracowanie własne na podstawie danych GIOŚ).....	168
Rysunek 7.5. Stężenia pyłu PM ₁₀ , PM _{2,5} i PM ₁ w zależności od temperatury podczas pierwszej (a) i drugiej (b) sesji pomiarowej (źródło: opracowanie własne).....	171
Rysunek 7.6. Stężenia pyłów (od lewej) PM ₁₀ , PM _{2,5} i PM ₁ w zależności od prędkości i kierunku wiatru na stanowisku pomiarowym przy ul. Jana Pawła II podczas pierwszej (a) i drugiej (b) sesji pomiarowej (źródło: opracowanie własne).....	172
Rysunek 7.7. Stężenia pyłu PM ₁₀ w zależności od kierunku i prędkości wiatru na stanowisku przy ul. Szymanowskiego podczas pierwszej (a) i drugiej (b) sesji pomiarowej (źródło: opracowanie własne).....	173
Rysunek 7.8. Stężenia pyłu PM _{2,5} w zależności od kierunku i prędkości wiatru na stanowisku przy ul. Polanka podczas pierwszej (a) i drugiej (b) sesji pomiarowej (źródło: opracowanie własne).....	173

Rysunek 7.9. Udział frakcji PM _{2,5} w pyle PM ₁₀ na stanowisku pomiarowym przy ul. Jana Pawła II podczas pierwszej (a) i drugiej (b) sesji pomiarowej (źródło: opracowanie własne na podstawie badań własnych).....	175
Rysunek 7.10. Udział frakcji PM _{2,5} w pyle PM ₁₀ na stanowisku pomiarowym przy ul. Polanka podczas pierwszej (a) i drugiej (b) sesji pomiarowej (źródło: opracowanie własne na podstawie wyników pomiarów automatycznych wykonywanych w ramach PMS).....	176
Rysunek 7.11. Udział pierwiastków śladowych: As, Br, Cd, Cr, Mn, Ni, Pb, V, Zn i Fe w pyle PM ₁₀ (a) oraz As, Br, Cd, Cr, Ni, Pb i V w pyle PM ₁₀ w Poznaniu podczas dwóch sesji pomiarowych oraz na wybranych stanowiskach w Polsce i Europie (źródło: opracowanie własne na podstawie danych własnych oraz Majewski i in. 2011, Rogula-Kozłowska i in. 2015, Aldabe i in. 2011, Fernandez-Camacho i in. 2012, Contini i in. 2010, Sanchez-Jimenez i in. 2012, Theodosi i in. 2010, Byrd i in. 2010, Gu i in. 2011, Gianini i in. 2012, Vercauteren i in. 2011).....	182
Rysunek 7.12. Przebieg stężeń pierwiastków śladowych w PM ₁₀ na stanowisku przy ul. Jana Pawła II (PM10JP) i ul. Szymanowskiego (PMSzym) na tle stężeń pyłu PM10 podczas pierwszej sesji pomiarowej (źródło: opracowanie własne).....	185
Rysunek 7.13. Przebieg stężeń pierwiastków śladowych w PM ₁₀ na stanowisku przy ul. Jana Pawła II (PM10JP) i ul. Szymanowskiego (PMSzym) na tle stężeń pyłu PM ₁₀ podczas drugiej sesji pomiarowej (źródło: opracowanie własne).....	187
Rysunek 7.14. Przebieg stężeń anionów i kationów rozpuszczalnych w wodzie w PM _{2,5} na stanowisku przy ul. Polanka (a i b) oraz przy ul. Jana Pawła II (c i d) podczas pierwszej sesji pomiarowej (źródło: opracowanie własne).....	195
Rysunek 7.15. Przebieg stężeń anionów i kationów rozpuszczalnych w wodzie w PM _{2,5} na stanowisku przy ul. Polanka (a i b) oraz przy ul. Jana Pawła II (c i d) podczas drugiej sesji pomiarowej (źródło: opracowanie własne).....	196
Rysunek 7.16. Przebieg stężeń anionów i kationów rozpuszczalnych w wodzie w PM ₁₀ na stanowisku przy ul. Jana Pawła II (a i b) oraz przy ul. Szymanowskiego (c i d) podczas drugiej sesji pomiarowej (źródło: opracowanie własne).....	197
Rysunek 7.18. Udział OC i EC w PM [%] na stanowiskach pomiarowych w Poznaniu podczas dwóch sesji pomiarowych (źródło: opracowanie własne).....	206
Rysunek 8.1. Wartość współczynnika wzbogacenia (EF) dla pierwiastków śladowych w PM ₁₀ na stanowisku przy ul. Jana Pawła II (a) i przy ul. Szymanowskiego (b) podczas pierwszej sesji pomiarowej (źródło: opracowanie własne).....	211
Rysunek 8.2. Wartość współczynnika wzbogacenia (EF) dla pierwiastków śladowych w PM ₁₀ na stanowisku przy ul. Jana Pawła II (a) i przy ul. Szymanowskiego (b) podczas drugiej sesji pomiarowej (źródło: opracowanie własne).....	211
Rysunek 8.3. Profile zidentyfikowanych źródeł (=czynników) przedstawiające stężenie składnika (słupki, lewa oś) oraz wyjaśnioną wariancję (czarne punkty, prawa oś) wyodrębnione dla pyłu PM _{2,5} ze stanowiska przy ul. Polanka (słupki błędów wskazują niepewności uzyskane podczas analizy) (źródło: opracowanie własne na podstawie wyników uzyskanych z analizy PMF wykonanej programem EPA PMF5.0).....	225
Rysunek 8.4. Przebieg stężeń zidentyfikowanych źródeł (= czynników) w PM _{2,5} przy ul. Polanka podczas dwóch sesji pomiarowych na tle temperatury powietrza (źródło; opracowanie własne na podstawie wyników uzyskanych z analizy PMF z wykorzystaniem programu EPA PMF5.0).....	226
Rysunek 8.5. Udział zidentyfikowanych źródeł (=czynników) w PM _{2,5} na stanowisku przy ul. Polanka podczas dwóch sesji pomiarowych (a), pierwszej sesji pomiarowej (b) oraz drugiej sesji pomiarowej (c) (źródło: opracowanie własne na podstawie wyników uzyskanych z analizy PMF wykonanej programem EPA PMF5.0).....	227
Rysunek 8.6. Wykresy biegunowe wykonane dla zidentyfikowanych źródeł (czynników) w kolejności: emisja z sektora komunalno-bytowego (a), napływ związany z procesami spalania(b), pył mineralny(c), emisja z komunikacji drogowej (d) dla pierwszej sesji pomiarowej (źródło: opracowanie własne z wykorzystaniem EPA PMF5.0 i Openair).....	230

- Rysunek 8.7. Wykresy biegunowe wykonane dla zidentyfikowanych źródeł (= czynników) w kolejności: emisja z sektora komunalno-bytowego (a), napływ związany z procesami spalania(b), pył mineralny(c), emisja z komunikacji drogowej (d) dla drugiej sesji pomiarowej (źródło: opracowanie własne z wykorzystaniem EPA PMF5.0 i Openair).....231
- Rysunek 8.8. Profile zidentyfikowanych źródeł (=czynników) przedstawiające stężenie składnika (słupki, lewa oś) oraz wyjaśnioną wariancję (czarne punkty, prawa oś) wyodrębnione dla pyłu $PM_{2,5}$ ze stanowiska przy ul. Jana Pawła II (słupki błędów wskazują niepewności uzyskane podczas analizy) (źródło: opracowanie własne na podstawie wyników uzyskanych z analizy PMF wykonanej programem EPA PMF5.0).....233
- Rysunek 8.9. Przebieg stężeń zidentyfikowanych źródeł (= czynników) w $PM_{2,5}$ przy ul. Jana Pawła II podczas dwóch sesji pomiarowych na tle temperatury powietrza (źródło; opracowanie własne na podstawie wyników uzyskanych z analizy PMF z wykorzystaniem programu EPA PMF5.0).....234
- Rysunek 8.10. Udział zidentyfikowanych źródeł (=czynników) w $PM_{2,5}$ na stanowisku przy ul. Jana Pawła II podczas dwóch sesji pomiarowych (a), pierwszej sesji pomiarowej (b) oraz drugiej sesji pomiarowej (c) (źródło: opracowanie własne na podstawie wyników uzyskanych z analizy PMF wykonanej programem EPA PMF5.0).....235
- Rysunek 8.11. Wykresy biegunowe wykonane dla zidentyfikowanych źródeł (= czynników) w kolejności: emisja z sektora komunalno-bytowego (a), emisja z komunikacji (b), pył mineralny (c), napływ związany z procesami spalania (d) dla pierwszej sesji pomiarowej (źródło: opracowanie własne z wykorzystaniem EPA PMF5.0 i Openair).....237
- Rysunek 8.12. Wykresy biegunowe wykonane dla zidentyfikowanych źródeł (= czynników) w kolejności: emisja z sektora komunalno-bytowego (a), emisja z komunikacji drogowej (b), pył mineralny (c), napływ związany z procesami spalania (d) dla drugiej sesji pomiarowej (źródło: opracowanie własne z wykorzystaniem EPA PMF5.0 i Openair).....237
- Rysunek 8.13. Wykresy biegunowe wykonane dla jednogodzinnych stężeń PM_{10} (a), $PM_{2,5}$ (b), SO_2 (c) i NO_x (d) dla stanowiska przy ul. Polanka w 2017 roku (źródło: opracowanie własne z wykorzystaniem danych PMS i pakietu Openair)239

ZAŁĄCZNIKI

Załącznik 1a. Podstawowe warunki meteorologiczne na stacji przy ul. Polanka (ciśnienie atmosferyczne, kierunek i prędkość wiatru, temperatura, wilgotność względna) oraz na stacji pomiarowej IMGW Poznań-Ławica (opad) w trakcie pierwszej kampanii pomiarowej.

Data	Ciśnienie atmosferyczne [hPa]	Kierunek wiatru [°]	Prędkość wiatru [m/s]	Temperatura [°C]	Wilgotność względna [%]	Suma opadów [mm]
25.10.2016	1013	323	1	9	93	0,3
26.10.2016	1022	244	0	6	89	0,0
27.10.2016	1023	192	1	9	83	0,0
28.10.2016	1019	227	3	11	87	0,7
29.10.2016	1017	258	3	9	79	0,4
30.10.2016	1018	273	2	7	80	0,0
31.10.2016	1019	253	1	7	86	2,2
01.11.2016	1010	218	2	10	95	6,1
02.11.2016	1000	250	4	6	85	1,1
03.11.2016	1009	262	3	4	80	0,0
04.11.2016	1010	165	1	4	82	0,0
05.11.2016	997	111	1	5	85	2,8
06.11.2016	992	229	1	7	90	0,0
07.11.2016	997	268	1	4	89	0,0
08.11.2016	1003	85	1	2	91	5,1
09.11.2016	1002	238	1	1	86	0,0
10.11.2016	1001	34	1	0	90	0,1
11.11.2016	1010	4	2	1	87	0,0
12.11.2016	1020	14	1	-1	86	0,0
13.11.2016	1023	295	1	0	88	0,0
14.11.2016	1027	179	1	-1	93	0,0
15.11.2016	1018	175	2	0	92	5,5
16.11.2016	1008	212	2	6	93	1,5
17.11.2016	1001	181	2	9	89	0,2
18.11.2016	998	166	3	10	79	1,5
19.11.2016	1003	183	1	8	86	8,4
20.11.2016	1005	133	1	6	89	0,0
21.11.2016	1005	110	1	9	89	0,0
22.11.2016	1007	105	1	10	87	0,0
Min.	992	nd	0	-1	79	0,0
Maks.	1027	nd	4	11	95	8,4
Śr.	1010	nd	2	5	87	1,2

Załącznik 1b. Podstawowe warunki meteorologiczne na stacji przy ul. Polanka (ciśnienie atmosferyczne, kierunek i prędkość wiatru, temperatura, wilgotność względna) oraz na stacji pomiarowej IMGW Poznań-Ławica (opad) w trakcie drugiej kampanii pomiarowej.

Data	Ciśnienie atmosferyczne [hPa]	Kierunek wiatru [°]	Prędkość wiatru [m/s]	Temperatura [°C]	Wilgotność względna [%]	Suma opadów [mm]
05.06.2017	1008	246	1	18	66	0,0
06.06.2017	1000	78	2	19	76	34,9
07.06.2017	1005	212	2	16	69	4,0
08.06.2017	1011	219	2	17	57	0,0
09.06.2017	1009	140	1	21	53	0,5
10.06.2017	1011	273	2	18	66	0,0
11.06.2017	1012	198	1	20	60	3,0
12.06.2017	1003	254	2	20	67	1,4
13.06.2017	1006	253	5	17	65	0,0
14.06.2017	1010	270	2	16	68	0,0
15.06.2017	1011	222	0	19	63	0,6
16.06.2017	1005	255	2	18	75	3,5
17.06.2017	1010	262	3	14	88	1,5
18.06.2017	1016	272	2	20	66	0,0
19.06.2017	1015	256	1	23	67	0,0
20.06.2017	1008	275	1	24	62	0,0
21.06.2017	1010	271	2	18	58	0,0
22.06.2017	1006	231	1	20	56	10,0
23.06.2017	1002	252	3	18	87	0,6
24.06.2017	1005	253	2	19	76	0,0
25.06.2017	1003	230	2	20	78	3,4
26.06.2017	1004	245	2	17	76	1,2
27.06.2017	1005	313	1	18	62	0,0
28.06.2017	996	45	2	21	75	0,4
29.06.2017	986	151	1	22	77	14,8
30.06.2017	993	218	4	17	83	1,0
01.07.2017	998	237	2	17	80	8,3
02.07.2017	1005	260	4	17	81	0,0
Min.	986	nd	0	14	53	0,0
Maks.	1016	nd	5	24	88	34,9
Śr.	1005	nd	2	19	70	3,2

Załącznik 2a. 24-godzinne stężenia pyłu zawieszonego PM₁₀ podczas dwóch sesji pomiarowych.

I kampania pomiarowa			II kampania pomiarowa		
Data	ul. Jana Pawła II	ul. Szymanowskiego	Data	ul. Jana Pawła II	ul. Szymanowskiego
	Stężenie PM ₁₀ [µg/m ³]			Stężenie PM ₁₀ [µg/m ³]	
2016-10-25	22,4	34,0	2017-06-05	15,4	18,4
2016-10-26	31,0	28,5	2017-06-06	12,5	17,8
2016-10-27	35,5	49,9	2017-06-07	5,2	13,1
2016-10-28	16,8	35,1	2017-06-08	12,8	18,0
2016-10-29	11,8	13,8	2017-06-09	29,8	20,0
2016-10-30	12,5	16,5	2017-06-10	8,8	11,1
2016-10-31	12,1	23,7	2017-06-11	23,2	19,4
2016-11-01	11,1	18,1	2017-06-12	77,4	20,5
2016-11-02	9,4	8,7	2017-06-13	13,6	bd
2016-11-03	18,5	17,8	2017-06-14	13,8	16,2
2016-11-04	25,8	36,2	2017-06-15	11,7	14,6
2016-11-05	24,3	41,3	2017-06-16	10,5	12,8
2016-11-06	32,4	47,9	2017-06-17	9,7	11,8
2016-11-07	20,6	29,6	2017-06-18	11,3	13,8
2016-11-08	bd	43,9	2017-06-19	16,4	bd
2016-11-09	68,6	42,8	2017-06-20	18,9	19,7
2016-11-10	46,9	69,6	2017-06-21	19,6	15,6
2016-11-11	28,0	42,5	2017-06-22	42,8	22,6
2016-11-12	48,0	36,6	2017-06-23	19,3	15,7
2016-11-13	44,3	46,5	2017-06-24	18,7	16,2
2016-11-14	38,9	68,5	2017-06-25	16,9	12,5
2016-11-15	14,8	37,4	2017-06-26	9,5	13,7
2016-11-16	10,2	17,2	2017-06-27	22,6	17,2
2016-11-17	11,2	16,2	2017-06-28	23,5	21,3
2016-11-18	17,4	23,0	2017-06-29	23,0	15,7
2016-11-19	bd	25,5	2017-06-30	13,8	8,9
2016-11-20	19,2	15,8	2017-07-01	10,7	10,9
2016-11-21	27,7	35,0	2017-07-02	7,4	11,7
Min.	9,39	8,69	Min.	5,2	1,0
Max.	68,59	69,58	Max.	42,8	22,6
Śr.	25,37	32,92	Śr.	18,5	14,7
Mediana	21,46	34,46	Mediana	15,1	15,67
Odchylenie std.	14,64	15,52	Odchylenie std.	8,46	5,19

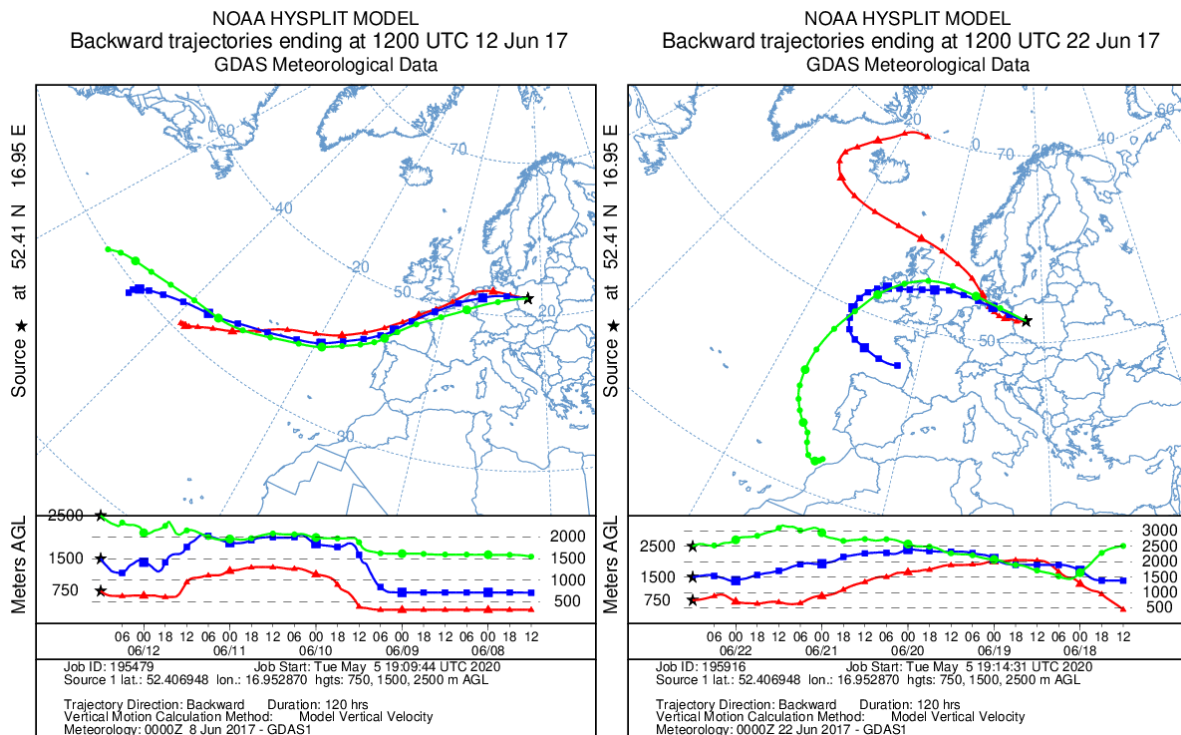
Załącznik 2b. 24-godzinne stężenia pyłu zawieszonego PM_{2,5} podczas dwóch sesji pomiarowych.

I kampania pomiarowa			II kampania pomiarowa		
Data	ul. Jana Pawła II	ul. Polanka	Data	ul. Jana Pawła II	ul. Polanka
	Stężenie PM _{2,5} [μg/m ³]			Stężenie PM _{2,5} [μg/m ³]	
2016-10-25	14,2	33,3	2017-06-05	9,0	12,7
2016-10-26	15,8	26,8	2017-06-06	4,4	13,9
2016-10-27	22,4	44,3	2017-06-07	4,0	7,9
2016-10-28	6,5	28,5	2017-06-08	10,3	10,7
2016-10-29	5,3	9,3	2017-06-09	10,0	13,7
2016-10-30	8,6	9,8	2017-06-10	8,6	10,3
2016-10-31	8,0	17,7	2017-06-11	10,1	14,3
2016-11-01	2,2	17,7	2017-06-12	7,6	12,5
2016-11-02	2,4	16,0	2017-06-13	8,8	9,5
2016-11-03	10,9	7,2	2017-06-14	11,0	12,8
2016-11-04	15,5	10,8	2017-06-15	1,2	10,6
2016-11-05	15,8	27,5	2017-06-16	bd	9,4
2016-11-06	20,4	35,2	2017-06-17	9,8	7,2
2016-11-07	12,1	41,5	2017-06-18	bd	9,0
2016-11-08	17,6	24,3	2017-06-19	10,0	12,1
2016-11-09	39,9	36,5	2017-06-20	8,4	13,5
2016-11-10	31,5	52,2	2017-06-21	9,4	8,4
2016-11-11	17,2	88,5	2017-06-22	10,9	13,0
2016-11-12	12,9	46,4	2017-06-23	bd	11,7
2016-11-13	26,7	50,7	2017-06-24	8,7	12,1
2016-11-14	25,6	58,3	2017-06-25	7,0	10,4
2016-11-15	9,9	59,0	2017-06-26	6,6	8,2
2016-11-16	3,8	35,2	2017-06-27	11,6	12,2
2016-11-17	bd	15,4	2017-06-28	9,5	17,1
2016-11-18	7,3	13,3	2017-06-29	7,0	11,1
2016-11-19	bd	17,7	2017-06-30	4,4	7,7
2016-11-20	9,6	18,5	2017-07-01	6,1	7,7
2016-11-21	13,4	19,7	2017-07-02	4,2	7,8
Min.	2,2	7,2	Min.	1,2	7,2
Max.	39,9	88,5	Max.	11,6	17,1
Śr.	15,5	30,8	Śr.	7,8	11,0
Mediana	13,4	27,2	Mediana	8,4	10,9
Odchylenie std.	9,83	19,1	Odchylenie std.	2,48	2,5

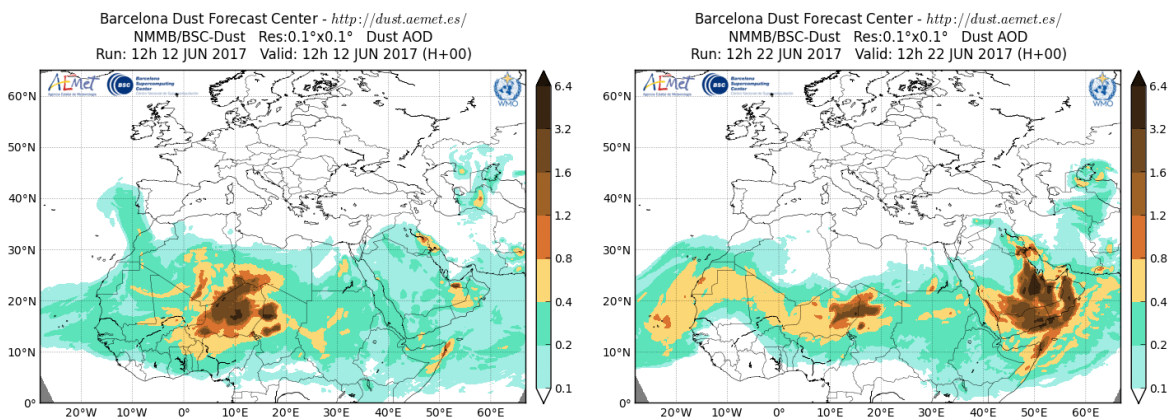
Załącznik 2c. 24-godzinne stężenia pyłu zawieszonego PM₁ podczas dwóch sesji pomiarowych.

I kampania pomiarowa		II kampania pomiarowa	
Data	ul. Jana Pawła II	Data	ul. Jana Pawła II
	stężenie PM ₁ [µg/m ³]		stężenie PM ₁ [µg/m ³]
2016-10-25	9,77	2017-06-05	6,20
2016-10-26	14,84	2017-06-06	2,72
2016-10-27	15,54	2017-06-07	bd
2016-10-28	3,73	2017-06-08	3,23
2016-10-29	3,78	2017-06-09	5,59
2016-10-30	5,96	2017-06-10	3,76
2016-10-31	2,47	2017-06-11	6,48
2016-11-01	1,00	2017-06-12	4,70
2016-11-02	2,00	2017-06-13	bd
2016-11-03	9,20	2017-06-14	5,54
2016-11-04	12,29	2017-06-15	4,27
2016-11-05	10,27	2017-06-16	4,58
2016-11-06	10,84	2017-06-17	4,08
2016-11-07	8,77	2017-06-18	4,38
2016-11-08	7,28	2017-06-19	5,17
2016-11-09	22,87	2017-06-20	6,96
2016-11-10	14,47	2017-06-21	7,13
2016-11-11	8,75	2017-06-22	9,44
2016-11-12	8,96	2017-06-23	7,27
2016-11-13	15,93	2017-06-24	6,99
2016-11-14	7,76	2017-06-25	6,46
2016-11-15	3,63	2017-06-26	6,91
2016-11-16	2,92	2017-06-27	10,35
2016-11-17	2,98	2017-06-28	9,23
2016-11-18	4,70	2017-06-29	4,64
2016-11-19	3,92	2017-06-30	4,70
2016-11-20	6,71	2017-07-01	3,91
2016-11-21	7,53	2017-07-02	3,98
Min.	1,00	Min.	2,72
Max.	22,87	Max.	10,35
Śr.	8,59	Śr.	5,72
Mediana	8,75	Mediana	5,36
Odchylenie std.	5,29	Odchylenie std.	1,95

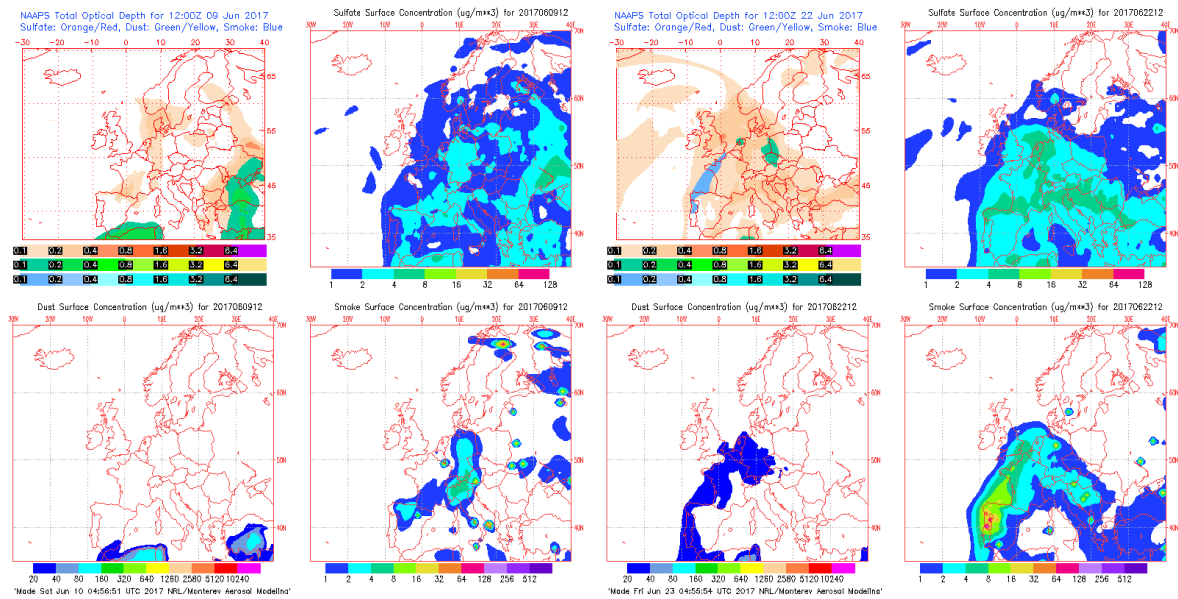
Załącznik 3a. 5-dniowe trajektorie wsteczne obliczone dla stanowiska przy ul. Jana Pawła II w dniu 12.06.2017 i 22.06.2017 r. (źródło: <https://ready.arl.noaa.gov/HYSPLIT.php>)



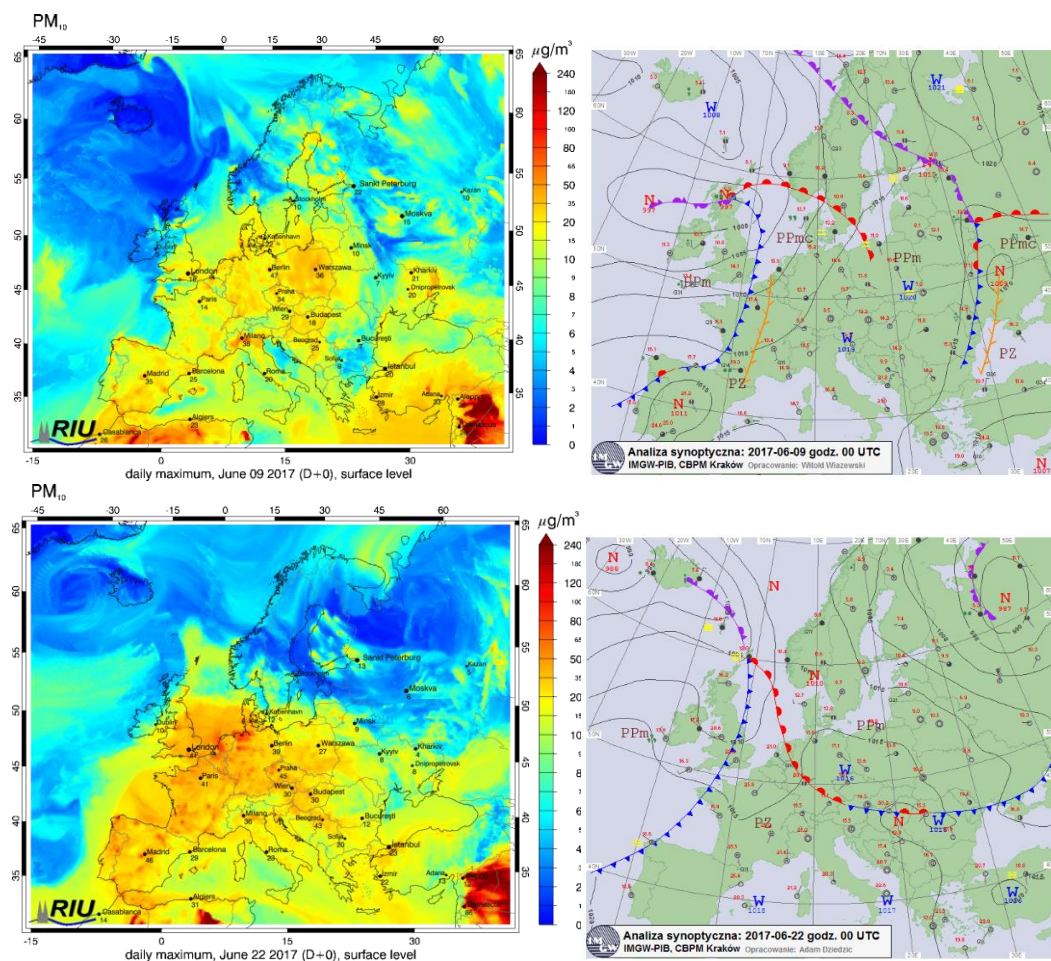
Załącznik 3b. Rozkład pyłu wygenerowany dla dni 12.06.2017 i 22.06.2017 r. (źródło: <https://dust.aemet.es/forecast/nmb-bsc-dust-forecast-aod>)



Załącznik 3c. Rozkład aerozolu atmosferycznego w dniach 12.06.2017 i 22.06.2017 r. (źródło: <https://www.nrlmry.navy.mil/aerosol/>)



Załącznik 4c. Rozkład stężeń pyłu PM₁₀ na obszarze Europy oraz mapy synoptyczne dla dni 12.06.2017 i 22.06.2017 r. (źródło: http://pogodynka.pl/polska/mapa_synoptyczna, <http://db.eurad.uni-koeln.de/de/vorhersage/eurad-im.php>)



Załącznik 4a. Steżenia pierwiastków śladowych w PM₁₀ na stanowisku przy ul. Jana Pawła II i ul. Szymanowskiego wraz z kierunkiem wiatru i opadem atmosferycznym podczas pierwszej sesji pomiarowej.

Frakcja	Stanowisko	Data	As	Br	Cd	Cr	Mn	Mo	Ni	Pb	V	Zn	Al	Fe	Kierunek wiatru	Opad mm
			ng/m ³													
PM10	Jana Pawła II	2016-10-25	0,952	<go	0,524	13,333	6,190	<go	8,714	15,237	1,619	45,712	<go	464,264	NW	0,3
PM10	Jana Pawła II	2016-10-27	4,105	<go	0,308	118,021	8,210	1,539	16,677	16,933	2,360	51,314	<go	533,662	SW	0
PM10	Jana Pawła II	2016-10-29	<go	<go	0,102	6,222	3,060	0,255	45,948	4,590	1,530	10,199	<go	163,190	SW	0,4
PM10	Jana Pawła II	2016-10-31	<go	<go	0,209	2,406	<go	<go	1,778	6,275	1,517	23,010	<go	88,903	SW	2,2
PM10	Jana Pawła II	2016-11-02	<go	<go	0,146	<go	<go	<go	1,746	4,366	<go	18,435	<go	33,959	SW	1,1
PM10	Jana Pawła II	2016-11-04	3,090	<go	0,258	4,687	11,847	<go	4,533	16,482	1,906	56,657	113,314	589,750	SE	0
PM10	Jana Pawła II	2016-11-06	2,077	<go	0,312	8,619	3,635	<go	1,921	13,500	2,544	22,327	132,406	194,714	SW	0
PM10	Jana Pawła II	2016-11-08	3,063	<go	0,255	26,239	8,678	0,510	6,841	17,867	3,727	42,371	53,602	655,980	E	5,1
PM10	Jana Pawła II	2016-11-10	<go	<go	0,261	2,036	7,309	<go	20,621	19,838	<go	51,162	266,249	519,447	NE	0,1
PM10	Jana Pawła II	2016-11-12	1,602	<go	0,481	5,500	11,748	1,068	24,403	2,670	0,854	85,438	<go	971,859	N	0
PM10	Jana Pawła II	2016-11-14	2,824	<go	0,339	8,471	10,165	<go	13,328	25,414	0,904	67,770	64,946	488,507	S	0
PM10	Jana Pawła II	2016-11-16	2,274	<go	0,341	<go	4,549	<go	8,643	17,058	<go	24,450	<go	250,185	SW	1,5
PM10	Jana Pawła II	2016-11-18	1,086	<go	0,163	4,073	9,776	0,543	17,271	11,406	0,869	29,872	146,643	594,721	SE	1,5
PM10	Jana Pawła II	2016-11-20	<go	<go	0,752	4,208	14,028	1,002	21,593	15,030	1,002	46,092	182,866	1027,054	SE	0
PM10	Szymanowskiego	2016-10-25	0,703	<go	0,281	<go	5,096	0,351	10,174	12,476	0,351	89,615	103,673	207,346	NW	0,3
PM10	Szymanowskiego	2016-10-27	4,557	1,753	0,491	<go	11,394	0,526	5,206	24,540	0,684	91,149	171,781	294,482	SW	0
PM10	Szymanowskiego	2016-10-29	<go	<go	0,070	<go	1,931	<go	5,651	2,106	<go	57,916	119,343	85,120	SW	0,4
PM10	Szymanowskiego	2016-10-31	0,351	<go	0,211	<go	4,041	<go	4,340	6,502	0,843	73,801	153,753	70,287	SW	2,2
PM10	Szymanowskiego	2016-11-02	<go	<go	0,088	<go	1,409	<go	1,586	1,409	<go	58,136	140,054	4,404	SW	1,1
PM10	Szymanowskiego	2016-11-04	9,176	<go	0,600	<go	8,470	0,529	3,953	37,057	0,512	104,112	115,582	347,629	SE	0
PM10	Szymanowskiego	2016-11-06	0,881	<go	0,282	<go	5,284	0,352	2,079	11,097	0,299	82,788	147,962	71,339	SW	0
PM10	Szymanowskiego	2016-11-08	1,756	<go	6,340	3,038	29,857	0,351	6,217	47,420	0,492	87,814	187,922	230,951	E	5,1
PM10	Szymanowskiego	2016-11-10	2,106	3,510	0,491	<go	7,196	<go	3,264	16,849	0,351	96,530	130,754	167,611	NE	0,1
PM10	Szymanowskiego	2016-11-12	0,877	1,754	0,246	<go	3,507	<go	1,754	9,996	0,579	77,164	72,780	177,127	N	0
PM10	Szymanowskiego	2016-11-14	2,466	7,047	0,564	1,920	7,928	0,176	14,270	29,949	0,687	114,511	236,068	238,710	S	0
PM10	Szymanowskiego	2016-11-16	1,052	<go	0,140	6,294	2,981	<go	4,260	8,065	<go	68,378	64,871	265,622	SW	1,5
PM10	Szymanowskiego	2016-11-18	0,876	<go	0,193	11,568	5,959	0,351	4,452	11,217	0,561	77,118	104,284	391,722	SE	1,5
PM10	Szymanowskiego	2016-11-20	0,878	<go	0,211	17,918	3,338	<go	6,675	12,297	0,299	70,266	69,387	286,333	SE	0

Załącznik 4b. Stężenia pierwiastków śladowych w PM₁₀ na stanowisku przy ul. Jana Pawła II i ul. Szymanowskiego wraz z kierunkiem wiatru i opadem atmosferycznym podczas drugiej sesji pomiarowej.

Frakcja	Stanowisko	Data	As	Br	Cd	Cr	Mn	Mo	Ni	Pb	V	Zn	Al	Fe	Kierunek wiatru	Opad mm
			ng/m ³													
PM10	Jana Pawła II	2017-06-05	<go	<go	<go	<go	10,292	<go	3,088	2,573	<go	34,736	304,258	541,618	SW	0
PM10	Jana Pawła II	2017-06-07	<go	<go	<go	<go	5,307	<go	<go	<go	<go	28,304	149,183	242,939	SW	4
PM10	Jana Pawła II	2017-06-09	<go	<go	<go	<go	17,102	<go	0,380	4,751	<go	<go	362,945	800,000	SE	0,5
PM10	Jana Pawła II	2017-06-11	2,228	<go	0,111	<go	12,256	<go	0,223	8,356	<go	83,561	285,778	469,612	S	3
PM10	Jana Pawła II	2017-06-13	<go	<go	<go	<go	8,022	<go	0,229	<go	<go	20,628	720,834	167,316	SW	0
PM10	Jana Pawła II	2017-06-15	<go	<go	<go	<go	8,272	<go	0,236	15,954	<go	26,589	339,754	33,680	SW	0,6
PM10	Jana Pawła II	2017-06-17	<go	<go	<go	<go	2,970	<go	0,238	<go	<go	<go	<go	86,130	W	1,5
PM10	Jana Pawła II	2017-06-19	2,405	<go	1,383	<go	15,632	<go	3,968	28,257	<go	46,294	211,627	434,077	SW	0
PM10	Jana Pawła II	2017-06-21	<go	<go	<go	<go	13,197	<go	0,240	13,796	<go	19,795	271,130	238,138	W	0
PM10	Jana Pawła II	2017-06-23	<go	<go	<go	<go	4,597	<go	<go	<go	<go	37,354	79,306	185,622	SW	0,6
PM10	Jana Pawła II	2017-06-25	<go	<go	<go	<go	3,133	<go	<go	<go	<go	9,400	64,544	165,434	SW	3,4
PM10	Jana Pawła II	2017-06-27	<go	<go	<go	<go	10,780	<go	5,031	6,588	<go	59,887	165,888	399,449	NW	0
PM10	Jana Pawła II	2017-06-29	<go	<go	<go	<go	4,782	<go	<go	<go	<go	27,494	BD	BD	SE	14,8
PM10	Jana Pawła II	2017-07-01	<go	<go	<go	<go	<go	<go	<go	<go	<go	<go	37,607	126,552	SW	8,3
PM10	Szymanowskiego	2017-06-03	<go	<go	0,036	<go	5,991	<go	0,290	1,271	0,654	9,259	268,700	81,699	SW	0
PM10	Szymanowskiego	2017-06-05	<go	<go	0,036	<go	4,539	<go	<go	2,905	0,508	11,800	30,499	109,832	SW	4
PM10	Szymanowskiego	2017-06-07	<go	<go	0,054	<go	4,539	<go	0,853	2,905	0,327	12,527	355,470	80,789	SE	0,5
PM10	Szymanowskiego	2017-06-09	0,726	<go	0,091	<go	8,896	<go	0,381	6,899	0,490	34,493	177,547	73,161	S	3
PM10	Szymanowskiego	2017-06-11	1,997	<go	0,145	<go	5,083	<go	0,436	10,530	0,399	13,071	84,055	180,636	SW	0
PM10	Szymanowskiego	2017-06-13	bd	bd	bd	bd	bd	bd	bd	bd	bd	bd	bd	bd	SW	0,6
PM10	Szymanowskiego	2017-06-15	<go	<go	0,036	1,452	4,538	<go	0,635	9,984	0,436	16,157	104,927	112,551	W	1,5
PM10	Szymanowskiego	2017-06-17	<go	<go	0,036	0,327	1,634	<go	1,652	0,091	0,345	9,441	131,261	66,266	SW	0
PM10	Szymanowskiego	2017-06-19	bd	bd	bd	bd	bd	bd	bd	bd	bd	bd	bd	bd	W	0
PM10	Szymanowskiego	2017-06-21	<go	<go	0,036	0,454	6,717	<go	0,508	0,091	0,762	10,892	274,671	245,080	SW	0,6
PM10	Szymanowskiego	2017-06-23	<go	<go	0,073	0,890	4,539	<go	0,817	0,908	0,890	18,157	178,487	176,127	SW	3,4
PM10	Szymanowskiego	2017-06-25	<go	<go	0,054	0,200	2,723	0,363	0,690	0,908	0,399	17,973	145,783	91,137	NW	0
PM10	Szymanowskiego	2017-06-27	<go	<go	0,036	0,672	5,446	<go	0,399	1,089	0,418	19,970	86,777	88,047	SE	14,8
PM10	Szymanowskiego	2017-06-29	<go	<go	0,054	0,799	5,265	<go	0,418	4,176	0,654	9,078	150,330	157,047	SW	8,3
PM10	Szymanowskiego	2017-07-01	0,726	<go	0,036	0,853	2,723	0,363	0,617	2,542	<go	19,971	137,616	68,989	SW	0
PM10	Szymanowskiego	2017-07-03	<go	<go	0,036	1,253	4,357	0,363	0,672	0,908	0,436	10,167	160,312	104,394	SW	0

Załącznik 5a. Stężenia jonów rozpuszczalnych w wodzie w PM_{2,5} na stanowisku przy ul. Jana Pawła II i ul. Polanka wraz z kierunkiem wiatru i opadem atmosferycznym podczas pierwszej sesji pomiarowej.

Stanowisko	Fracja	Data	F ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	PO ₄ ³⁻	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Kierunek wiatru	Opad mm
			µg/m ³											
Polanka	PM2,5	2016-10-25	0,015	0,598	5,742	0,420	5,904	0,524	1,496	0,190	0,025	0,147	NW	0,3
Polanka	PM2,5	2016-10-26	0,018	0,687	2,815	0,417	2,537	0,517	0,732	0,186	0,027	0,184	SW	0,0
Polanka	PM2,5	2016-10-27	0,012	1,139	11,643	0,447	4,480	0,535	1,716	0,218	0,032	0,203	S	0,0
Polanka	PM2,5	2016-10-28	0,008	0,667	11,595	0,425	3,978	0,603	1,599	0,104	0,040	0,155	SW	0,7
Polanka	PM2,5	2016-10-29	0,020	1,196	0,870	0,419	0,940	1,053	0,050	0,079	0,077	0,131	W	0,4
Polanka	PM2,5	2016-10-30	0,020	0,569	1,050	0,378	1,196	0,781	0,092	0,096	0,054	0,122	W	0,0
Polanka	PM2,5	2016-10-31	0,019	0,439	2,154	0,394	1,427	0,527	0,412	0,136	0,036	0,173	SW	2,2
Polanka	PM2,5	2016-11-01	0,012	0,502	3,710	0,391	2,102	0,451	0,772	0,098	0,027	0,127	SW	6,1
Polanka	PM2,5	2016-11-02	0,018	0,383	0,870	0,385	0,965	0,552	0,080	0,049	0,039	0,151	SW	1,1
Polanka	PM2,5	2016-11-03	0,026	0,430	1,079	0,427	1,458	0,475	0,268	0,095	0,034	0,171	W	0,0
Polanka	PM2,5	2016-11-04	0,023	0,797	5,415	0,419	2,085	0,523	0,928	0,201	0,033	0,205	S	0,0
Polanka	PM2,5	2016-11-05	0,019	1,038	7,973	0,420	3,278	0,504	1,389	0,259	0,029	0,160	SE	2,8
Polanka	PM2,5	2016-11-06	0,022	1,169	12,612	0,433	4,133	0,528	1,780	0,232	0,030	0,158	SW	0,0
Polanka	PM2,5	2016-11-07	0,019	0,661	4,937	0,405	3,085	0,493	1,053	0,151	0,025	0,135	W	0,0
Polanka	PM2,5	2016-11-08	0,025	1,396	4,666	0,434	5,741	0,519	1,470	0,218	0,030	0,184	E	5,1
Polanka	PM2,5	2016-11-09	0,039	2,370	6,753	0,430	3,349	0,547	1,415	0,318	0,031	0,188	SW	0,0
Polanka	PM2,5	2016-11-10	0,063	3,858	21,816	0,420	7,939	0,716	2,540	0,528	0,439	0,384	NE	0,1
Polanka	PM2,5	2016-11-11	0,020	1,440	15,010	0,430	5,794	0,536	2,153	0,222	0,030	0,171	N	0,0
Polanka	PM2,5	2016-11-12	0,035	2,261	5,368	0,432	4,781	0,601	1,495	0,357	0,028	0,151	N	0,0
Polanka	PM2,5	2016-11-13	0,047	2,648	5,413	0,437	3,798	0,572	1,447	0,462	0,032	0,163	NW	0,0
Polanka	PM2,5	2016-11-14	0,033	2,557	6,099	0,463	5,993	0,573	1,748	0,375	0,030	0,140	W	0,0
Polanka	PM2,5	2016-11-15	0,018	1,044	7,901	0,436	5,578	0,514	1,640	0,173	0,026	0,129	S	5,5
Polanka	PM2,5	2016-11-16	0,016	0,564	2,615	0,404	2,302	0,619	0,589	0,100	0,040	0,176	SW	1,5
Polanka	PM2,5	2016-11-17	0,014	0,447	2,283	0,823	1,796	0,672	0,453	0,106	0,045	0,289	S	0,2
Polanka	PM2,5	2016-11-18	0,015	0,389	3,285	0,921	2,966	0,687	0,800	0,147	0,039	0,283	SE	1,5
Polanka	PM2,5	2016-11-19	0,016	0,557	2,980	0,951	1,836	0,728	0,581	0,148	0,034	0,251	S	8,4
Polanka	PM2,5	2016-11-20	0,015	0,671	3,386	0,946	1,854	0,722	0,668	0,136	0,035	0,225	SE	0,0
Polanka	PM2,5	2016-11-21	0,015	0,709	3,676	0,895	3,871	0,739	0,988	0,263	0,041	0,276	SE	0,0
Polanka	PM2,5	2016-11-22	0,025	1,161	3,609	0,894	5,028	0,753	1,162	0,314	0,044	0,336	SE	0,0
Polanka	PM2,5	2016-11-23	0,037	2,280	6,713	0,894	4,975	0,792	1,535	0,495	0,042	0,343	S	0,0
Jana Pawła II	PM2,5	2016-10-25	0,023	0,689	2,104	0,655	2,634	0,767	0,497	0,138	0,059	0,354	NW	0,3
Jana Pawła II	PM2,5	2016-10-26	0,022	1,210	1,891	0,680	1,658	0,746	0,501	0,147	0,055	0,436	SW	0,0
Jana Pawła II	PM2,5	2016-10-27	0,023	1,098	7,094	0,704	2,782	0,895	1,324	0,136	0,080	0,329	S	0,0
Jana Pawła II	PM2,5	2016-10-28	0,025	0,741	1,547	0,719	1,148	0,821	0,139	0,080	0,056	0,248	SW	0,7
Jana Pawła II	PM2,5	2016-10-29	0,037	0,966	0,677	0,711	0,942	0,842	0,047	0,077	0,070	0,286	W	0,4
Jana Pawła II	PM2,5	2016-10-30	0,029	0,791	0,883	0,679	1,039	0,698	0,105	0,115	0,047	0,296	W	0,0
Jana Pawła II	PM2,5	2016-10-31	0,032	1,475	2,352	0,831	1,472	1,366	0,119	0,175	0,106	0,498	SW	2,2
Jana Pawła II	PM2,5	2016-11-01	0,027	0,818	1,471	0,704	1,147	0,795	0,172	0,113	0,051	0,554	SW	6,1
Jana Pawła II	PM2,5	2016-11-02	0,032	0,702	0,638	0,630	0,889	0,619	0,051	0,079	0,056	0,526	SW	1,1
Jana Pawła II	PM2,5	2016-11-03	0,028	0,812	1,143	0,762	1,184	0,670	0,205	0,113	0,045	0,268	W	0,0
Jana Pawła II	PM2,5	2016-11-04	0,024	0,834	3,078	0,736	1,596	0,729	0,598	0,125	0,048	0,352	S	0,0

Stanowisko	Fracja	Data	F ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	PO ₄ ³⁻	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Kierunek wiatru	Opad mm
			µg/m ³											
Jana Pawła II	PM2,5	2016-11-05	0,023	0,840	3,680	0,794	1,978	0,762	0,791	0,133	0,048	0,337	SE	2,8
Jana Pawła II	PM2,5	2016-11-06	0,021	0,940	4,547	0,818	2,417	0,730	1,028	0,129	0,049	0,388	SW	0,0
Jana Pawła II	PM2,5	2016-11-07	0,029	0,886	1,107	0,731	1,342	0,711	0,232	0,099	0,044	0,247	W	0,0
Jana Pawła II	PM2,5	2016-11-08	0,021	0,874	2,658	0,943	2,959	0,729	0,873	0,125	0,044	0,236	E	5,1
Jana Pawła II	PM2,5	2016-11-09	0,037	1,988	3,402	0,742	2,449	0,901	1,044	0,304	0,054	0,564	SW	0,0
Jana Pawła II	PM2,5	2016-11-10	0,020	1,439	8,607	0,767	3,447	0,819	1,809	0,184	0,056	0,397	NE	0,1
Jana Pawła II	PM2,5	2016-11-11	0,021	1,013	2,979	0,716	2,431	0,737	0,857	0,125	0,057	1,106	N	0,0
Jana Pawła II	PM2,5	2016-11-12	0,030	1,677	2,220	0,884	2,083	0,819	0,815	0,221	0,047	0,279	N	0,0
Jana Pawła II	PM2,5	2016-11-13	0,023	1,480	2,468	0,991	2,199	0,755	0,851	0,202	0,045	0,297	NW	0,0
Jana Pawła II	PM2,5	2016-11-14	0,024	1,587	3,728	0,897	3,985	0,953	1,242	0,198	0,070	0,459	W	0,0
Jana Pawła II	PM2,5	2016-11-15	0,026	1,088	2,504	0,736	2,106	0,997	0,367	0,165	0,092	0,604	S	5,5
Jana Pawła II	PM2,5	2016-11-16	0,028	0,856	1,279	0,831	1,556	0,770	0,203	0,111	0,078	1,542	SW	1,5
Jana Pawła II	PM2,5	2016-11-17	0,061	0,765	1,264	0,825	1,341	0,743	0,193	0,096	0,058	0,463	S	0,2
Jana Pawła II	PM2,5	2016-11-18	0,029	0,783	1,329	0,787	1,648	0,743	0,306	0,115	0,055	0,449	SE	1,5
Jana Pawła II	PM2,5	2016-11-19	0,105	4,201	5,517	1,092	6,043	2,896	0,104	0,586	0,289	6,485	S	8,4
Jana Pawła II	PM2,5	2016-11-20	0,033	0,919	1,754	0,737	1,685	0,869	0,433	0,183	0,059	1,248	SE	0,0
Jana Pawła II	PM2,5	2016-11-21	0,033	1,002	1,785	0,846	2,839	0,919	0,583	0,182	0,074	1,187	SE	0,0

Załącznik 5b. Stężenia jonów rozpuszczalnych w wodzie w PM_{2,5} na stanowisku przy ul. Jana Pawła II i ul. Polanka oraz w PM₁₀ na stanowisku przy ul. Jana Pawła II i przy ul. Szymanowskiego wraz z kierunkiem wiatru i opadem atmosferycznym podczas drugiej sesji pomiarowej.

Stanowisko	Frakcja	Data	F ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	PO ₄ ³⁻	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Kierunek wiatru	Opad mm
			µg/m ³											
Polanka	PM2,5	2017-06-05	0,084	0,232	1,845	1,877	2,243	2,181	0,050	0,034	0,086	0,485	SW	0,0
Polanka	PM2,5	2017-06-06	0,080	0,178	1,132	2,514	2,124	2,070	0,042	0,045	0,086	0,335	E	34,9
Polanka	PM2,5	2017-06-07	0,042	0,382	0,990	1,791	1,121	2,094	0,017	0,030	0,081	0,500	SW	4,0
Polanka	PM2,5	2017-06-08	0,090	0,355	0,978	2,668	1,505	2,163	0,024	0,033	0,104	0,590	SW	0,0
Polanka	PM2,5	2017-06-09	0,067	0,255	1,288	2,524	1,842	2,143	0,036	0,044	0,082	0,289	SE	0,5
Polanka	PM2,5	2017-06-10	0,052	0,300	1,057	1,923	1,121	2,089	0,017	0,040	0,075	0,262	W	0,0
Polanka	PM2,5	2017-06-11	0,012	0,284	1,419	1,999	1,889	2,182	0,041	0,069	0,092	1,406	SW	3,0
Polanka	PM2,5	2017-06-12	0,065	0,222	1,196	1,689	1,880	2,188	0,037	0,040	0,090	0,279	SW	1,4
Polanka	PM2,5	2017-06-13	0,130	0,257	0,849	1,788	1,623	2,142	0,023	0,020	0,108	0,392	SW	0,0
Polanka	PM2,5	2017-06-14	0,005	0,133	0,244	0,543	1,893	0,517	0,046	0,031	0,056	0,076	W	0,0
Polanka	PM2,5	2017-06-15	0,048	0,170	0,271	0,471	1,308	0,554	0,029	0,033	0,066	0,175	SW	0,6
Polanka	PM2,5	2017-06-16	0,080	0,137	0,228	0,436	1,467	0,702	0,020	0,033	0,101	0,278	SW	3,5
Polanka	PM2,5	2017-06-17	0,088	0,158	0,242	0,453	1,432	0,721	0,024	0,060	0,100	0,291	W	1,5
Polanka	PM2,5	2017-06-18	0,081	0,211	0,888	1,848	2,174	2,221	0,032	0,039	0,101	0,260	W	0,0
Polanka	PM2,5	2017-06-19	0,016	0,168	0,293	0,494	2,265	0,561	0,055	0,047	0,076	1,709	SW	0,0
Polanka	PM2,5	2017-06-20	0,015	0,167	0,334	0,512	2,135	0,538	0,057	0,039	0,070	0,279	W	0,0
Polanka	PM2,5	2017-06-21	0,005	0,169	0,402	0,421	1,286	0,633	0,021	0,031	0,084	1,544	W	0,0
Polanka	PM2,5	2017-06-22	0,068	0,178	0,484	0,428	1,394	0,619	0,030	0,049	0,087	0,429	SW	10,0
Polanka	PM2,5	2017-06-23	0,013	0,175	0,455	0,425	1,754	0,518	0,051	0,049	0,073	1,205	SW	0,6
Polanka	PM2,5	2017-06-24	0,058	0,137	0,368	0,542	2,122	0,566	0,059	0,033	0,080	0,659	SW	0,0
Polanka	PM2,5	2017-06-25	0,043	0,163	0,342	0,574	1,774	0,536	0,047	0,036	0,063	0,396	SW	3,4
Polanka	PM2,5	2017-06-26	0,049	0,140	0,355	0,439	1,042	0,508	0,025	0,032	0,077	1,483	SW	1,2
Polanka	PM2,5	2017-06-27	0,004	0,143	0,467	0,423	1,682	0,608	0,041	0,038	0,099	0,881	NW	0,0
Polanka	PM2,5	2017-06-28	0,051	0,169	0,377	0,444	3,704	0,593	0,093	0,063	0,069	0,481	NE	0,4
Polanka	PM2,5	2017-06-29	0,015	0,166	0,279	0,501	1,782	0,499	0,045	0,053	0,057	0,212	SE	14,8
Polanka	PM2,5	2017-06-30	0,006	0,172	0,359	0,381	1,330	0,465	0,035	0,028	0,052	0,175	SW	1,0
Polanka	PM2,5	2017-07-01	0,036	0,180	0,295	0,388	1,116	0,491	0,028	0,038	0,064	0,444	SW	8,3
Polanka	PM2,5	2017-07-02	0,004	0,182	0,301	0,366	1,269	0,525	0,033	0,030	0,072	1,097	W	0,0
Polanka	PM2,5	2017-07-03	0,009	0,186	0,438	0,363	0,860	0,675	0,008	0,039	0,093	0,388	SW	0,0
Polanka	PM2,5	2017-07-04	0,043	0,192	0,374	0,519	1,244	0,625	0,024	0,041	0,084	1,322	SW	0,0
Jana Pawła II	PM2,5	2017-06-05	0,030	0,529	1,384	2,241	1,825	2,312	0,037	0,044	0,255	3,272	SW	0,0
Jana Pawła II	PM2,5	2017-06-06	0,028	0,545	0,850	1,706	1,659	2,156	0,016	0,056	0,477	5,325	E	34,9
Jana Pawła II	PM2,5	2017-06-07	0,155	0,445	0,616	1,897	1,139	2,110	0,007	0,036	0,327	3,126	SW	4,0
Jana Pawła II	PM2,5	2017-06-08	0,024	0,467	0,826	1,960	1,419	2,167	0,017	0,034	0,271	3,925	SW	0,0
Jana Pawła II	PM2,5	2017-06-09	0,030	0,558	0,956	2,048	1,600	2,197	0,014	0,059	0,365	3,514	SE	0,5
Jana Pawła II	PM2,5	2017-06-10	0,033	0,547	0,877	1,774	1,172	2,370	0,009	0,082	0,280	4,319	W	0,0
Jana Pawła II	PM2,5	2017-06-11	0,026	0,515	0,981	1,681	1,914	2,117	0,025	0,050	0,373	5,307	SW	3,0
Jana Pawła II	PM2,5	2017-06-12	0,110	0,488	0,761	1,570	1,405	2,150	0,010	0,049	0,308	3,406	SW	1,4
Jana Pawła II	PM2,5	2017-06-13	0,122	0,453	0,663	1,767	1,358	2,039	0,009	0,037	0,233	2,505	SW	0,0
Jana Pawła II	PM2,5	2017-06-14	0,120	0,466	0,687	1,525	1,589	2,055	0,020	0,071	0,259	2,433	W	0,0

Stanowisko	Fracja	Data	F ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	PO ₄ ³⁻	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Kierunek wiatru	Opad mm
			µg/m ³											
Jana Pawła II	PM2,5	2017-06-15	0,010	0,123	0,150	0,328	0,290	0,420	0,004	0,024	0,051	0,436	SW	0,6
Jana Pawła II	PM2,5	2017-06-16	0,026	0,508	0,623	1,628	1,096	2,037	0,005	0,047	0,291	3,600	SW	3,5
Jana Pawła II	PM2,5	2017-06-17	0,028	0,563	0,729	1,549	1,396	2,099	0,011	0,060	0,309	2,352	W	1,5
Jana Pawła II	PM2,5	2017-06-18	0,028	0,452	0,683	1,572	1,291	1,972	0,016	0,051	0,217	2,699	W	0,0
Jana Pawła II	PM2,5	2017-06-19	0,027	0,521	0,769	1,728	2,007	2,112	0,032	0,052	0,329	3,587	SW	0,0
Jana Pawła II	PM2,5	2017-06-20	0,029	0,528	0,639	1,600	1,333	2,082	0,011	0,045	0,298	4,386	W	0,0
Jana Pawła II	PM2,5	2017-06-21	0,028	0,449	0,500	1,578	1,451	2,020	0,012	0,048	0,418	2,880	W	0,0
Jana Pawła II	PM2,5	2017-06-22	0,033	0,519	0,782	1,565	1,409	2,133	0,012	0,075	0,293	3,115	SW	10,0
Jana Pawła II	PM2,5	2017-06-23	0,027	0,396	0,953	3,891	1,490	1,929	0,027	0,051	0,126	1,604	SW	0,6
Jana Pawła II	PM2,5	2017-06-24	0,028	0,350	0,809	3,416	1,414	1,841	0,026	0,048	0,118	2,522	SW	0,0
Jana Pawła II	PM2,5	2017-06-25	0,115	0,313	0,486	4,246	0,962	2,042	0,011	0,032	0,143	0,656	SW	3,4
Jana Pawła II	PM2,5	2017-06-26	0,030	0,426	0,639	4,592	0,886	2,192	0,008	0,052	0,123	0,479	SW	1,2
Jana Pawła II	PM2,5	2017-06-27	0,030	0,438	0,971	1,808	1,788	2,128	0,032	0,064	0,129	0,547	NW	0,0
Jana Pawła II	PM2,5	2017-06-28	0,123	0,315	0,534	4,187	2,202	2,038	0,046	0,048	0,161	0,673	NE	0,4
Jana Pawła II	PM2,5	2017-06-29	0,026	0,356	0,492	4,211	1,050	2,048	0,009	0,036	0,193	0,919	SE	14,8
Jana Pawła II	PM2,5	2017-06-30	0,029	0,391	0,699	2,648	0,957	1,981	0,011	0,032	0,113	0,505	SW	1,0
Jana Pawła II	PM2,5	2017-07-01	0,030	0,366	0,503	4,070	0,856	2,003	0,007	0,028	0,123	1,771	SW	8,3
Jana Pawła II	PM2,5	2017-07-02	0,027	0,361	0,407	2,961	0,922	2,075	0,007	0,036	0,177	0,814	W	0,0
Jana Pawła II	PM10	2017-06-06	0,041	0,559	1,096	2,018	1,388	3,036	0,018	0,091	0,217	4,620	NE	34,9
Jana Pawła II	PM10	2017-06-08	0,134	0,523	1,334	1,506	1,298	2,490	0,011	0,060	0,254	1,673	SW	0,0
Jana Pawła II	PM10	2017-06-10	0,045	0,633	1,304	1,911	1,256	3,170	0,012	0,122	0,241	7,062	W	0,0
Jana Pawła II	PM10	2017-06-12	0,104	0,679	1,572	2,066	1,548	3,367	0,014	0,064	0,242	1,359	SW	1,4
Jana Pawła II	PM10	2017-06-14	0,089	0,574	1,205	4,695	1,878	2,941	0,024	0,074	0,215	2,534	W	0,0
Jana Pawła II	PM10	2017-06-16	0,093	0,756	1,031	1,684	1,132	3,220	0,008	0,081	0,211	0,862	SW	3,5
Jana Pawła II	PM10	2017-06-18	0,125	0,587	1,123	2,052	1,574	3,147	0,021	0,084	0,213	1,290	W	0,0
Jana Pawła II	PM10	2017-06-20	0,037	0,648	1,310	4,714	1,477	3,098	0,013	0,125	0,242	1,957	W	0,0
Jana Pawła II	PM10	2017-06-22	0,122	0,735	1,199	1,865	1,546	3,153	0,015	0,083	0,242	2,144	SW	10,0
Jana Pawła II	PM10	2017-06-24	0,118	0,559	1,801	1,994	2,038	2,868	0,048	0,118	0,212	1,098	SW	0,0
Jana Pawła II	PM10	2017-06-26	0,035	0,615	1,116	1,602	1,201	2,959	0,013	0,100	0,211	3,872	SW	1,2
Jana Pawła II	PM10	2017-06-28	0,109	0,557	1,082	2,264	2,997	2,860	0,061	0,140	0,215	1,455	NE	0,4
Jana Pawła II	PM10	2017-06-30	0,073	0,523	1,041	1,923	1,210	2,779	0,016	0,069	0,167	0,903	SW	1,0
Jana Pawła II	PM10	2017-07-02	0,184	0,758	0,867	2,028	1,247	3,270	0,011	0,071	0,296	7,049	W	0,0
Szymanowskiego	PM10	2017-06-04	0,003	0,102	0,019	0,072	0,060	0,416	-	-	0,033	0,741	NE	0,0
Szymanowskiego	PM10	2017-06-06	0,053	0,191	1,544	1,818	2,119	2,088	0,041	0,070	0,097	1,355	NE	34,9
Szymanowskiego	PM10	2017-06-08	0,009	0,312	2,061	1,742	1,765	2,370	0,036	0,110	0,133	1,245	SW	0,0
Szymanowskiego	PM10	2017-06-10	0,046	0,261	1,066	1,634	1,104	2,150	0,012	0,056	0,108	1,329	W	0,0
Szymanowskiego	PM10	2017-06-12	0,061	0,234	1,691	1,724	2,005	2,451	0,024	0,082	0,155	1,306	SW	1,4
Szymanowskiego	PM10	2017-06-14	0,089	0,197	0,870	0,408	2,333	0,992	0,033	0,069	0,140	1,404	W	0,0
Szymanowskiego	PM10	2017-06-16	0,048	0,181	0,528	0,495	1,212	0,661	0,018	0,057	0,107	1,784	SW	3,5
Szymanowskiego	PM10	2017-06-18	0,005	0,172	0,789	0,372	1,354	1,019	0,013	0,082	0,145	2,780	W	0,0
Szymanowskiego	PM10	2017-06-20	0,014	0,164	0,463	0,455	1,934	0,618	0,047	0,067	0,109	1,423	W	0,0
Szymanowskiego	PM10	2017-06-22	0,005	0,192	1,366	0,432	1,436	0,996	0,014	0,078	0,160	1,642	SW	10,0
Szymanowskiego	PM10	2017-06-24	0,039	0,156	0,986	0,476	2,123	0,709	0,052	0,070	0,116	1,890	SW	0,0

Stanowisko	Fracja	Data	F ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	PO ₄ ³⁻	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Kierunek wiatru	Opad mm
			µg/m ³											
Szymanowskiego	PM10	2017-06-26	0,017	0,160	0,686	0,451	1,143	0,581	0,025	0,084	0,089	2,415	SW	1,2
Szymanowskiego	PM10	2017-06-28	0,009	0,175	0,527	0,389	3,822	0,675	0,083	0,107	0,104	3,592	NE	0,4
Szymanowskiego	PM10	2017-06-30	0,016	0,154	0,346	0,391	1,239	0,480	0,030	0,048	0,071	1,988	SW	1,0
Szymanowskiego	PM10	2017-07-02	0,005	0,155	0,504	0,397	1,417	0,622	0,031	0,075	0,113	2,834	W	0,0
Szymanowskiego	PM10	2017-07-04	0,024	0,295	0,843	0,350	1,299	0,970	0,011	0,074	0,145	1,028	W	0,0

Załącznik 6a. Stężenia OC, EC i OC/EC w pyłe PM_{2,5} i PM₁ podczas pierwszej sesji pomiarowej

Lp.	Fracja	Stanowisko	Data poboru	OC µg/m ³	EC ug/m ³	OC/EC
1	PM2,5	Polanka	2016-10-25	11,94	2,87	4,16
2	PM2,5	Polanka	2016-10-26	11,66	4,51	2,58
3	PM2,5	Polanka	2016-10-27	15,73	3,50	4,50
4	PM2,5	Polanka	2016-10-28	5,56	1,67	3,33
5	PM2,5	Polanka	2016-10-29	3,51	1,14	3,07
6	PM2,5	Polanka	2016-10-30	4,27	1,51	2,83
7	PM2,5	Polanka	2016-10-31	8,13	2,63	3,10
8	PM2,5	Polanka	2016-11-01	5,54	1,39	3,98
9	PM2,5	Polanka	2016-11-02	2,91	1,21	2,40
10	PM2,5	Polanka	2016-11-03	5,47	2,37	2,31
11	PM2,5	Polanka	2016-11-04	12,21	3,35	3,64
12	PM2,5	Polanka	2016-11-05	13,97	2,52	5,54
13	PM2,5	Polanka	2016-11-06	14,98	2,85	5,26
14	PM2,5	Polanka	2016-11-07	8,89	2,62	3,40
15	PM2,5	Polanka	2016-11-08	15,37	3,30	4,66
16	PM2,5	Polanka	2016-11-09	28,09	5,20	5,41
17	PM2,5	Polanka	2016-11-10	37,94	5,14	7,38
18	PM2,5	Polanka	2016-11-11	15,02	2,35	6,38
19	PM2,5	Polanka	2016-11-12	26,48	4,40	6,02
20	PM2,5	Polanka	2016-11-13	33,33	6,22	5,36
21	PM2,5	Polanka	2016-11-14	30,14	5,52	5,46
22	PM2,5	Polanka	2016-11-15	12,62	2,82	4,47
23	PM2,5	Polanka	2016-11-16	6,73	2,45	2,75
24	PM2,5	Polanka	2016-11-17	7,04	2,57	2,74
25	PM2,5	Polanka	2016-11-18	7,67	1,84	4,17
26	PM2,5	Polanka	2016-11-19	10,16	3,46	2,94
27	PM2,5	Polanka	2016-11-20	9,61	2,79	3,45
28	PM2,5	Polanka	2016-11-21	13,56	3,94	3,44
29	PM2,5	Polanka	2016-11-22	21,25	5,91	3,60
31	PM2,5	Jana Pawła II	2016-10-25	6,22	2,25	2,77
32	PM2,5	Jana Pawła II	2016-10-26	10,06	3,72	2,71
33	PM2,5	Jana Pawła II	2016-10-27	6,43	1,77	3,64
34	PM2,5	Jana Pawła II	2016-10-28	3,36	1,07	3,15
35	PM2,5	Jana Pawła II	2016-10-29	3,31	0,83	3,98
36	PM2,5	Jana Pawła II	2016-10-30	5,22	1,72	3,03
37	PM2,5	Jana Pawła II	2016-10-31	4,47	1,22	3,66
38	PM2,5	Jana Pawła II	2016-11-01	3,33	0,95	3,51
39	PM2,5	Jana Pawła II	2016-11-02	2,35	0,85	2,75
40	PM2,5	Jana Pawła II	2016-11-03	7,13	2,59	2,76
41	PM2,5	Jana Pawła II	2016-11-04	7,85	2,79	2,81
42	PM2,5	Jana Pawła II	2016-11-05	7,64	2,23	3,43
43	PM2,5	Jana Pawła II	2016-11-06	9,41	2,74	3,43
44	PM2,5	Jana Pawła II	2016-11-07	7,15	2,77	2,58
45	PM2,5	Jana Pawła II	2016-11-08	9,10	2,63	3,45

Lp.	Frakcja	Stanowisko	Data poboru	OC µg/m ³	EC ug/m ³	OC/EC
46	PM2,5	Jana Pawła II	2016-11-09	26,66	6,64	4,01
47	PM2,5	Jana Pawła II	2016-11-10	11,32	2,46	4,60
48	PM2,5	Jana Pawła II	2016-11-11	8,81	2,40	3,67
49	PM2,5	Jana Pawła II	2016-11-12	18,29	5,31	3,44
50	PM2,5	Jana Pawła II	2016-11-13	16,76	5,08	3,30
51	PM2,5	Jana Pawła II	2016-11-14	12,10	2,91	4,15
52	PM2,5	Jana Pawła II	2016-11-15	6,94	1,93	3,60
53	PM2,5	Jana Pawła II	2016-11-16	4,96	1,78	2,79
54	PM2,5	Jana Pawła II	2016-11-17	5,51	1,70	3,23
55	PM2,5	Jana Pawła II	2016-11-18	5,93	2,07	2,86
56	PM2,5	Jana Pawła II	2016-11-19	5,63	1,21	4,65
57	PM2,5	Jana Pawła II	2016-11-20	8,04	3,61	2,23
58	PM2,5	Jana Pawła II	2016-11-21	10,06	3,75	2,68
59	PM1	Jana Pawła II	2016-10-25	5,50	1,60	3,44
60	PM1	Jana Pawła II	2016-10-26	8,81	2,14	4,12
61	PM1	Jana Pawła II	2016-10-27	6,03	1,35	4,48
62	PM1	Jana Pawła II	2016-10-28	2,54	0,65	3,90
63	PM1	Jana Pawła II	2016-10-29	3,12	0,53	5,92
64	PM1	Jana Pawła II	2016-10-30	3,98	1,06	3,77
65	PM1	Jana Pawła II	2016-10-31	1,44	0,35	4,08
66	PM1	Jana Pawła II	2016-11-01	2,44	0,56	4,34
67	PM1	Jana Pawła II	2016-11-02	1,94	0,52	3,72
68	PM1	Jana Pawła II	2016-11-03	5,26	1,56	3,36
69	PM1	Jana Pawła II	2016-11-04	5,74	1,61	3,57
70	PM1	Jana Pawła II	2016-11-05	4,94	1,26	3,93
71	PM1	Jana Pawła II	2016-11-06	5,36	1,63	3,29
72	PM1	Jana Pawła II	2016-11-07	5,32	1,73	3,08
73	PM1	Jana Pawła II	2016-11-08	5,01	1,48	3,38
74	PM1	Jana Pawła II	2016-11-09	15,25	3,76	4,06
75	PM1	Jana Pawła II	2016-11-10	5,84	1,52	3,83
76	PM1	Jana Pawła II	2016-11-11	4,88	1,43	3,42
77	PM1	Jana Pawła II	2016-11-12	11,63	3,04	3,82
78	PM1	Jana Pawła II	2016-11-13	9,20	2,83	3,25
79	PM1	Jana Pawła II	2016-11-14	5,38	1,59	3,38
80	PM1	Jana Pawła II	2016-11-15	3,42	0,98	3,51
81	PM1	Jana Pawła II	2016-11-16	3,53	0,94	3,74
82	PM1	Jana Pawła II	2016-11-17	3,45	0,84	4,09
83	PM1	Jana Pawła II	2016-11-18	4,42	1,37	3,22
84	PM1	Jana Pawła II	2016-11-19	3,29	0,45	7,38
85	PM1	Jana Pawła II	2016-11-20	5,61	2,04	2,75
86	PM1	Jana Pawła II	2016-11-21	4,90	1,75	2,79

Załącznik 6b. Stężenia OC, EC i OC/EC w pyłe PM₁₀, PM_{2,5} i PM₁ podczas drugiej sesji pomiarowej

Lp.	Frakcja	Stanowisko	Data poboru	OC µg/m ³	EC ug/m ³	OC/EC
1	PM2,5	Polanka	2017-06-05	3,87	0,71	5,45
2	PM2,5	Polanka	2017-06-06	4,21	0,61	6,95
3	PM2,5	Polanka	2017-06-07	3,31	0,60	5,51
4	PM2,5	Polanka	2017-06-08	3,91	0,82	4,78
5	PM2,5	Polanka	2017-06-09	4,73	1,01	4,68
6	PM2,5	Polanka	2017-06-10	3,82	0,67	5,71
7	PM2,5	Polanka	2017-06-11	5,22	1,16	4,49
8	PM2,5	Polanka	2017-06-12	4,42	0,77	5,77
9	PM2,5	Polanka	2017-06-13	2,88	0,45	6,36
10	PM2,5	Polanka	2017-06-14	3,35	1,08	3,09
11	PM2,5	Polanka	2017-06-15	3,98	1,30	3,07
12	PM2,5	Polanka	2017-06-16	3,76	0,71	5,30
13	PM2,5	Polanka	2017-06-17	2,60	0,48	5,44
14	PM2,5	Polanka	2017-06-18	3,51	0,45	7,79
15	PM2,5	Polanka	2017-06-19	4,55	1,22	3,74
16	PM2,5	Polanka	2017-06-20	4,89	0,91	5,40
17	PM2,5	Polanka	2017-06-21	2,90	0,65	4,44
18	PM2,5	Polanka	2017-06-22	4,65	1,11	4,19
19	PM2,5	Polanka	2017-06-23	5,44	0,94	5,78
20	PM2,5	Polanka	2017-06-24	3,99	0,78	5,10
21	PM2,5	Polanka	2017-06-25	3,53	0,58	6,08
22	PM2,5	Polanka	2017-06-26	3,15	1,00	3,15
23	PM2,5	Polanka	2017-06-27	4,03	1,60	2,51
24	PM2,5	Polanka	2017-06-28	5,75	0,96	6,00
25	PM2,5	Polanka	2017-06-29	3,85	0,64	6,00
26	PM2,5	Polanka	2017-06-30	2,83	0,63	4,52
27	PM2,5	Polanka	2017-07-01	3,24	0,62	5,23
28	PM2,5	Polanka	2017-07-02	4,73	0,59	8,07
29	PM2,5	Polanka	2017-07-03	2,72	0,48	5,69
30	PM2,5	Polanka	2017-07-04	2,66	0,67	4,00
31	PM1	Jana Pawła II	2017-06-05	2,58	0,90	2,88
32	PM1	Jana Pawła II	2017-06-06	2,20	0,60	3,67
33	PM1	Jana Pawła II	2017-06-07	1,74	0,38	4,60
34	PM1	Jana Pawła II	2017-06-08	2,31	0,84	2,75
35	PM1	Jana Pawła II	2017-06-09	2,10	0,65	3,22
36	PM1	Jana Pawła II	2017-06-10	2,61	0,87	3,01
37	PM1	Jana Pawła II	2017-06-11	2,33	0,48	4,88
38	PM1	Jana Pawła II	2017-06-12	2,12	0,26	8,11
39	PM1	Jana Pawła II	2017-06-13	1,51	0,22	6,76
40	PM1	Jana Pawła II	2017-06-14	2,03	0,85	2,40
41	PM1	Jana Pawła II	2017-06-15	2,18	0,40	5,46
42	PM1	Jana Pawła II	2017-06-16	1,60	0,18	8,93
43	PM1	Jana Pawła II	2017-06-17	2,25	0,32	7,12
44	PM1	Jana Pawła II	2017-06-18	2,63	0,47	5,57

Lp.	Frakcja	Stanowisko	Data poboru	OC µg/m ³	EC ug/m ³	OC/EC
45	PM1	Jana Pawła II	2017-06-19	3,21	0,43	7,50
46	PM1	Jana Pawła II	2017-06-20	2,86	0,66	4,35
47	PM1	Jana Pawła II	2017-06-21	2,84	0,73	3,89
48	PM1	Jana Pawła II	2017-06-22	3,24	0,72	4,49
49	PM1	Jana Pawła II	2017-06-23	2,56	0,47	5,42
50	PM1	Jana Pawła II	2017-06-24	3,52	0,50	7,00
51	PM1	Jana Pawła II	2017-06-25	2,24	0,32	6,97
52	PM1	Jana Pawła II	2017-06-26	3,76	1,28	2,94
53	PM1	Jana Pawła II	2017-06-27	3,40	1,01	3,36
54	PM1	Jana Pawła II	2017-06-28	3,33	0,92	3,63
55	PM1	Jana Pawła II	2017-06-29	1,85	0,50	3,68
56	PM1	Jana Pawła II	2017-06-30	2,10	0,39	5,38
57	PM1	Jana Pawła II	2017-07-01	2,17	0,19	11,15
58	PM1	Jana Pawła II	2017-07-02	2,09	0,22	9,42
59	PM2,5	Jana Pawła II	2017-06-05	4,41	1,16	3,79
60	PM2,5	Jana Pawła II	2017-06-06	5,07	0,70	7,25
61	PM2,5	Jana Pawła II	2017-06-07	3,60	0,53	6,76
62	PM2,5	Jana Pawła II	2017-06-08	3,90	1,10	3,54
63	PM2,5	Jana Pawła II	2017-06-09	3,95	0,86	4,61
64	PM2,5	Jana Pawła II	2017-06-10	4,90	1,13	4,35
65	PM2,5	Jana Pawła II	2017-06-11	4,07	0,70	5,78
66	PM2,5	Jana Pawła II	2017-06-12	3,21	0,28	11,40
67	PM2,5	Jana Pawła II	2017-06-13	2,89	0,29	9,84
68	PM2,5	Jana Pawła II	2017-06-14	4,09	1,22	3,34
69	PM2,5	Jana Pawła II	2017-06-15	0,82	0,12	7,01
70	PM2,5	Jana Pawła II	2017-06-16	2,76	0,20	13,48
71	PM2,5	Jana Pawła II	2017-06-17	3,08	0,34	9,05
72	PM2,5	Jana Pawła II	2017-06-18	3,82	0,59	6,43
73	PM2,5	Jana Pawła II	2017-06-19	4,34	0,85	5,14
74	PM2,5	Jana Pawła II	2017-06-20	3,56	0,34	10,60
75	PM2,5	Jana Pawła II	2017-06-21	3,17	0,79	3,99
76	PM2,5	Jana Pawła II	2017-06-22	4,10	0,76	5,41
77	PM2,5	Jana Pawła II	2017-06-23	3,39	0,55	6,12
78	PM2,5	Jana Pawła II	2017-06-24	3,51	0,43	8,12
79	PM2,5	Jana Pawła II	2017-06-25	3,35	0,34	10,00
80	PM2,5	Jana Pawła II	2017-06-26	3,16	1,18	2,68
81	PM2,5	Jana Pawła II	2017-06-27	4,30	1,00	4,29
82	PM2,5	Jana Pawła II	2017-06-28	4,65	0,94	4,94
83	PM2,5	Jana Pawła II	2017-06-29	3,12	0,52	5,97
84	PM2,5	Jana Pawła II	2017-06-30	3,43	0,41	8,29
85	PM2,5	Jana Pawła II	2017-07-01	2,70	0,19	14,19
86	PM2,5	Jana Pawła II	2017-07-02	3,72	0,21	17,68
87	PM10	Jana Pawła II	2017-06-06	7,37	1,04	7,11
88	PM10	Jana Pawła II	2017-06-08	5,87	1,39	4,22
89	PM10	Jana Pawła II	2017-06-10	8,83	2,09	4,22

Lp.	Fracja	Stanowisko	Data poboru	OC $\mu\text{g}/\text{m}^3$	EC $\mu\text{g}/\text{m}^3$	OC/EC
90	PM10	Jana Pawła II	2017-06-12	6,58	0,54	12,29
91	PM10	Jana Pawła II	2017-06-14	6,72	1,84	3,65
92	PM10	Jana Pawła II	2017-06-16	5,19	0,27	19,03
93	PM10	Jana Pawła II	2017-06-18	7,19	1,02	7,06
94	PM10	Jana Pawła II	2017-06-20	6,52	1,01	6,46
95	PM10	Jana Pawła II	2017-06-22	14,03	1,89	7,44
96	PM10	Jana Pawła II	2017-06-24	6,25	0,70	8,99
97	PM10	Jana Pawła II	2017-06-26	6,76	1,71	3,95
98	PM10	Jana Pawła II	2017-06-28	9,28	1,79	5,17
99	PM10	Jana Pawła II	2017-06-30	5,90	0,75	7,90
100	PM10	Jana Pawła II	2017-07-02	6,47	0,33	19,73
101	PM10	Szymanowskiego	2017-06-04	7,15	0,69	10,37
102	PM10	Szymanowskiego	2017-06-06	5,57	0,62	9,04
103	PM10	Szymanowskiego	2017-06-08	5,07	1,23	4,14
104	PM10	Szymanowskiego	2017-06-10	4,57	0,68	6,67
105	PM10	Szymanowskiego	2017-06-12	5,70	0,97	5,89
106	PM10	Szymanowskiego	2017-06-14	5,88	1,47	3,99
107	PM10	Szymanowskiego	2017-06-16	4,64	0,82	5,64
108	PM10	Szymanowskiego	2017-06-18	4,99	0,58	8,61
109	PM10	Szymanowskiego	2017-06-20	6,07	1,16	5,25
110	PM10	Szymanowskiego	2017-06-22	5,76	1,55	3,71
111	PM10	Szymanowskiego	2017-06-24	4,90	0,93	5,29
112	PM10	Szymanowskiego	2017-06-26	4,96	1,22	4,06
113	PM10	Szymanowskiego	2017-06-28	6,43	1,06	6,07
114	PM10	Szymanowskiego	2017-06-30	3,66	0,72	5,05
115	PM10	Szymanowskiego	2017-07-02	5,10	0,41	12,42
116	PM10	Szymanowskiego	2017-07-04	4,73	0,93	5,11