

INSPEKCJA OCHRONY ŚRODOWISKA

# Pyły drobne w atmosferze

**Kompendium wiedzy o zanieczyszczeniu  
powietrza pyłem zawieszonym w Polsce**

praca zespołowa

pod redakcją Katarzyny Judy-Rezler  
i Barbary Toczko



Biblioteka Monitoringu Środowiska  
Warszawa, 2016

**Autorzy:**

Anna Degórska (IOŚ-PIB), Tomasz Frączkowski (GIOŚ), Tomasz Gierczak (Uniwersytet Warszawski), Jacek Iwanek (IOŚ-PIB), Katarzyna Juda-Rezler (Politechnika Warszawska), Krzysztof Klejnowski (IPIŚ PAN), Dominik Kobus (IOŚ-PIB), Ewa Krajny (IMGW-PIB), Krzysztof Markowicz (Uniwersytet Warszawski), Grażyna Mitosek (IOŚ-PIB), Leszek Ośródka (IMGW-PIB), Małgorzata Paciorek (B.S. i P.P. Ekometria), Józef Pastuszka (Politechnika Śląska), Halina Pyta (IPIŚ PAN), Magdalena Reizer (Politechnika Warszawska), Patrycja Rogula-Kopiec (IPIŚ PAN), Wioletta Rogula Kozłowska (IPIŚ PAN), Krzysztof Skotak (IOŚ-PIB), Barbara Toczko (GIOŚ), Wojciech Trapp (B.S. i P.P. Ekometria)

**Redakcja naukowa:**

Prof. dr hab. inż. Katarzyna Juda-Rezler

**Recenzent:**

Prof. dr hab. inż. Józef Pacyna

**Redaktor:**

Dr inż. Barbara Toczko

**Projekt okładki:**

Tomasz Majewski



Copyright © by Główny Inspektorat Ochrony Środowiska  
Warszawa 2016

ISBN: 978-83-61227-73-1

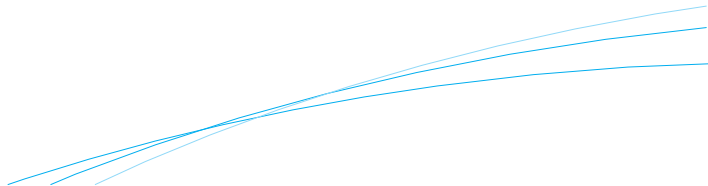
Wydanie I. Nakład egz. 750 egz.

**Druk:**

Drukarnia Pasaż sp. z o.o Kraków

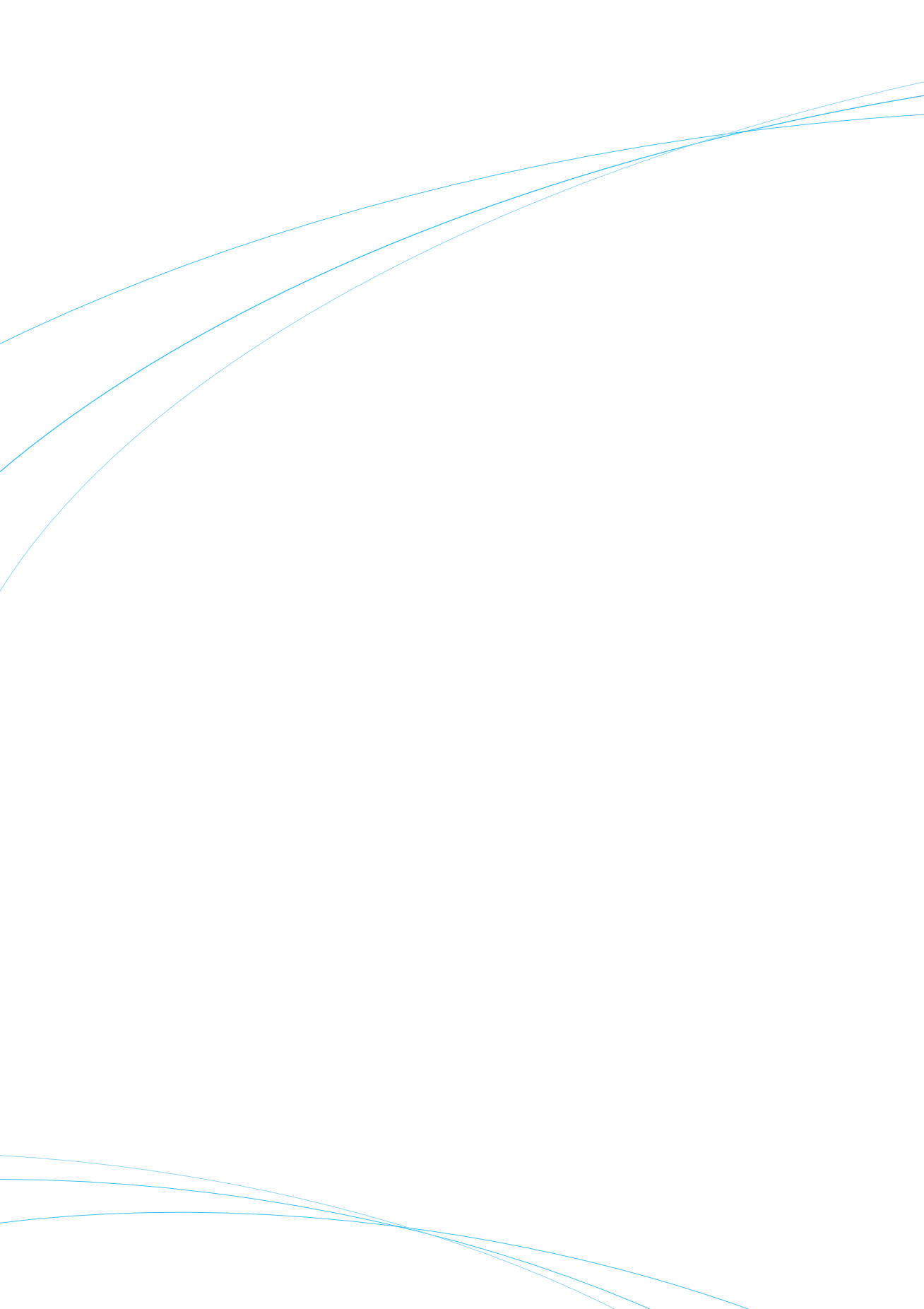
# SPIS TREŚCI

<b>1.</b>	<b>WSTĘP</b> .....	9
	<i>prof. dr hab. inż. Katarzyna Juda-Rezler</i>	
<b>2.</b>	<b>CO TO JEST PYŁ ZAWIESZONY?</b> .....	11
	<i>dr inż. Magdalena Reizer</i>	
<b>3.</b>	<b>ŹRÓDŁA ZANIECZYSZCZENIA POWIETRZA PYŁEM</b> .....	22
<b>3.1.</b>	<b>Źródła emisji pyłu pierwotnego</b> .....	22
	<i>dr inż. Anna Degórska</i>	
<b>3.2.</b>	<b>Wielkość, rozkład przestrzenny i struktura emisji pyłu pierwotnego</b> .....	26
	<i>dr inż. Anna Degórska</i>	
<b>3.3.</b>	<b>Źródła emisji prekursorów pyłu wtórnego</b> .....	30
	<i>dr inż. Anna Degórska</i>	
<b>3.4.</b>	<b>Wielkość, rozkład przestrzenny i struktura emisji prekursorów pyłu wtórnego</b> .....	30
	<i>dr inż. Anna Degórska</i>	
<b>3.5.</b>	<b>Procesy tworzenia i przemian pyłu zawieszonego w atmosferze</b> .....	34
	<i>dr hab. Tomasz Gierczak</i>	
3.5.1.	Rodzaje oraz powstawanie pyłu zawieszonego .....	34
3.5.2.	Powstawanie oraz przemiany pyłu wtórnego .....	35
3.5.2.1.	Mechanizm degradacji prekursorów wtórnego aerozolu nieorganicznego (SIA) .....	35
3.5.2.2.	Mechanizm degradacji prekursorów SOA .....	37
3.5.2.3.	Procesy przemian (starzenia się) SOA .....	42
<b>3.6.</b>	<b>Aerozole biologiczne</b> .....	43
	<i>dr hab. Józef S. Pastuszka, profesor Politechniki Śląskiej</i>	
<b>4.</b>	<b>WPŁYW WARUNKÓW ATMOSFERYCZNYCH NA ZANIECZYSZCZENIE POWIETRZA PYŁEM</b> ....	50
	<i>dr Ewa Krajny, dr Leszek Ośróodka</i>	
<b>5.</b>	<b>CHARAKTERYSTYKA FIZYKOCHEMICZNA PYŁU ZAWIESZONEGO</b> .....	60
	<i>dr hab. inż. Wioletta Rogula-Kozłowska</i>	
<b>6.</b>	<b>ODDZIAŁYWANIE PYŁU ZAWIESZONEGO NA ŚRODOWISKO</b> .....	75
<b>6.1.</b>	<b>Wpływ na zdrowie ludzi</b> .....	75
	<i>mgr inż. Krzysztof Skotak</i>	
<b>6.2.</b>	<b>Wpływ na klimat</b> .....	84
	<i>dr hab. Krzysztof Markowicz, profesor Uniwersytetu Warszawskiego</i>	
6.2.1.	Wymuszania radiacyjne .....	84
6.2.2.	Bezpośredni wpływ aerozolu na klimat .....	86
6.2.3.	Pośredni wpływ aerozolu na klimat .....	90
<b>6.3.</b>	<b>Wpływ na ekosystemy</b> .....	93
	<i>dr inż. Magdalena Reizer</i>	
<b>6.4.</b>	<b>Wpływ na materiały</b> .....	94
	<i>dr inż. Magdalena Reizer</i>	



<b>7.</b>	<b>PRZEPISY PRAWNE</b> .....	97
	<i>dr inż. Barbara Toczko</i>	
<b>7.1.</b>	<b>Pałapy emisji zanieczyszczeń</b> .....	97
<b>7.2.</b>	<b>Standardy emisyjne</b> .....	98
<b>7.3.</b>	<b>Normy jakości powietrza dla pyłu zawieszonego</b> .....	100
<b>7.4.</b>	<b>Przepisy w zakresie pomiarów i ocen jakości powietrza</b> .....	104
<b>8.</b>	<b>MONITORING PYŁU ZAWIESZONEGO W ATMOSFERZE</b> .....	106
<b>8.1.</b>	<b>Metody pomiaru stężenia pyłu zawieszonego</b> .....	106
	<i>inż. Tomasz Frączkowski</i>	
<b>8.1.1.</b>	Pomiary referencyjne pyłu zawieszonego PM10 i PM2,5 .....	106
<b>8.1.2.</b>	Pomiary ciągłe pyłu zawieszonego PM10 i PM2,5 .....	110
<b>8.2.</b>	<b>Zapewnianie jakości wyników pomiarów pyłu zawieszonego</b> .....	111
	<i>inż. Tomasz Frączkowski</i>	
<b>8.3.</b>	<b>Metody pomiaru stężenia składników oznaczanych w pyłe zawieszonym</b> .....	112
	<i>dr inż. Anna Degórska</i>	
<b>8.4.</b>	<b>Metody pomiaru optycznych właściwości aerozolu atmosferycznego</b> .....	115
	<i>dr hab. Krzysztof Markowicz, profesor Uniwersytetu Warszawskiego</i>	
<b>8.5.</b>	<b>Metody teledetekcyjne w pomiarach pyłu zawieszonego</b> .....	119
	<i>dr hab. Krzysztof Markowicz, profesor Uniwersytetu Warszawskiego</i>	
<b>9.</b>	<b>MODELOWANIE PYŁOWEGO ZANIECZYSZCZENIA ATMOSFERY I IDENTYFIKACJA ŹRÓDEŁ PYŁU</b> .....	122
<b>9.1.</b>	<b>Modelowanie dyspersji zanieczyszczeń</b> .....	122
	<i>mgr Małgorzata Paciorek, mgr inż. Wojciech Trapp</i>	
<b>9.1.1.</b>	Systemy modelowania.....	122
<b>9.1.2.</b>	Ocena jakości modeli.....	126
<b>9.2.</b>	<b>Identyfikacja źródeł pyłu metodami modelowania matematycznego</b> .....	131
<b>9.2.1.</b>	Modelowanie receptorowe .....	132
	<i>dr inż. Magdalena Reizer</i>	
<b>9.2.2.</b>	Identyfikacja przy pomocy modeli dyspersji.....	134
	<i>mgr Małgorzata Paciorek, mgr inż. Wojciech Trapp</i>	
<b>10.</b>	<b>SYSTEM OCEN JAKOŚCI POWIETRZA POD KĄTEM PYŁU ZAWIESZONEGO</b> .....	136
	<i>mgr Dominik Kobus, dr inż. Grażyna Mitosek, mgr inż. Jacek Iwanek</i>	
<b>11.</b>	<b>STAN ZANIECZYSZCZENIA POWIETRZA W POLSCE PRZEZ PYŁ ZAWIESZONY</b> .....	145
<b>11.1.</b>	<b>Stężenia pyłu zawieszonego</b> .....	145
	<i>mgr inż. Jacek Iwanek, mgr Dominik Kobus, dr inż. Grażyna Mitosek</i>	
<b>11.1.1.</b>	Stężenia pyłu w miastach .....	146
	<i>mgr inż. Jacek Iwanek, mgr Dominik Kobus, dr inż. Grażyna Mitosek</i>	
<b>11.1.2.</b>	Stężenia pyłu na obszarach pozamiejskich .....	154
	<i>mgr inż. Jacek Iwanek, mgr Dominik Kobus, dr inż. Grażyna Mitosek</i>	
<b>11.1.3.</b>	Trendy stężeń pyłu zawieszonego.....	156
	<i>mgr inż. Jacek Iwanek, mgr Dominik Kobus, dr inż. Grażyna Mitosek</i>	

11.1.4.	Wyniki rocznych ocen jakości powietrza .....	158
	<i>mgr Dominik Kobus, dr inż. Grażyna Mitosek, mgr inż. Jacek Iwanek</i>	
11.1.5.	Wskaźniki średniego narażenia na pył zawieszony PM <sub>2,5</sub> .....	164
	<i>dr inż. Barbara Toczko</i>	
11.1.6.	Wyniki modelowania .....	169
	<i>mgr Małgorzata Paciorek, mgr inż. Wojciech Trapp</i>	
<b>11.2.</b>	<b>Wyniki monitoringu optycznego</b> .....	<b>174</b>
	<i>dr hab. Krzysztof Markowicz, profesor Uniwersytetu Warszawskiego</i>	
<b>11.3.</b>	<b>Epizody wysokich stężeń pyłu zawieszonego</b> .....	<b>179</b>
	<i>dr Ewa Krajny, dr Leszek Ośródk</i>	
<b>11.4.</b>	<b>Stężenia składników pyłu zawieszonego</b> .....	<b>190</b>
11.4.1.	Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne.....	190
	<i>mgr inż. Jacek Iwanek, mgr Dominik Kobus, dr inż. Grażyna Mitosek</i>	
11.4.2.	Metale ciężkie.....	197
11.4.2.1.	Arsen, kadm, nikiel i ołów.....	197
	<i>mgr Dominik Kobus, mgr inż. Jacek Iwanek, dr inż. Grażyna Mitosek</i>	
11.4.2.2.	Rtęć .....	202
	<i>dr inż. Halina Pyta</i>	
11.4.3.	Wybrane kationy i aniony .....	213
	<i>dr inż. Anna Degórska</i>	
11.4.4.	Węgiel organiczny i węgiel elementarny .....	219
	<i>dr inż. Krzysztof Klejnowski, mgr inż. Patrycja Rogula-Kopiec</i>	
<b>11.5.</b>	<b>Polska na tle Europy</b> .....	<b>230</b>
	<i>mgr Dominik Kobus, dr inż. Grażyna Mitosek, mgr inż. Jacek Iwanek</i>	
<b>12.</b>	<b>ZARZĄDZANIE JAKOŚCIĄ POWIETRZA</b> .....	<b>240</b>
	<i>dr inż. Barbara Toczko</i>	
<b>12.1.</b>	<b>Rozwiązania stosowane w Polsce</b> .....	<b>241</b>
	<i>dr inż. Barbara Toczko</i>	
<b>12.2.</b>	<b>Modelowanie zintegrowane w zarządzaniu jakością powietrza</b> .....	<b>243</b>
	<i>prof. dr hab. inż. Katarzyna Juda-Rezler</i>	
12.2.1.	Systemy modeli zintegrowanych .....	243
12.2.2.	Modelowanie zintegrowane w aspekcie zarządzania jakością powietrza .....	246
12.2.3.	System RIAT+ .....	247
<b>13.</b>	<b>UDOSTĘPNIANIE WYNIKÓW POMIARÓW I OCEN ZANIECZYSZCZENIA POWIETRZA PYŁEM ZAWIESZONYM</b> .....	<b>249</b>
	<i>dr inż. Barbara Toczko</i>	
<b>14.</b>	<b>BIBLIOGRAFIA</b> .....	<b>252</b>
<b>15.</b>	<b>WYKAZ STOSOWANYCH SKRÓTÓW I OZNACZEŃ</b> .....	<b>274</b>



## *Szanowni Państwo,*

Jakość powietrza i jego wpływ na środowisko, a co najważniejsze na ludzkie życie i zdrowie, nabiera coraz większego znaczenia wraz ze wzrostem świadomości społecznej oraz wiedzy eksperckiej w tej dziedzinie.

Wychodząc naprzeciw tym oczekiwaniom przedkładam publikację, która jest obiektywnym podręcznikiem pozwalającym wnikliwym czytelnikom rozwikłać meandry jakości i wpływu zanieczyszczeń powietrza na stan zdrowia i jakość środowiska. Jakość powietrza jest jednym z kluczowych problemów środowiskowych w Polsce, a nad jego rozwiązaniem wspólnie pochylają się instytucje rządowe, samorządowe, środowisko akademickie oraz przemysł. Niniejsze Kompendium jest jednym z przykładów takiej współpracy.

Do pierwszego w Polsce tak szerokiego i szczegółowego studium na temat pyłów drobnych w atmosferze, którego inicjatorem jest Główny Inspektorat Ochrony Środowiska, zaproszeni zostali wybitni eksperci z Politechniki Warszawskiej, Uniwersytetu Warszawskiego, Politechniki Śląskiej, Instytutu Ochrony Środowiska – PIB, Instytutu Podstaw Inżynierii Środowiska PAN oraz Instytutu Meteorologii i Gospodarki Wodnej - PIB, a także doświadczeni pracownicy Głównego Inspektoratu Ochrony Środowiska. W efekcie tej wielomiesięcznej współpracy powstało merytorycznie bogate opracowanie, które dziś oddajemy do Państwa dyspozycji.

Pragnę podziękować wszystkim autorom, dzięki którym powstało to Kompendium. Jestem głęboko przekonany, że tak wszechstronne opracowanie i zebranie w jednym miejscu wiedzy na temat pyłów atmosferycznych przybliży nas do znalezienia skutecznych metod poprawy jakości powietrza.

Zapraszam do lektury



**Dr inż. Marek Haliniak**  
Główny Inspektor Ochrony Środowiska





# 1. WSTĘP

*prof. dr hab. inż. Katarzyna Juda-Rezler*

Kompendium, które macie Państwo przed sobą powstało w celu zebrania w jednym miejscu możliwie najszerszego zakresu wiadomości o pyłach atmosferycznych. Trzeba jednak wziąć pod uwagę, że pyły – niejednorodne zanieczyszczenia powietrza atmosferycznego – powstają w tak wielu procesach naturalnych (np. burze piaskowe) i antropogenicznych (np. spalanie paliw kopalnych), podlegają tyłu fizycznym i chemicznym procesom w atmosferze, a w końcu oddziałują na zdrowie ludzkie, klimat i środowisko przyrodnicze w tak różnorodny sposób, że książka ta z pewnością nie wyczerpuje wszystkich zagadnień związanych z tym zanieczyszczeniem. Pyły, drobne cząstki (ziarna) materii stałej lub ciekłej, po emisji do atmosfery, pozostają w niej w stanie zawieszonym, tworząc aerozol atmosferyczny, o różnych – w zależności od morfologii, frakcji, powierzchni, kształtu i składu chemicznego cząstek – właściwościach. Za tzw. całkowity pył zawieszony uważamy wszystkie cząstki o średnicy aerodynamicznej od nanometrów do ok. 100 mikrometrów. Skład chemiczny cząstek jest heterogeniczny, odmienny w zależności od źródła emisji i w zależności od czasu ich przebywania w atmosferze. Oznacza to, że nawet pył o określonej frakcji, np. pył drobny PM<sub>2,5</sub>, występujący w tym samym stężeniu w dwóch różnych miejscach na świecie – będzie miał różny wpływ na zdrowie ludzkie i inne receptory, ze względu na różny skład chemiczny.

Trzeba także podkreślić, że pyły atmosferyczne mają charakter zarówno pierwotny, kiedy pochodzą bezpośrednio z emisji do atmosfery, jak i wtórny, kiedy powstają dopiero w atmosferze, na skutek zachodzących w niej przemian prekursorów cząstek wtórnych, jak również przemian samych cząstek. A zatem, za występujące obecnie na całym świecie problemy z dotrzymywaniem standardów jakości powietrza dla pyłów (ustanawianych najczęściej dla pyłów PM<sub>10</sub> i PM<sub>2,5</sub>), odpowiadają nie tylko źródła i procesy prowadzące do emisji pyłów, ale także ich gazowych prekursorów, również powszechnie emitowanych do atmosfery, przede wszystkim dwutlenku siarki, tlenków azotu, amoniaku i węglowodorów.

Badania wskazują, że podstawowymi składnikami pyłu są materia węglowa, zarówno organiczna (pierwotna i wtórna), jak i nieorganiczna oraz węgiel pierwiastkowy (sadza), materia mineralna, w tym pierwiastki śladowe, wtórny aerozol nieorganiczny (przede wszystkim siarczany, azotany i związki amonowe) oraz woda. Wiele ze składników pyłu, np. benzo(a)piren, arsen, ołów, kadm, czy nikiel ma poważnie negatywny wpływ na zdrowie ludzkie oraz ekosystemy lądowe i wodne. Jeśli chodzi o wpływ na zdrowie człowieka, to dotyczy on przede wszystkim chorób układu oddechowego i naczyniowo-kръżeniowego, przy czym pyły wywołują lub/i pogłębiają niektóre choroby, a badania epidemiologiczne wskazują, że wpływają na skrócenie statystycznej długości życia. Wpływ na ekosystemy wiąże się zarówno z zakłócaniem procesu fotosyntezy poprzez depozycję na roślinności, jak i ze zmianami chemizmu i biologii ekosystemów po depozycji na podłożu (np. kwaśne aerozole powodują zakwaszenie gleb i wód). Pyły atmosferyczne mają także korodujący, brudzący i niszczący wpływ na materiały budowlane, w tym na zabytki kultury materialnej. Obniżają również przejrzystość atmosfery oraz mają istotny wpływ na sumaryczne wymuszenie radiacyjne, wynikające z działalności antropogenicznej, zarówno pozytywne (przede wszystkim sadza), jak i negatywne (przede wszystkim aerozol siarczany), co oznacza, że mają wpływ na zachodzące obecnie globalne zmiany klimatu.

Pyły pierwotne emitowane są z prawie wszystkich głównych rodzajów działalności antropogenicznej, jakie rozróżnia się w systematykach źródeł emisji zanieczyszczeń do atmosfery. Jednakże udziały poszczególnych typów źródeł w całkowitej emisji pyłów są odmiennie w różnych krajach, na co poważny wpływ ma udział określonych nośników energii pierwotnej w bilansie jej pozyskiwania, rozwijane w danym kraju gałęzie przemysłu, struktura floty samochodowej, jakość dróg, a także klimat.

W Polsce, w związku z utrzymującą się przewagą węgla w bilansie paliwowo-energetycznym kraju, przeważający udział w całkowitej emisji pyłów do atmosfery ma sektor energetyki zawodowej i ciepłownictwa, sektor komunalno-bytowy (indywidualne ogrzewanie budynków, małe ciepłownie lokalne) oraz przemysł,

a także transport, zwłaszcza drogowy. Trzeba przy tym pamiętać, że o ile wielkość emisji z dużych energetycznych i ciepłowniczych źródeł spalania, z przemysłu i transportu jest regulowana różnego rodzaju aktami prawnymi, co wymusza stosowanie w takich źródłach wysoko sprawnych instalacji oczyszczania gazów odlotowych – to emisja ze spalania np. bardzo niskiej jakości węgla, drewna, czy wręcz odpadów w paleniskach domowych nie jest w żaden sposób normowana ani kontrolowana. Ponadto, niekontrolowane warunki spalania w starszego typu piecach/paleniskach domowych (powszechnie w Polsce używanych) oraz niewielka wysokość, na jaką gazy spalinowe są emitowane, powoduje ich znacznie większy wpływ na jakość powietrza w przyziemnej warstwie atmosfery, niż ma to miejsce w przypadku źródeł wysokich – np. elektrowni, spalającej w kontrolowanych warunkach węgiel wysokiej jakości, wyposażonej w odpylacze o sprawności ponad 99% i emitującej smugę zanieczyszczeń na dużej wysokości.

Pyły, jako pierwsze wśród zanieczyszczeń powietrza, skupiły na sobie uwagę naszych przodków. Występują w atmosferze ziemskiej od wieków, towarzysząc ludzkości przynajmniej od momentu udomowienia ognia, czego – jak się obecnie uważa – dokonał *Homo erectus* około 1 mln lat temu (Kaplan, 2012). Jak pisał Juda (1968), pierwszą książkę, która dotyczyła zapylenia atmosfery, dzieło pt. „*De re metallica*” napisał Georgius Agricola już prawie 500 lat temu (w 1524 r.). Również ochrona atmosfery przed zanieczyszczeniem rozpoczęła się od odpylania gazów odlotowych, która to technologia znana jest od około 120 lat. W Polsce badania nad określaniem stężeń i charakterystyk pyłów rozpoczęto w 1955 r., w utworzonej przez profesora Jana Judę – nazywanego przez Uczniów „*Wielkim Magiem od cząstek pyłu*” – Pracowni Konimetrii i Mechaniki Aerozoli Zakładu Termoenergetyki PAN. Pierwszy polski podręcznik z tej dziedziny „*Badania pyłów i urządzeń odpylających*” ukazał się w 1959 r. (Juda, 1959).

Niestety, pomimo iż umiemy już postawić diagnozę dotyczącą zarówno zanieczyszczenia powietrza atmosferycznego przez pyły, jak i jego skutków, nie umiemy jeszcze – a dotyczy to skali światowej – skutecznie temu zanieczyszczeniu i tym skutkom przeciwdziałać ani im zapobiegać. W efekcie, to właśnie pyły zawieszony są tym zanieczyszczeniem, którego stężenia w powietrzu wielu obszarów na świecie są wyższe, lub znacznie wyższe niż dopuszczalne, i które najczęściej są przyczyną złej lub bardzo złej jakości powietrza atmosferycznego. Polska jest przy tym jednym z krajów, w którym – zwłaszcza krótkoterminowe (średnio-dobowe) standardy jakości powietrza – są przekraczane na przeważającym obszarze państwa, i krajem plasującym się od wielu lat na jednym z pierwszych miejsc w rankingu krajów o najbardziej zanieczyszczonym powietrzu w Europie (rankingi opracowywane przez Europejską Agencję Środowiska, np. EEA, 2015b).

Za zły stan jakości powietrza w Polsce odpowiadają w dużej mierze standardy zachowań i przyzwyczajenia jej mieszkańców. Wybór sposobu ogrzewania mieszkań, czy środka transportu wpływa na jakość powietrza, którym oddychamy, i którym oddychają nasze dzieci. Zrozumienie – w większości skomplikowanych – procesów w jakich biorą udział pyły atmosferyczne – może wpłynąć na zmianę tych zachowań i poprawę jakości powietrza.

Mając to wszystko na uwadze zaprosiliśmy do napisania Kompendium 20 specjalistów z całego kraju, którzy przedstawili w tej książce poszczególne aspekty związane z zanieczyszczeniem powietrza atmosferycznego przez pyły. Dziękuję serdecznie wszystkim Autorom za chęć podzielenia się swoją wiedzą z Czytelnikami i za czas poświęcony temu wspólnemu dziełu. Jako że jest to pierwsza tego typu publikacja w kraju, zachęcam Czytelników do podzielenia się z redakcją wszystkimi uwagami, jakie nasuną się Państwu podczas czytania naszego Kompendium; będziemy się starali wziąć je pod uwagę przy jego kolejnym wydaniu, które planujemy rozszerzyć o tak istotne zagadnienia jak metody redukcji emisji oraz środowiskowe i ekonomiczne korzyści płynące z tej redukcji.

## 2. CO TO JEST PYŁ ZAWIESZONY?

dr inż. Magdalena Reizer

Prawidłowe nazewnictwo pyłu zawieszonego stwarza liczne problemy, z powodu tłumaczenia pewnych terminów bezpośrednio z języka angielskiego. Terminologia angielska jest stosunkowo mało precyzyjna, a określenia: pył, pył zawieszony czy aerozol są często używane wymiennie (ang. *dust, particulate matter, aerosol*). Rozbieżności w zdefiniowaniu tych pojęć sprowadzają się przede wszystkim do tego, czy pod pojęciem *pył* należy rozumieć układ dwufazowy, trójfazowy, czy tylko fazę rozproszoną. Ponadto, pewien problem stwarza fakt, iż w języku polskim aerozole kojarzone są głównie z rozpylanymi kropelkami, pyły zaś – z cząstkami stałymi.

Według nieobowiązującej już polskiej normy PN-64/Z-01001: Pył, zapyłony gaz, urządzenia odpylające: pyłem jest faza stała układu dwufazowego ciało 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.

Pojęcie aerozol zostało wprowadzone w latach 20. XIX wieku, jako analogiczne do terminu hydrozol, którym określa się układ koloidalny, w którym cząstki substancji gazowej, ciekłej lub stałej zawieszono są w wodzie. Według powyższej normy PN-64/Z-01001, aerozolem jest układ dwufazowy ciało stałe – gaz, ciecz – gaz lub układ trójfazowy ciało stałe – ciecz – gaz, jeśli stopień rozdrobnienia fazy rozproszonej jest tak duży, że w nieruchomym powietrzu o ciśnieniu 760 mm Hg, temperaturze 20 °C i wilgotności względnej < 50% ziarna ciała stałego lub kropelki cieczy, na które działa tylko siła ciężenia, będą opadały ze stałą prędkością mniejszą od 500 cm/s lub będą wykonywały ruchy Browna. Juda (1968) wskazuje tu na pewną niekonsekwencję związaną z samą nazwą aerozol, pochodzącą od gr. *aer* – powietrze i łac. *solidus* – stały, jeśli ma ona obejmować również układ dwufazowy ciecz – gaz. Ponieważ jednak kropelki cieczy zachowują się w ośrodku gazowym analogicznie jak ziarna pyłu, w większości systematyk i definicji układ dwufazowy ciecz – gaz jest uważany za aerozol (Juda, 1968).

Obecnie, termin aerozol jest powszechnie stosowany do określenia zawiesin cząstek stałych i ciekłych rozproszonych w ośrodku dyspersyjnym – powietrzu (Hinds, 1999; Jacobson, 2002; Seinfeld i Pandis, 2006; Colbeck i Lazaridis, 2010; Gieré i Querol 2010). Również, aktualnie obowiązująca w Polsce norma PN-ISO 4225: 1999: Jakość powietrza – Zagadnienia ogólne – Terminologia, która zastąpiła PN-64/Z-01001, aerozol definiuje jako zawiesinę cząstek stałych, ciekłych lub stałych i ciekłych w fazie gazowej o pomijalnej prędkości opadania. Ta sama norma definiuje pył jako cząstki ciała stałego różnej wielkości i różnego pochodzenia, przez pewien czas pozostające w zawieszeniu w gazie. Także Juda-Rezler (2006) proponuje, aby terminu pył używać w odniesieniu do fazy rozproszonej układu dwufazowego ciało stałe – gaz, natomiast aerozol – do układu trójfazowego.

Termin pył zawieszony (PM, ang. *Particulate Matter*) jest z kolei stosowany w odniesieniu do fazy rozproszonej aerozolu. Posługują się nim głównie międzynarodowe agencje zajmujące się zanieczyszczeniami powietrza oraz ich wpływem na zdrowie ludzkie i ekosystemy – US EPA (Amerykańska Agencja Ochrony Środowiska, ang. United States Environmental Protection Agency), EEA (Europejska Agencja ds. Środowiska, ang. European Environment Agency), WHO (Światowa Organizacja Zdrowia, ang. World Health Organization) – definiując jako mieszaninę cząstek stałych i ciekłych zawieszonych w powietrzu (WHO, 2006; US EPA, 2009; EEA, 2014).

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) definiuje pył PM<sub>10</sub> (PM<sub>2,5</sub>) jako pył przechodzący przez otwór sortujący, zdefiniowany w referencyjnej metodzie poboru próbek i pomiaru PM<sub>10</sub> (PM<sub>2,5</sub>), PN-EN 12341:2014, przy 50% granicy sprawności dla średnicy aerodynamicznej do 10 μm (do 2,5 μm).

W związku z licznymi rozbieżnościami w definiowaniu pyłów, w Kompendium przyjęto, że pojęcia *pył* oraz *pył zawieszony* będą używane wymiennie i odnosić się będą do cząstek stałych i kropeł cieczy obecnych w atmosferze, pojęcie *pył* odnosić się będzie ponadto do cząstek pyłu pierwotnego emitowanych do atmosfery, natomiast *aerozol* – do zawiesiny cząstek pyłu rozproszonych w ośrodku dyspersyjnym – powietrzu.

Wielkość ziaren pyłu, charakteryzujących się rozmiarami od kilku nanometrów do nawet 100 mikrometrów, jest najważniejszym parametrem wykorzystywanym do opisu jego właściwości. W celu określenia wpływu pyłów na środowisko rozpatruje się tzw. frakcje fazy rozproszonej, przy czym dla każdej frakcji PMD średnica aerodynamiczna cząstek nie przekracza  $d$ . Cząstki mniejsze od  $2,5 \mu\text{m}$  są powszechnie nazywane pyłami drobnymi (ang. *fine*), a większe od  $2,5 \mu\text{m}$  pyłami grubymi (ang. *coarse*). Te dwie frakcje pyłów różnią się między sobą w sposób znaczny pod względem pochodzenia, źródeł emisji, składu chemicznego i właściwości fizycznych (patrz rozdział 5). Podlegają również innym procesom tworzenia się i usuwania z atmosfery. Różny jest także ich wpływ na zdrowie ludzkie, ze względu na odmienny stopień wchłaniania i akumulacji w układzie oddechowym.

Obecnie, powszechnie stosowany jest następujący podział pyłów ze względu na rozmiar cząstek:

- **całkowity pył zawieszony (TSP, ang. Total Suspended Particles)** – całkowity pył zawieszony w powietrzu;
- **pył PM10** – frakcja pyłu zawieszonego o średnicach zastępczych cząstek poniżej  $10 \mu\text{m}$ ;
- **pył PM2,5-10** – w literaturze spotykane jest także oznaczenie **PMc** (ang. *coarse*) – frakcja pyłu zawieszonego o średnicach zastępczych cząstek pomiędzy  $2,5 \mu\text{m}$  i  $10 \mu\text{m}$ ;
- **pył drobny PM2,5** – frakcja pyłu zawieszonego o średnicach zastępczych cząstek poniżej  $2,5 \mu\text{m}$ ;
- **pył submikronowy PM1** – frakcja pyłu zawieszonego o średnicach zastępczych cząstek poniżej  $1,0 \mu\text{m}$ ;
- **pył ultradrobny PM0,1** – frakcja pyłu zawieszonego o średnicach zastępczych cząstek poniżej  $0,1 \mu\text{m}$ .

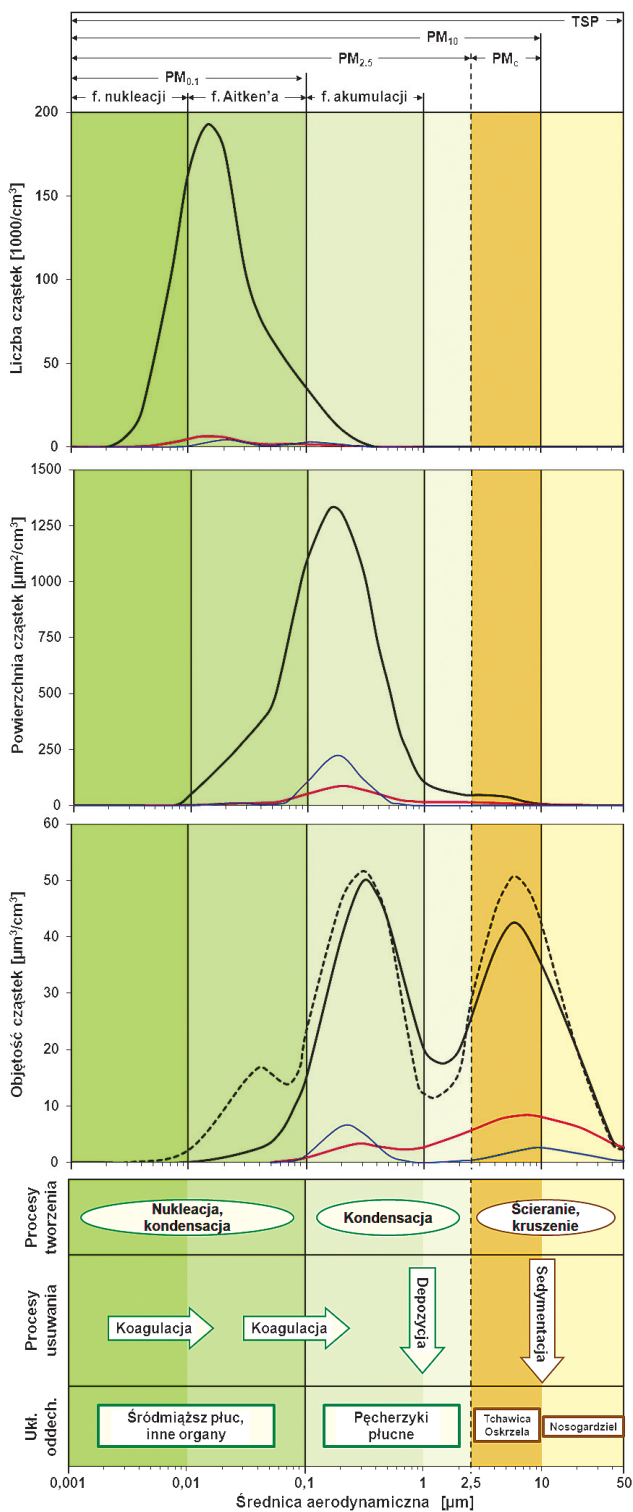
Na rysunku 2-1 przedstawione są rozkłady ilości cząstek pyłu (Rys. 2-1.A), ich powierzchni (Rys. 2-1.B) i objętości (Rys. 2-1.C) dla różnych typów obszarów (miejski, pozamiejski, tło kontynentalne) oraz główne procesy prowadzące do powstawania i usuwania z atmosfery cząstek poszczególnych frakcji wraz z miejscami ich depozycji w układzie oddechowym człowieka (Rys. 2-1.D).

Cząstki PM2,5-10 i większe powstają w sposób mechaniczny, w wyniku ścierania lub kruszenia różnego rodzaju materiałów. Są one zarówno pochodzenia naturalnego – pył mineralny, sól morską – jak i antropogenicznego – ścieranie opon i hamulców (Seinfeld i Pandis, 2006). Cząstki te mają duże prędkości opadania oraz są łatwo usuwane z atmosfery wraz z opadami. W związku z tym, ich czas przebywania w powietrzu atmosferycznym jest krótki – od minut do dni – i mogą być one przenoszone na odległości rzędu od kilometrów do setek kilometrów. Cząstki należące do tej frakcji mają największy udział objętościowy w całkowitym pyłu zawieszonym, natomiast charakteryzują się pomijalnym udziałem ilościowym i powierzchniowym. Cząstki większych frakcji przedostają się do górnych odcinków dróg oddechowych. PM2,5-10 przenikają do odcinka tchawicowo-oskrzelowego, natomiast większe cząstki są zatrzymywane w jamie nosowo-gardłowej, skąd są wydalane.

Cząstki drobne PM2,5 w zależności od sposobu powstawania **tworzą odrębne populacje**:

- cząstki w stanie nukleacji (ang. *nucleation mode*) – najmniejsze cząstki o średnicach zastępczych poniżej  $10 \text{ nm}$  ( $0,01 \mu\text{m}$ );
- cząstki Aitken'a (ang. *Aitken mode*) – cząstki o średnicach zastępczych pomiędzy  $10 \text{ nm}$  i  $100 \text{ nm}$  ( $0,01 \mu\text{m}$  –  $0,1 \mu\text{m}$ );
- cząstki w stanie akumulacji (ang. *accumulation mode*) – cząstki o średnicach zastępczych pomiędzy  $0,1 \mu\text{m}$  i  $1 \mu\text{m}$  (PM1-0,1).

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). Ponieważ cząstki ultradrobne mają małą masę i łatwo podlegają ruchom Browna, bardzo szybko



Rysunek 2-1. Rozkład wielkości cząstek pyłu zawieszono-ego w zależności od: A) liczby [ $1000/\text{cm}^3$ ]; B) powierzchni [ $\mu\text{m}^2/\text{cm}^3$ ]; C) objętości [ $\mu\text{m}^3/\text{cm}^3$ ] cząstek, dla obszaru tła miejskiego (czarna linia) i okolicy ruchliwej drogi (przerwana czarna linia), pozamiejskiego (czerwona linia) oraz tła kontynentalnego (niebieska linia); D) główne procesy tworzenia i usuwania cząstek pyłu oraz miejsca ich wchłaniania w układzie oddechowym. Źródło: Reizer (2013) na podstawie Seinfeld i Pandis (2006) oraz Gieré i Querol (2010).

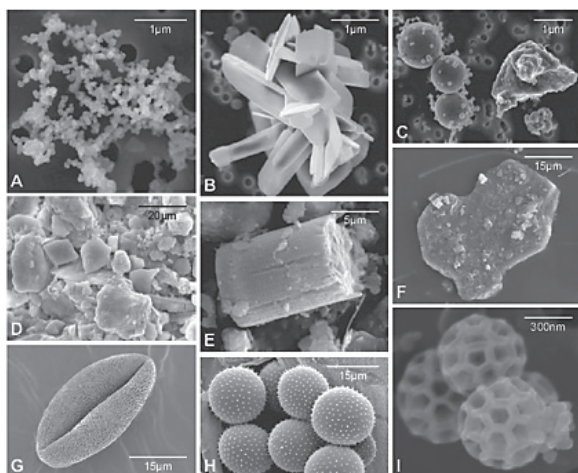
koagulują w większe cząstki. Ich czas przebywania w atmosferze jest w związku z tym znacznie krótszy niż w przypadku PM<sub>2,5-10</sub> – od minut do godzin. Cząstki tych frakcji mogą być transportowane na dziesiątki kilometrów. Frakcja ultradrobna stanowi najlichnieszczą frakcję całkowitego pyłu – do około 200 000 cząstek/cm<sup>3</sup> w obszarach miejskich, natomiast ze względu na krótki czas przebywania w atmosferze jej udział objętościowy i powierzchniowy jest znikomy dla wszystkich typów obszarów. Najmniejsze cząstki wnikają do najgłębszych przestrzeni płuc – do tkanki śródmiąższowej płuc – skąd z krwią mogą przedostawać się do innych narządów.

Cząstki w stanie akumulacji powstają w wyniku koagulacji mniejszych cząstek nukleacji i Aitken'a oraz kondensacji wtórnych siarczanów, azotanów i związków organicznych na już istniejących cząstkach (Seinfeld i Pandis, 2006). Cząstki te są zbyt duże, aby podlegać ruchom Browna, i jednocześnie zbyt małe, aby zostały usunięte z atmosfery siłami grawitacji. Procesy usuwania tych cząstek są powolne, w związku z czym dochodzi do ich akumulacji (Colbeck i Lazaridis, 2010). Cząstki w stanie akumulacji charakteryzują się stosunkowo długim czasem przebywania w atmosferze – od dni do tygodni – i mogą być przenoszone na setki, a nawet tysiące kilometrów. Równocześnie cząstki te charakteryzują się największą powierzchnią – z maksimum od 90 μm<sup>2</sup>/cm<sup>3</sup> w obszarach pozamiejskich do 1 300 μm<sup>2</sup>/cm<sup>3</sup> w obszarach miejskich. Stanowią również znaczącą część objętości całkowitej pyłu – z maksimum od 4 μm<sup>3</sup>/cm<sup>3</sup> w obszarach pozamiejskich do około 50-60 μm<sup>3</sup>/cm<sup>3</sup> w obszarach miejskich. Przy tym, w obszarach miejskich udział objętościowy cząstek w stanie akumulacji jest porównywalny z udziałem frakcji PM<sub>10</sub>, i ponad dwukrotnie wyższy w obszarach tła kontynentalnego. Udział ilościowy cząstek w stanie akumulacji w całym pyłu jest znikomy dla wszystkich typów obszarów. Cząstki te przedostają się do pęcherzyków płucnych.

Typowy rozkład liczbowy cząstek pyłu zawieszonego charakteryzuje się występowaniem maksimum w zakresie cząstek ultradrobnych (PM<sub>0,1</sub>), natomiast w przypadku rozkładu powierzchniowego maksimum znajduje się w zakresie frakcji akumulacji. Rozkład objętościowy jest rozkładem bimodalnym, z maksimum w zakresie mody akumulacji oraz PM<sub>2,5-10</sub>, a w przypadku obszarów zlokalizowanych w okolicach ruchliwych dróg trymodalnym – z dodatkowym maksimum występującym w zakresie cząstek Aitken'a. Należy podkreślić, że obszary miejskie, a zwłaszcza okolice ruchliwych dróg, charakteryzują się znacznie wyższymi stężeniami ilościowymi, powierzchniowymi i objętościowymi, niż obszary pozamiejskie i tła kontynentalnego.

Liczne badania potwierdzają zróżnicowanie ilościowych stężeń cząstek pyłu zawieszonego w zależności od położenia geograficznego, a także od typu obszaru. Na obszarach miejskich, średnia liczba cząstek pyłu zawieszonego waha się od około 10 000 cząstek/cm<sup>3</sup> do 25 000 cząstek/cm<sup>3</sup>. W pobliżu ruchliwych dróg stężenia cząstek pyłu wzrastają do około 30 000 – 50 000 cząstek/cm<sup>3</sup>, natomiast obszary miejskie będące pod wpływem oddziaływania przemysłu nie wykazują podwyższonych stężeń w stosunku do obszarów tła miejskiego. Większe stężenia ilościowe są odnotowywane w krajach rozwijających się – Chiny i Indie – nawet do ponad 60 000 cząstek/cm<sup>3</sup>. Na obszarach podmiejskich i pozamiejskich całkowite stężenia ilościowe cząstek zazwyczaj nie przekraczają 10 000 cząstek/cm<sup>3</sup>. Znacznie wyższe są 1-godzinne stężenia ilościowe, osiągające wartości rzędu kilkuset tysięcy cząstek/cm<sup>3</sup> (Ruellan i Cachier, 2001; Dunn i in., 2004). W większości badań, cząstki ultradrobne stanowią od 70% do ponad 90% całkowitej liczby cząstek, przy czym moda Aitken'a to zazwyczaj ponad połowa wszystkich cząstek. W Polsce pomiary liczby cząstek pyłu nie są wykonywane. Jedyne takie badania zostały przeprowadzone, w ramach projektu KLIMAT (Wpływ zmian klimatu na środowisko, gospodarkę i społeczeństwo), na stacji tła miejskiego w Zabrze oraz stacji pozamiejskiej w Raciborzu (Klejnowski i in., 2012).

Stężenia powierzchniowe i objętościowe są badane znacznie rzadziej niż liczba cząstek. Całkowita powierzchnia cząstek pyłu na obszarach miejskich waha się od około 300 μm<sup>2</sup>/cm<sup>3</sup> (Stanier i in., 2004) do nawet 1 400 μm<sup>2</sup>/cm<sup>3</sup> (Wu i in., 2008), a ich całkowita objętość – od około 10 μm<sup>3</sup>/cm<sup>3</sup> (Woo i in., 2001; Stanier i in., 2004) do 90 μm<sup>3</sup>/cm<sup>3</sup> (Wu i in., 2008). W trakcie epizodów wysokich stężeń pyłu mineralnego objętość cząstek wzrasta kilkakrotnie, nawet do 1 200 – 1 560 μm<sup>3</sup>/cm<sup>3</sup> (Wu i in., 2008; Shen i in., 2011). Z przeprowadzonych badań wynika, że największy udział – od 70% do 80% powierzchni i ponad 80% objętości wszystkich cząstek – ma moda akumulacji (Woo i in., 2001; Wu i in., 2009; Gao i in., 2009).



Rysunek 2-2. Zdjęcia cząstek pyłu antropogenicznego (A–C) i naturalnego (D–I), wykonane mikroskopem skaningowym. A) skupisko cząstek sadzy; B) kryształy siarczanu wapnia pochodzące ze spalania; C) cząstki plagioklastu i kuliste cząstki magnetytu pochodzące ze spalania; D) cząstki kalcytu i ilów; E) okrzemka, F) kryształy halitu (małe jasne sześciiany) przyłączone do cząstek illitu; G) pyłek krzewu ognistego (*Hameliapatens*); H) spory rdzy brunatnej pszenicy (*Puccinatri-ticina*); I) aglomerat brochosomów (cząstki organiczne wytwarzane przez owady z rodziny cykadowatych).

Źródło: Gieré i Querol (2010).

Morfologia cząstek pyłu jest czynnikiem determinującym ich sposób interakcji z komórkami nabłonkowymi płuc, a w konsekwencji efektywność depozycji w różnych regionach płuc, wpływa także na ich właściwości optyczne w atmosferze. Higroskopijne cząstki absorbujące wodę w wysokiej wilgotności mają kształt kulisty (Rys. 2-2.C). Obserwacje pojedynczych cząstek dowodzą jednak, że zazwyczaj ziarna charakteryzują się nieregularnym kształtem (Rys. 2-2.C), często z ostrymi krawędziami (Rys. 2-2.B, Rys. 2-2.D), przyjmują także kształty sześcianu (Rys. 2-2.F). Cząstki o regularnej kulistej strukturze mogą łączyć się w aglomeraty (Rys. 2-2.H-I) lub skupiska o charakterze fraktalnym, które charakteryzują się znacznie większą powierzchnią, dłuższym czasem przebywania w atmosferze, a także większą jednostkową zdolnością absorpcji światła niż cząstki kuliste o takich samych rozmiarach. Typowym przykładem struktury fraktalnej są cząstki sadzy (Rys. 2-2.A).

Pyły atmosferyczne są zanieczyszczeniami zarówno pierwotnymi, emitowanymi bezpośrednio do atmosfery, jak i wtórnymi, powstającymi w atmosferze w wyniku reakcji chemicznych. Źródła emisji pyłów pierwotnych, które ogólnie można podzielić na naturalne i antropogeniczne, są bardzo liczne i różnorodne. Do naturalnych źródeł emisji pyłów w troposferze zalicza się wybuchy wulkanów, pożary lasów, unoszenie materiałów osadowych, aerozole morskie, a także materiał pochodzenia roślinnego i zwierzęcego. Głównymi źródłami pyłów antropogenicznych są procesy produkcyjne i procesy spalania paliw, zwłaszcza paliw stałych. Duże ilości pyłów są emitowane z przemysłu energetycznego, wydobywczego, metalurgicznego, chemicznego, budowlanego (produkcja cementu) oraz z sektora transportu, gdzie znaczna część emisji pochodzi nie z procesu spalania paliw, ale ze ścierania opon, hamulców i powierzchni dróg, a także z sektora komunalno-bytowego.

Pyły są obecne również w stratosferze, jednak charakteryzują się znacznie mniejszymi stężeniami oraz dłuższym czasem przebywania niż pyły troposferyczne. Źródłem obecności pyłów w stratosferze są przede wszystkim potężne erupcje wulkanów oraz pył kosmiczny. Ponadto, emitowany z powierzchni oceanów siarczek karbonylu (OCS) może przedostawać się do stratosfery, gdzie jest utleniany do siarczanów, stanowiąc główne źródło pyłu stratosferycznego w okresach niskiej aktywności wulkanicznej (Gieré i Querol, 2010).

Całkowita roczna emisja pyłów na świecie szacowana jest na 12 400 Tg (Andreae i Rosenfeld, 2008), przy czym, aż 98% stanowi emisja naturalna, w której największy udział mają sól morską, pył mineralny i wybuchy wulkanów. Aż 99% cząstek pochodzących ze źródeł naturalnych, to cząstki pierwotne. W przypadku pyłów antropogenicznych, emitowanych głównie z procesów przemysłowych oraz procesów spalania paliw, zaledwie około 50% (150 Tg) to pyły pierwotne, drugą połowę (140 Tg) stanowią cząstki wtórne powstające w wyniku przemian prekursorów pyłów –  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_x$  i lotnych związków organicznych (Andreae i Rosenfeld, 2008; Gieré i Querol, 2010). Struktura emisji pyłów pierwotnych PM<sub>10</sub> i PM<sub>2,5</sub> oraz prekursorów pyłów wtórnych w Polsce i w Europie została szczegółowo przedstawiona w rozdziale 3.

Pyły wyemitowane do atmosfery, po pewnym czasie mogą być z niej usunięte lub mogą podlegać dalszym przemianom (patrz rozdział 3.3), co wpływa na ich czas przebywania w atmosferze, a także na odległość na jaką mogą być przenoszone. **Skład chemiczny pyłu** zawieszonego zależy od wielu czynników, od położenia geograficznego, ukształtowania i pokrycia terenu, warunków meteorologicznych (patrz rozdział 4), 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 bioaerazol (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 ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), azotanowe ( $\text{NO}_3^-$ ) i amonowe ( $\text{NH}_4^+$ ),
- pierwiastki śladowe.

Pośród składników pyłu zawieszonego, siarczany, związki amonowe, węgiel elementarny i organiczny dominują w małych cząstkach, natomiast pył mineralny i materiał biologiczny w większych cząstkach (PM<sub>2,5-10</sub>). Azotany, podobnie jak metale śladowe, mogą występować w różnych frakcjach. Pb, Zn, Cd i As występują zazwyczaj w PM<sub>2,5</sub>, natomiast Cu, Mn, Ni i Cr mogą znajdować się zarówno w grubych, jak i drobnych cząstkach. Obecność azotanów w mniejszych cząstkach wynika z reakcji par kwasu azotowego z amoniakiem, w większych cząstkach zachodzi zaś reakcja par kwasu azotowego z cząstkami soli morskiej lub pyłu mineralnego (Seinfeld i Pandis, 2006; US EPA, 2009).

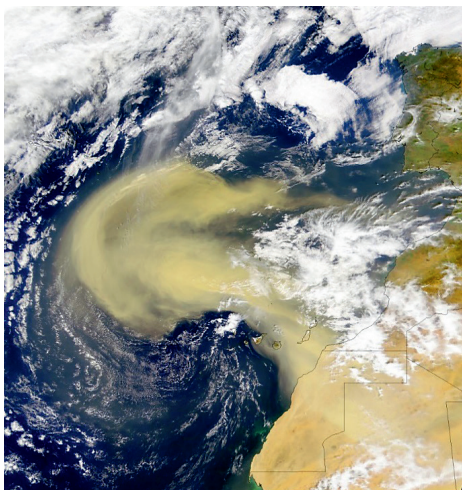
Pył mineralny tworzą cząstki powstające w wyniku wietrzenia skał i gleb, zawierające związki Si, Al, Fe, Mg, Ti, K, P i Ca. Jego najważniejszymi naturalnymi obszarami źródłowymi są pustynie i półpustynie, położone głównie w północnej Afryce, na Bliskim Wschodzie oraz w środkowej i wschodniej Azji. Symulacje 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.

Epizody wysokich stężeń pyłu mineralnego przenoszonego z Sahary, określane jako wtargnięcia pyłu z Sahary (Afryki) – ang. *Saharan (African) dust outbreaks* – charakteryzują się dużą zmiennością sezonową. Epizody zimowe (luty – marzec) występują zazwyczaj od 2 do 7 razy w roku, a czas ich trwania wynosi od 2 do 22 dni. W trakcie tych epizodów, na Wyspach Kanaryjskich, położonych na północny zachód od wybrzeży Afryki, notowane są dobowe stężenia pyłu PM<sub>10</sub> rzędu 700  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , a chmura pyłu mineralnego dociera aż do wybrzeży Stanów Zjednoczonych, na Wyspy Karaibskie czy do Amazonii.

Epizody jesienne, występujące kilka razy w roku, w okresie od października do listopada (czasami także w grudniu), charakteryzują się krótszym czasem trwania (od 2 do 5 dni) i niższymi stężeniami PM<sub>10</sub> (400 – 500  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ). Epizody w okresie letnim (czerwiec – sierpień) pojawiają się maksymalnie 4 razy w roku, ale charakteryzują się znacznie dłuższym czasem trwania niż epizody zimowe – nawet do 30 dni. Stężenia PM<sub>10</sub> na Wyspach Kanaryjskich zwykle nie przekraczają wtedy 75  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  (Viana i in., 2002). Rysunek 2-3 przedstawia zdjęcie satelitarne wtargnięcia pyłu mineralnego z Sahary, zarejestrowane 26 lutego 2000 r. przez sensor SeaWiFS (*Sea-viewing Wide Field-of-view Sensor*). Był to jeden z największych epizodów zaobserwowanych przez SeaWiFS. Na początku marca 2000 r. chmura pyłu, po przekroczeniu Oceanu Atlantyckiego, dotarła do Wysp Karaibskich. W trakcie tego epizodu, na wyspach Gran Canaria i Teneryfa stężenia składników mineralnych  $\text{SiO}_2$  i  $\text{Al}_2\text{O}_3$  były nawet 46-krotnie wyższe niż w dniach, w których epizody pyłu mineralnego nie występują (Viana i in., 2002).

W Europie wtargnięcia pyłu z Sahary zazwyczaj obejmują swoim zasięgiem basen Morza Śródziemnego, natomiast do centralnej i północnej części kontynentu, w tym także do Polski, docierają najwyżej kilka razy





Rysunek 2-3. Zdjęcie satelitarne chmury pyłu mineralnego z nad Sahary rozciągającej się ponad 1 600 km nad Oceanem Atlantyckim (26 luty 2000). Źródło: SeaWiFS Project, NASA/Goddard Space Flight Centeri ORBIMAGE.

w roku. Większość epizodów jest rejestrowana późną wiosną, latem lub wczesną jesienią i zwykle nie trwają one dłużej niż kilka dni (Papayannis i in., 2008; Kardas i in., 2010).

W **pyłe mineralnym** występują (Engelbrecht i Derbyshire, 2010):

- krzemiany: illit, montmorylonit, pałygoriskit, 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.

Porównanie pyłu mineralnego z czterech obszarów pustynnych: Sahary, dwóch pustyń Półwyspu Arabskiego oraz Wyżyny Lessowej w Chinach, przeprowadzone przez Kruegera i in. (2004), wykazało istotne różnice w jego składzie.

Cząstki **soli morskiej** generowane są bezpośrednio z powierzchni morza lub pośrednio podczas pęknięcia białek 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). Jednak to proces pośredni jest najważniejszym źródłem cząstek soli morskich w powietrzu atmosferycznym. Obecne w toni wodnej pęcherzyki gazowe, powstające w procesach fizycznych, chemicznych lub biologicznych, pod wpływem siły wyporu unoszą się ku powierzchni morza, a następnie rozpryskują na granicy wody i atmosfery (Falkowska i Lewandowska, 2009).

Pierwotny **bioaerozol** składa się z żywej i nieżywej materii biologicznej. Są to wirusy ( $d = 0,01 - 0,5 \mu\text{m}$ ); bakterie ( $d \geq 0,4 \mu\text{m}$ ); spory mchów, porostów, paproci i grzybów ( $d \geq 1,0 \mu\text{m}$ ); detrytus ( $d \geq 2,0 \mu\text{m}$ ). Największe cząstki PBAP stanowią pyłki roślin o rozmiarach powyżej  $10 \mu\text{m}$  (Colbeck i Lazaridis, 2010). Udział PBAP w PM<sub>10</sub> jest bardzo niewielki w okresie zimowym, natomiast w pełni sezonu wegetacyjnego może osiągać wartości do 5% masy pyłu zawieszzonego (Winiwater i in., 2006). Winiwater i in. (2009) oszacowali, że roczna emisja PBAP w Europie wynosi 233 Gg, co stanowi około 2 – 3% całkowitej emisji pyłów. Szczegółowa charakterystyka bioaerozolu bakteryjnego i grzybowego została przedstawiona w rozdziale 3.4.

Jednym z najważniejszych komponentów aerozolu atmosferycznego jest **materia węglowa** (patrz rozdział 11.4.4), pochodząca ze źródeł naturalnych i antropogenicznych, zawierająca zarówno nieorganiczne, jak i organiczne związki węgla. Aerozol węglowy w atmosferze ma charakter zarówno pierwotny, jak i wtórny. Ze względu na swoje szczególne właściwości i bardzo szerokie spektrum oddziaływań stanowi on przedmiot badań wielu dziedzin nauki, takich jak klimatologia, chemia atmosfery, zanieczyszczenie powietrza, biogeochemia oraz paleoklimatologia. W tak szerokim gronie specjalistów trudno jest uzgodnić wspólną i jednoznaczną terminologię dotyczącą związków węgla w aerozolu atmosferycznym (Petzold i in., 2013). Najbardziej ogólnie, całkowitą masę materiału węglowego zawartego w pyłe zawieszonym, czyli tzw. węgla całkowitego TC (ang. *Total Carbon*), można podzielić na trzy frakcje:

- frakcję węgla nieorganicznego IC (ang. *Inorganic Carbon*);
- frakcję węgla organicznego OC (ang. *Organic Carbon*);
- trzecią frakcję „czystego węgla” nazywaną różnie jako: węgiel elementarny EC (ang. *Elemental Carbon*), czarny węgiel BC (ang. *Black Carbon*), sadza (ang. *soot*), w literaturze polskiej także węgiel pierwiastkowy, węgiel cząsteczkowy.

W związku z różnym definiowaniem materii węglowej należącej do tej trzeciej frakcji, Petzold i in. (2013) zaproponowali niedawno spójną terminologię, bazującą na właściwościach cząstek oraz metodach pomiarowych. Zgodnie z tymi rekomendacjami:

- Termin „sadza” powinien być określeniem jakościowym, ściśle związanym ze źródłem pochodzenia, odnoszącym się ogólnie do mechanizmu powstawania cząstek węglowych w procesie niecałkowitego spalania paliw kopalnych, biopaliw i biomasy, nie zaś do ich właściwości.
- Termin „BC” jest użytecznym określeniem jakościowym, związanym z właściwościami cząstek; odnosi się do cząstek węglowych pochłaniających światło; jednakże, dla ilościowych zastosowań, termin ten wymaga wyjaśnień, co do sposobu pomiaru.

Istnieją dwie główne techniki pomiarowe pozwalające na określenie zawartości „węgla pierwiastkowego” w powietrzu:

- metoda optyczna, bazująca na pomiarze atenuacji światła przechodzącego przez próbkę zebraną na filtrze; tak uzyskane wyniki określają zawartość BC w atmosferze, są jednak wyrażane w jednostkach absorpcji promieniowania. Do uzyskania stężenia masowego stosowany jest współczynnik kalibracji podawany przez producenta optycznego urządzenia pomiarowego. Otrzymane w ten sposób stężenie masowe BC, powinno być nazywane EBC (ang. *Equivalent Black Carbon*);
- metoda termo-optyczna, dostarczająca wyników pomiaru stężeń węgla elementarnego, określanych jako EC.

Trzeba przy tym pamiętać, że badania w powietrzu atmosferycznym dotyczą zazwyczaj tzw. „starego” (ang. *aged*) aerozolu, który po emisji uległ już transformacji w atmosferze; cząstki takie nie mogą być dłużej wiązane z żadnym procesem źródłowym. Zazwyczaj są to cząstki, które mają rdzeń zbudowany z BC, ale w powłoce zawarte są cząstki organiczne OC. Dlatego zamiast o „cząstkach BC”, lepiej mówić o „cząstkach zawierających BC” lub „cząstkach z rdzeniem BC” (Petzold i in., 2013).

OC jest zanieczyszczeniem zarówno pierwotnym, emitowanym z procesów spalania, jak i wtórnym, powstającym w wyniku reakcji fizycznych i chemicznych w atmosferze. W składzie OC znajdują się węglowodory, w tym związki aromatyczne takie jak WWA (Wielopierścieniowe Węglowodory Aromatyczne), a także substancje oleiste, smoliste, humusowe, bioaerozole i wiele innych.

**Aerozole organiczne** stanowią od 20% do nawet 90% całkowitej masy pyłu zawieszonego PM<sub>1</sub> (Kanakidou i in., 2005). Jednak wiedza na temat źródeł ich emisji, a także procesów tworzenia i usuwania z atmosfery jest wciąż niewystarczająca. Przeprowadzone dotychczas badania wykazały, że aerozole organiczne można podzielić na dwie główne grupy:

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

Zazwyczaj HOA są dobrze skorelowane z CO i NO<sub>x</sub>, stanowiąc marker pierwotnych aerozoli organicznych (POA, ang. *Primary Organic Aerosol*), emitowanych z procesów spalania. Natomiast OOA, dobrze skorelowane z aktywnością fotochemiczną oraz z wtórnymi związkami (m. in. z O<sub>3</sub>), są traktowane jako marker wtórnych aerozoli organicznych SOA.

W obrębie OOA można wydzielić dwie grupy aerozoli, różniące się lotnością oraz stosunkiem atomów tlenu i węgla (O:C), będącym miarą stopnia utlenienia (Jimenez i in., 2009):

- OOA o niskiej lotności (LV-OOA, ang. *Low-Volatility OOA*) – o przybliżonym wzorze sumarycznym C<sub>8</sub>O<sub>5,5</sub>H<sub>10</sub>,
- pół-lotne OOA (SV-OOA, ang. *Semi-Volatile OOA*) – o przybliżonym wzorze sumarycznym C<sub>8</sub>O<sub>3</sub>H<sub>11</sub>.

LV-OOA są silnie skorelowane z nielotnymi związkami wtórnymi (jak np. siarczany) oraz charakteryzują się wysokim stosunkiem O:C (0,6 – 0,8), co wskazuje na ich regionalne pochodzenie oraz na to, że są aerozolami „starymi”, pozostającymi w atmosferze co najmniej kilka dni. SV-OOA wykazują natomiast silniejszą korelację z pół-lotnymi związkami (jak np. azotan amonu czy chlorek amonu) oraz niższy stosunek O:C (0,2 – 0,4), co z kolei świadczy o tym, że są to aerozole „świeże”, utworzone prawdopodobnie w ciągu kilku-, kilkunastu poprzednich godzin (Jimenez i in., 2009).

**Wtórne aerozole nieorganiczne** w pyłe mogą występować zarówno w formie cząstek, jak i kropel. Do najczęściej występujących związków SIA w fazie stałej należą siarczan(VI) amonu – (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oraz azotan(V) amonu – NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>.

**Pierwiastki** występujące w środowisku można podzielić na (Kabata-Pendias i Pendias, 1999):

- główne – występujące w żywej materii w stężeniach rzędu od kilku do kilkudziesięciu procent: węgiel (C), wodór (H), azot (N) i tlen (O);
- podrzędne - których stężenie w żywej materii zwykle nie przekracza kilku procent: wapń (Ca), chlor (Cl), potas (K), magnez (Mg), sód (Na), fosfor (P) i siarka (S);
- śladowe, które występują w żywej materii w stężeniach poniżej 0,1%.

W powietrzu atmosferycznym, oprócz pierwiastków głównych i podrzędnych, stwierdzono obecność ponad 40 pierwiastków śladowych (TE, ang. *trace element*): srebro (Ag), glin (Al), arsen (As), złoto (Au), bar (Ba), brom (Br), kadm (Cd), cer (Ce), kobalt (Co), chrom (Cr), cez (Cs), miedź (Cu), europ (Eu), żelazo (Fe), gal (Ga), hafn (Hf), rtęć (Hg), ind (In), lantan (La), mangan (Mn), molibden (Mo), nikiel (Ni), ołów (Pb), pallad (Pd), platyna (Pt), rubid (Rb), rod (Rh), antymon (Sb), skand (Sc), selen (Se), krzem (Si), samar (Sm), cyna (Sn), stront (Sr), tantal (Ta), tor (Th), tytan (Ti), tal (Tl), uran (U), wanad (V), wolfram (W), itr (Y), cynk (Zn), cyrkon (Zr); przy czym Si – ze względu na to, iż jest pierwiastkiem powszechnie występującym w skorupie ziemskiej – zazwyczaj nie jest traktowany, jako pierwiastek śladowy (Gao i in., 2005).

Mimo, że metale śladowe występują w środowisku w małych stężeniach, odgrywają ogromną rolę, zwłaszcza w odniesieniu do zdrowia ludzkiego. Niektóre TE – As, Br, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Se, Si, Sn, Sr, V, Zn – są mikroelementami niezbędnymi do życia, inne są natomiast toksyczne. Niektóre z pierwiastków są zarówno niezbędne, jak i toksyczne w zależności od stężenia i formy w jakiej występują. W środowisku pierwiastki śladowe mogą występować w wielu formach, o różnym stopniu toksyczności. Przykładowo, główne stopnie utlenienia chromu to +3 i +6. Cr(III) jest mikroelementem niezbędnym do funkcjonowania organizmów żywych, natomiast Cr(VI) jest silnie rakotwórczy. Również arsen, może występować na stopniu utlenienia +3 i +5, przy czym związki As(III) są bardziej toksyczne, ponieważ wykazują większą reaktywność chemiczną i łatwiej wnikają w komórki niż związki As(V) (IARC, 2012). Ośmiem pierwiastków śladowych – As, Cd, Cr, Hg, Mn, Ni, Pb i V – znajduje się na liście 35 substancji, które WHO (2000) uznała za szczególnie niebezpieczne dla zdrowia człowieka, a Międzynarodowa Agencja Badań nad Nowotworami (IARC, ang. *International Agency for Research on Cancer*) zaliczyła związki As, Cd, Cr(VI) i Ni do grupy 1 – związków o potwierdzonym działaniu rakotwórczym na organizm człowieka (IARC, 2012). Ponadto w Unii Europejskiej, ze względu na ochronę zdrowia, ustalono docelowe stężenia w powietrzu atmosferycznym dla 4 pierwiastków – As, Cd, Ni i Pb.

Pierwiastki śladowe emitowane są ze źródeł naturalnych (przede wszystkim wybuchy wulkanów i erozja gleb), a także antropogenicznych (głównie spalanie paliw, przede wszystkim węgla, spalanie odpadów). Materia nieorganiczna, w tym również pierwiastki śladowe, występuje w węglu w różnych formach: jako materiał nieorganiczny związany z częścią organiczną, jako wtrącenia mineralne luźno związane z częścią organiczną oraz jako wtrącenia mineralne niezwiązane z cząstkami węgla. Pierwiastki śladowe mogą znajdować się w każdej z tych struktur, co ma bezpośredni wpływ na sposób ich zachowania podczas spalania (Nelson, 2007). W wysokich temperaturach, niektóre metale śladowe – m.in. As, Cd, Mo, Pb, Sb, Se, Zn – zawarte w rudach metali i węgla mogą częściowo lub całkowicie z nich odparować. Pary substancji nieorganicznych zostają zaabsorbowane na ziarnach pyłu, emitowanego do atmosfery. Dotyczy to zwłaszcza cząstek najmniejszych frakcji (PM1), które są usuwane z gazów odlotowych ze znacznie mniejszą skutecznością niż cząstki większe (Senior i in., 2000; Nelson, 2007) i mogą być transportowane na dalekie odległości.

Putaud i in. (2010) porównali skład chemiczny pyłu PM10, PM2,5 i PM2,5-10 zmierzony na ponad 60 stacjach pomiarowych w Europie – miejskich, komunikacyjnych i pozamiejskich. Badania wykazały istotne różnice w składzie poszczególnych frakcji w Europie Środkowej, Południowej i Północno-Zachodniej. Głównymi składnikami PM10 i PM2,5 w Europie są związki organiczne, siarczany i azotany, natomiast pył mineralny i sól morską dominują w składzie PM2,5-10. Pył z Europy Środkowej charakteryzował się największą zawartością związków węgla (nawet do 47%), a także bardzo małą zawartością soli morskiej (1 – 5%). W przypadku stacji zlokalizowanych w północno-zachodniej części Europy w składzie wszystkich frakcji, oprócz związków organicznych (14 – 25%), dominowały azotany (12 – 20%) i siarczany (6 – 21%), najmniej natomiast było EC (1 – 9%). W pyłe z Europy Południowej stwierdzono największą zawartość pyłu mineralnego (11 – 69%). Udziały  $\text{SO}_4^{2-}$  i  $\text{NH}_4^+$  były porównywalne we wszystkich regionach i nie przekraczały odpowiednio 20% i 12%. Dla poszczególnych typów stacji pomiarowych można również zauważyć spadek udziału  $\text{SO}_4^{2-}$  i  $\text{NO}_3^-$ , a także wzrost udziału pyłu mineralnego i EC w PM10, w kierunku stacja pozamiejska – stacja miejska – stacja komunikacyjna. Charakterystyka składu pyłu w Polsce została przedstawiona w rozdziałach 5, 11.4 i 11.5.

Pyły mają najszersze, ze wszystkich zanieczyszczeń powietrza, spektrum oddziaływań, ponieważ wpływają negatywnie na zdrowie ludzkie, roślinność i materiały, a także mają udział w globalnych zmianach klimatu i ograniczaniu widzialności. Charakterystykę negatywnego wpływu zanieczyszczeń pyłowych na poszczególne receptory przedstawiono w rozdziale 6.

Negatywne skutki zdrowotne zanieczyszczenia powietrza znane były już w starożytności, jednak dopiero poważne epizody smogu, które wystąpiły w Dolinie Mozy (Belgia) w 1930 r. oraz w Londynie w 1952 r. (tzw. Wielki Smog), zapoczątkowały badania nad wpływem zanieczyszczeń atmosfery na zdrowie ludzkie. Wydarzenia w czasie Wielkiego Smogu w Londynie poddane zostały licznym analizom, które wykazały silny związek pomiędzy stężeniami cząstek stałych i śmiertelnością dzienną (Yang i Omaye, 2009). Epizody te, wraz z innymi sytuacjami nagłego i silnego zanieczyszczenia powietrza obserwowanymi w pierwszej połowie XX wieku w Europie i Ameryce Północnej, wywołały poważne skutki zdrowotne dla mieszkańców, a także spowodowały, że na obu kontynentach, rozpoczęto prace nad ustanowieniem szeregu ustaw, które miały zapobiec powtórzeniu się podobnych sytuacji, stając się również podstawą współczesnych aktów prawnych dotyczących ochrony powietrza (patrz rozdział 7).

Pomimo poprawy jakości powietrza w ostatnich latach, ponadnormatywne zanieczyszczenie powietrza przez pył, obserwowane jest w większości miast na świecie. A właśnie w miastach żyje ponad połowa ludności świata (53%), w krajach rozwiniętych jest to blisko 80% populacji, natomiast w Polsce 61% (UNPD, 2012). Według oszacowań Organizacji Współpracy Gospodarczej i Rozwoju (OECD, ang. *Organisation for Economic Co-operation and Development*), tylko 2% populacji miejskiej na świecie żyje na obszarach, na których nie są przekraczane rekomendowane przez WHO poziomy pyłów w powietrzu atmosferycznym (OECD, 2012). OECD przewiduje również, że do 2050 r. zanieczyszczenie powietrza atmosferycznego przez pyły spowoduje dwukrotny wzrost zgonów z tej przyczyny – do 3,6 mln rocznie – i stanie się najczęstszą przyczyną przedczesnych zgonów związanych z czynnikami środowiskowymi – wyprzedzając obecnie najczęstsze przyczyny

takich zgonów na świecie – brak dostępu do czystej wody pitnej, złe warunki sanitarne i złą jakość powietrza wewnętrznego (OECD, 2012).

W większości aglomeracji i dużych miast na świecie obserwowane są epizody wysokich stężeń zanieczyszczeń powietrza, w tym pyłów. W sytuacjach epizodów stężenia pyłów w powietrzu atmosferycznym przekraczają zazwyczaj kilka – do nawet kilkunastu – razy dopuszczalne poziomy tego zanieczyszczenia. Od początku XXI wieku coraz częściej epizody obserwowane są w megamiastach azjatyckich, zwłaszcza w Chinach. Przykładem jest epizod, który wystąpił w styczniu i lutym 2013 r. w większości miast Niziny Chińskiej. Ambasada Stanów Zjednoczonych w Pekinie, która od 2008 r. prowadzi własne pomiary zanieczyszczeń powietrza, rejestrowała 1-godzinne stężenia PM<sub>2,5</sub> na nienotowanym dotąd poziomie 900 µg/m<sup>3</sup>. 13 stycznia w Pekinie dobowe stężenie PM<sub>2,5</sub> osiągnęło 500 µg/m<sup>3</sup>. Epizod ten nazwany został Nowoczesnym Wielkim Smogiem. Epizody pyłowe występują również w wielu miastach w Europie (m.in. Paryż, Londyn), w tym w większości miast południowej i środkowej Polski, charakteryzując się przy tym znacznie wyższymi stężeniami pyłu w porównaniu z innymi krajami europejskimi (Pastuszka i in., 2010; Juda-Rezler i in., 2011; Reizer i Juda-Rezler, 2015).

Corocznie wykonywane w Polsce oceny jakości powietrza (patrz rozdział 10) wskazują, że – oprócz dopuszczalnych stężeń średniodobowych – również poziomy średnioroczne PM<sub>10</sub> i PM<sub>2,5</sub> są przekraczane w większości aglomeracji i miast powyżej 100 000 mieszkańców, a także na obszarach pozamiejskich (patrz rozdział 11.1). Oceny wykonywane pod kątem spełnienia kryteriów ustanowionych w celu ochrony zdrowia (SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, CO, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, O<sub>3</sub>, PM<sub>10</sub>, PM<sub>2,5</sub>, metale ciężkie: Pb, As, Cd i Ni w pyłe PM<sub>10</sub> oraz B(a)P w pyłe PM<sub>10</sub>) oraz ochrony roślin (SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, O<sub>3</sub>). Są one wykonywane na podstawie pomiarów ciągłych prowadzonych z zastosowaniem automatycznych mierników i pomiarów manualnych (patrz rozdział 8), uzupełnianych metodami obliczeniowymi z wykorzystaniem matematycznych modeli rozprzestrzeniania się zanieczyszczeń w powietrzu (patrz rozdział 9). Dla stref, w których w ocenie jakości powietrza stwierdza się przekroczenie poziomu dopuszczalnego zanieczyszczenia powietrza opracowywane są programy ochrony powietrza (POP). Oprócz działań długoterminowych, w celu zapewnienia poprawy jakości powietrza, mogą zostać podjęte również działania krótkoterminowe (patrz rozdział 12).

### 3. ŹRÓDŁA ZANIECZYSZCZENIA POWIETRZA PYŁEM

Pył to zanieczyszczenie pochodzące zarówno ze źródeł antropogenicznych, jak i naturalnych. Bezpośrednio emitowany do atmosfery jest pył pierwotny, natomiast pył tworzony w wyniku reakcji i przemian chemicznych jego prekursorów (związków siarki i azotu oraz lotnych związków organicznych) jest w powietrzu zanieczyszczeniem wtórnym. Pył drobny i jego prekursory mogą być transportowane na dalekie odległości i kształtować wielkości stężenia pyłu zawieszonego w powietrzu w rejonach oddalonych od źródeł emisji. Zmiany wielkości emisji nie zawsze przekładają się na zmiany stężeń pyłu w powietrzu m.in. z powodu różnorodności źródeł i ich zmiennej aktywności, mechanizmów tworzenia pyłu wtórnego i transgranicznego transportu, a także zjawiska resuspensji, czyli ponownego unoszenia pyłu, który wcześniej osiadł na powierzchni.

#### 3.1 ŹRÓDŁA EMISJI PYŁU PIERWOTNEGO

*dr inż. Anna Degórska*

Źródła emisji pyłu pierwotnego są związane z procesami spalania paliw (szczególnie paliw stałych) w różnych sektorach oraz z procesami produkcyjnymi. Można wyróżnić pięć głównych kategorii źródeł emisji zanieczyszczeń powietrza, w tym pyłów: energetyka zawodowa, energetyka przemysłowa, technologie przemysłowe, inne źródła stacjonarne (do których zalicza się: kotłownie lokalne, paleniska domowe, warsztaty rzemieślnicze, rolnictwo i inne) oraz źródła mobilne. W Polsce główne źródła zaopatrzenia w energię pierwotną stanowią: węgiel kamienny, węgiel brunatny, ropa naftowa i gaz ziemny, przy czym w krajowym bilansie zużycia paliw dominują paliwa stałe (GUS, 2014). W skład paliw stałych, obok głównych składników takich jak węgiel, wodór i siarka, wchodzi również niepalne składniki mineralne, które w czasie spalania tworzą żużel lub gruby pył. Mogą one ulegać dalszemu mechanicznemu rozdrobieniu, tworząc pyły dyspersyjne. Na skutek wysokich temperatur występujących podczas procesu spalania składniki mineralne zawarte w paliwie częściowo odparowują i następnie sublimują. Produkty tych przemian są unoszone wraz z gazem spalinowym i po obniżeniu temperatury kondensują, w wyniku czego powstają pyły koloidalne. Pyły składające się głównie z węgla elementarnego (sadzy) mogą powstawać także w trakcie niepełnego spalania paliw kopalnych, jak również biomasy i biopaliw. Ilość i charakterystyka pyłów powstałych w czasie spalania paliw zależy od rodzaju użytego paliwa (w tym od stopnia jego rozdrobnienia, zawartości części niepalnych, składu mineralogicznego, wilgotności, zawartości części lotnych itp.) oraz warunków, w jakich zachodziło spalanie (rodzaju pieca, rodzaju rusztu, temperatury spalania, współczynnika nadmiaru powietrza, sposobu podawania paliwa itp.) (Juda i Chróściel, 1974). Na wielkość emisji pyłu z danego kotła, w którym prowadzony jest proces spalania rzutuje rodzaj paliwa i wielkość jego zużycia, wartość opałowa i zawartość popiołu w paliwie, a także sprawność urządzenia służącego do redukcji emisji. Krajowy Ośrodek Bilansowania i Zarządzania Emisjami (KOBiZE) opublikował metodę obliczania emisji oraz wskaźniki emisji wybranych zanieczyszczeń powietrza – w tym pyłu – dla różnych rodzajów paliwa dla kotłów o nominalnej mocy cieplnej do 5 MWt, wykorzystywane na potrzeby raportowania do Krajowej bazy o emisjach gazów cieplarnianych i innych substancji (KOBiZE, 2012). Emisja szacowana jest na podstawie zużycia paliwa i wskaźnika emisji na jednostkę zużytego paliwa lub zużycia paliwa, wartości opałowej i wskaźnika emisji na jednostkę energii chemicznej zawartej w paliwie. Uwzględnia się również sprawność urządzenia do redukcji emisji, jeśli jest ono elementem instalacji. W celu ujednoczenia systemów inwentaryzacji emisji w skali międzynarodowej opublikowano Poradnik „EMEP/EEA air pollutant emission inventory guidebook 2013” (EEA, 2013b).

W energetyce zawodowej w Polsce energia elektryczna dostarczana jest przez elektrownie parowe i elektrociepłownie spalające głównie węgiel kamienny i brunatny. Energia paliwa jest zamieniana w energię cieplną, następnie w mechaniczną i elektryczną. Proces produkcji energii elektrycznej rozpoczyna się wydobyciem naturalnych nośników energetycznych, obejmuje ich uszlachetnianie (sortowanie, wzbogacanie),

wytwarzanie pośrednich nośników energii (energii elektrycznej, pary wodnej i gorącej wody), a kończy się na użytkowaniu nośników energii (napęd, oświetlenie, zasilanie procesów technologicznych, transport i inne). Głównym źródłem emisji zanieczyszczeń powietrza w tym procesie jest spalanie paliwa (Koniecznyński, 2010).

Emisja zanieczyszczeń ze źródeł przemysłowych jest uzależniona od rodzaju przemysłu i stosowanej w zakładach technologii, jak również od stosowanych metod ograniczania wielkości emisji do atmosfery.

Jednym z największych przemysłowych źródeł emisji pyłu do powietrza jest przemysł materiałów budowlanych, a w szczególności cementowy i wapiennicy. Źródłami zapylenia są głównie procesy wydobywania, kruszenia, mielenia i transportu surowców. Dalszymi źródłami są urządzenia do przygotowywania mieszanki surowcowej do wypalania (młyny), piece cementowe oraz młyny do przemiału cementu. Podstawowa i najbardziej uciążliwa część procesu produkcji cementu przebiega w piecu obrotowym, w którym otrzymywany jest klinkier cementowy. Do odpylania gazów piecowych stosowane mogą być cyklony, gdzie zatrzymywane są grubsze ziarna. Najczęściej jednak wykorzystywane są elektrofiltry. Ostatni etap w produkcji cementu stanowi mielenie produktu wypalania w młynach kulowych, będące znaczącym źródłem emisji zanieczyszczeń pyłowych. Ograniczanie emisji odbywa się dzięki zastosowaniu filtrów workowych (Koniecznyński, 2010). Warto również wspomnieć o pracach budowlanych, szczególnie rozbiórkowych, które wiążą się również ze znaczącą emisją o charakterze niezorganizowanym, ale o lokalnym zasięgu.

Kolejnym znaczącym źródłem emisji pyłów jest przemysł metalurgiczny. Procesy technologiczne stosowane w hucie surowcowej są następujące: wytop surówki żelaza, produkcja stali oraz jej obróbka plastyczna. Wśród surowców do produkcji surówki żelaza są rudy żelaza, koks, topniki zasadowe (wapień, magnetyt) lub kwaśne (krzemionka i żuźle stalowe). Rudy żelaza po wydobywaniu są rozdrabniane, przesiewane, sortowane, następnie poddawane procesom wzbogacania. Po suszeniu, prażeniu i spiekaniu na taśmach spiekalniczych wraz ze zmiełonym kamieniem wapiennym, dolomitom i koksem, powstaje spiek, który kierowany jest do wielkiego pieca wraz z koksem i topnikami, gdzie ma miejsce wysokotemperaturowy proces redukcji związków żelaza zawartych w rudach tlenkiem węgla. Z surówki żelaza z dodatkiem złomu stalowego wytapia się stal, wykorzystując metodę konwertorowo-tlenową, w której utlenia się i usuwa niepożądane składniki, jakimi są węgiel i krzem. W celu utrzymaniażądanego składu stali stosuje się materiały stopowe w postaci żelazomanganu, żelazokrzemu i innych. Kolejne procesy to odlewanie stali i walcowanie wlewków. W procesach hutniczych emitowane są przede wszystkim pyły zawierające metale (żelazo, nikiel, cynk, chrom, kadm, ołów i in.). Emisja zanieczyszczeń, w tym pyłu, ma miejsce podczas przygotowywania wsadu do wielkiego pieca (koks, spiek, topniki), w procesie wielkopiecowym, stalowniczym oraz w procesach energetycznych. Zasadniczą część pyłu i zanieczyszczeń gazowych zawartych w gazie wielkopiecowym i konwertorowym jest zatrzymywana w instalacjach oczyszczania gazu i utylizowana, a oczyszczony gaz jest używany, jako gaz opałowy (Koniecznyński, 2010). Wielkość emisji zanieczyszczeń przy wytopie stali zależy od rodzaju wykorzystywanej technologii.

Bardzo istotnym źródłem zanieczyszczenia powietrza pyłem drobnym zawierającym wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne, w tym benzo(a)piren są koksownie węgla. Podstawowym oddziałem koksowni jest bateria koksownicza (piecownia), w której z rozdrobnionego wsadu węglowego w procesie pirolizy węgla otrzymuje się koks i surowy gaz koksowniczy. Koksowanie węgla jest procesem endotermicznym, w którym wykorzystuje się ciepło pochodzące ze spalania części gazu, będącego produktem ubocznym procesu. Gorący koks jest wypychany z komory baterii koksowniczej, a następnie chłodzony wodą lub gazem inertnym. Gaz koksowniczy chłodzony jest wodą amoniakalną. Następuje wówczas kondensacja, w czasie której, kondensują cięższe frakcje smoły oraz woda z chłodzenia. Z pozbawionego smoły gazu usuwa się amoniak, a następnie benzol. Zasiarczony gaz koksowniczy po odzyskaniu z niego węglowodórnych jest kierowany do procesu odsiarczania w celu oczyszczenia z siarkowodoru. Oczyszczony gaz jest kierowany do opalania baterii koksowniczych; może być również wykorzystywany w koksowni do produkcji ciepła lub pary potrzebnej w procesie przerobu węglowodórnych, lub jest sprzedawany. Funkcjonowanie koksowni jest źródłem przede wszystkim emisji niezorganizowanej zanieczyszczeń pyłowych oraz gazowych. Największa emisja zanieczyszczeń pochodzi z baterii koksowniczych z powodu braku możliwości zhermetyzowania prowadzonego procesu technologicznego. Jednak w ostatnich latach koksownie zrealizowały szereg przedsięwzięć proekologicznych

i aktualnie stosowane w Polsce rozwiązania techniczno-technologiczne oraz organizacyjne są jednymi z nowocześniejszych (Koniecznyński, 2010).

Do istotnych źródeł emisji zaliczyć należy także pojazdy samochodowe, które wytwarzają pyły w wyniku spalania paliwa w silnikach, szczególnie Diesla, ścierania się opon i klocków hamulcowych, jak również powodują wzrost zapylenia przez powtórne porywanie pyłu z powierzchni jezdni (Anigacz i Zakowicz, 2003). W 2013 r. 15% pyłu emitowanego w sektorze transportu drogowego pochodziło z samochodów ciężarowych >3,5 t, autobusów i ciągników rolniczych a 74% ze zużycia opon, hamulców i nawierzchni dróg (GUS, 2014).

W sektorze komunalno-bytowym głównym źródłem emisji zanieczyszczeń powietrza są procesy związane z ogrzewaniem pomieszczeń. Wiodącą rolę odgrywają tu paliwa stałe, jako podstawowy nośnik energii w domach jednorodzinnych i ciepło sieciowe w budynkach wielorodzinnych. W 2012 r. najwięcej gospodarstw domowych (48,7%) wykorzystywało do ogrzewania paliwa stałe, 41,5% – ciepło sieciowe, a blisko 10% – gaz ziemny (GUS, 2014a). Kolejnym nośnikiem wykorzystywanym przy ogrzewaniu pomieszczeń jest energia elektryczna, stosowana na ogół jako dodatkowy nośnik grzewczy. Najmniej gospodarstw domowych stosuje do ogrzewania pomieszczeń paliwa ciekłe – olej opałowy i gaz ciekły. Do najczęściej stosowanych paliw stałych należą węgiel kamienny i drewno opałowe, a pozostałe paliwa (inne rodzaje biomasy, węgiel brunatny, koks) były rzadziej stosowane. W tych samych piecach zużywa się często zarówno węgiel kamienny, jak i drewno opałowe – w zależności od dostępności i cen oraz temperatury (drewno w okresach cieplejszych, a węgiel w zimniejszych, jako paliwo o wyższej wartości opałowej). Stwierdzone są przypadki stosowania jako paliwa wysokiemisyjnych mułów poflotacyjnych, powstających w procesie wzbogacania węgla, które zgodnie z prawem mogą być wykorzystywane tylko w instalacjach przemysłowych, przystosowanych do spalania takiego rodzaju paliwa. W Polsce obecnie jest ok. 3,5 mln domów jednorodzinnych i są one ogrzewane 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. Równocześnie należy zwrócić uwagę na fakt, że jedynie 17% sprzedawanych rocznie kotłów w Polsce to kotły automatyczne (miałowe, groszkowe lub miałowo-groszkowe), a 83% to kotły zaspowowe (ręczne), które umożliwiają wykorzystywanie paliw różnej jakości (KPOP, 2015). Dodatkowym problemem jest skupienie na niewielkiej powierzchni (wieś, osiedle mieszkaniowe) wielu niskich emitatorów związanych z tymi kotłami, często w warunkach orograficznych utrudniających dyspersję pyłu w atmosferze (kotliny, doliny).

Pyły emitowane do atmosfery charakteryzują się bardzo zróżnicowaną ziarnistością, co wynika z rodzaju procesu, w którym powstają oraz z prędkości gazu, który unosi je z miejsca powstania. Najgrubsze pyły powstają w procesach mechanicznej obróbki, tj.: cięcie, szlifowanie, spalanie grubych sortymentów węgla w kotłach rusztowych i fluidalnych, a najdrobniejsze ziarna powstają w wyniku procesów chemicznych, przy lakierowaniu i polerowaniu powierzchni oraz podczas spalania pyłu węglowego w kotłach pyłowych (Nadziakiewicz, 2005). Skład ziarnowy emitowanego pyłu wynika zarówno ze składu ziarnowego popiołu lotnego powstającego w źródle, jak i rodzaju i skuteczności zastosowanego urządzenia odpylającego. Stosowane urządzenia odpylające charakteryzuje skuteczność różna dla różnych frakcji popiołu lotnego. Cyklony i multicyklony są urządzeniami skutecznymi dla grubszych ziaren. Elektrofiltry i filtry tkaninowe odznaczają się bardzo wysoką całkowitą skutecznością odpylania, sięgającą 99,9%. W elektrofiltrach skuteczność maleje w miarę zmniejszania się wielkości ziaren popiołu lotnego, a filtry tkaninowe wykazują lepszą skuteczność w przypadku frakcji drobnych (Koniecznyński, 2010). W zakładach szczególnie uciążliwych dla czystości powietrza w Polsce w urządzeniach odpylających zatrzymane zostało w 2013 r. 99,8% wytworzonych zanieczyszczeń pyłowych (GUS, 2014). Warto zaznaczyć, że w urządzenia do redukcji emisji zanieczyszczeń pyłowych są wyposażane większe instalacje, a największy problem stanowią indywidualne piece w gospodarstwach domowych, zwłaszcza te starszej generacji, które często wykorzystują paliwo złej jakości i nie są wyposażone w urządzenia do redukcji emisji zanieczyszczeń.

Oprócz omówionych źródeł antropogenicznych emisji pyłu istnieją również źródła naturalne, dla których oszacowanie wielkości emisji podano w rozdziale 2. Do źródeł naturalnych zaliczane są:



- porywanie i transport w atmosferze pyłów pochodzących z regionów suchych;
- aerozol morski, stanowiący zespół rozpylonych w powietrzu kropel wody morskiej oraz/lub cząstek uformowanych w wyniku procesów parowania wody morskiej, pod wpływem działania wiatru;
- aktywność wulkaniczna, sejsmiczna i geotermiczna;
- pożary lasów i otwarte spalanie biomasy;
- cząstki pierwotnego aerozolu biologicznego (PBAP) – pyłki roślinne lub ich części (pyłki na ogół mają rozmiary  $> 30\mu\text{m}$ ), zarodniki grzybów, fragmenty materiału roślinnego, wirusy i bakterie;
- wtórny aerozol organiczny (biogeniczny SOA) – organiczna frakcja aerozolu wtórnego, tworząca się w atmosferze w wyniku reakcji łańcuchowych lotnych związków organicznych emitowanych przez pokrywę glebową i rośliny oraz produkty ich rozkładu (EC, 2010).

Pierwsze dwa źródła uznano za najbardziej istotne w skali Europy (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  $\mu\text{m}$ . Epizody związane z napływem pyłów z Afryki były notowane także w Europie Północnej, jednak nie częściej jak 1-2 razy w roku. Zatem problem ten jest szczególnie istotny w takich krajach jak: Hiszpania, Portugalia, Grecja, Włochy, Cypr. W obszarach nadmorskich może się zaznaczać oddziaływanie tzw. aerozoli morskich, zawierających sole morskie, których wielkość wynosi 5 nm – 10  $\mu\text{m}$ . Identyfikacja aerozolu morskiego jest stosunkowo łatwa, gdyż jego główne składniki stanowią jony chlorkowe, sodowe i magnezowe (Marelli, 2007) (szerszy opis znajduje się w rozdziale 2). W Europie aktywność wulkaniczna występuje sporadycznie – na Wyspach Kanaryjskich, Sycylii, Wyspach Liparyjskich i w Islandii. W jej wyniku do atmosfery może dostawać się drobny pył pierwotny, ponadto Etna emituje niemal stale  $\text{SO}_2$ , przyczyniając się do powstawania drobnego pyłu wtórnego. Komisja Europejska dopuszcza uwzględnianie wpływu tych trzech wymienionych naturalnych źródeł emisji na stężenie pyłu PM10 lub PM2,5 przy ocenie jakości powietrza i odliczanie ich udziału od zmierzonego stężenia pod warunkiem, że można jednoznacznie wykazać jaka jego część pochodzi ze źródła naturalnego (EEA Guidance, 2011).

Ostatnie trzy spośród wymienionych naturalnych źródeł emisji budzą pewne kontrowersje. Pożary lasów i otwarte spalanie biomasy w dużej mierze są powodowane przez ludzi i w zdecydowanej większości przypadków trudno je traktować, jako zjawiska naturalne. Oszacowanie wielkości emisji aerozolu biologicznego jest natomiast niezwykle trudne. W przypadku wtórnego aerozolu organicznego, łańcuchowe reakcje chemiczne prowadzące do jego utworzenia zachodzą zarówno pomiędzy składnikami pochodzenia naturalnego (lotnymi związkami organicznymi), jak i antropogenicznego ( $\text{NO}_x$ ,  $\text{O}_3$ ), a proporcje ich udziału nie są dotychczas dokładnie zbadane. Z wyżej wymienionych powodów udział tych źródeł emisji nie jest uwzględniany w ocenie zanieczyszczenia powietrza pyłem w kontekście dotrzymywania poziomów dopuszczalnych i ewentualnych odliczeń.

Znaczne ilości pyłu wprowadzane są do powietrza także w procesie resuspensji, czyli ponownego unoszenia cząstek pyłu, które wcześniej osiadły na powierzchni. Oszacowanie wielkości emisji dla tego procesu jest niezwykle trudne, gdyż jest ona kształtowana przez wiele czynników, wśród których najważniejsze są warunki meteorologiczne i rodzaj podłoża. Wzbudzone cząstki mogą być pochodzenia naturalnego, ale ich podrywanie z powierzchni ziemi może być związane z działalnością ludzi lub cząstki te mogą pochodzić ze źródeł antropogenicznych a dostawać się do powietrza wskutek zjawisk naturalnych (porywy wiatru).

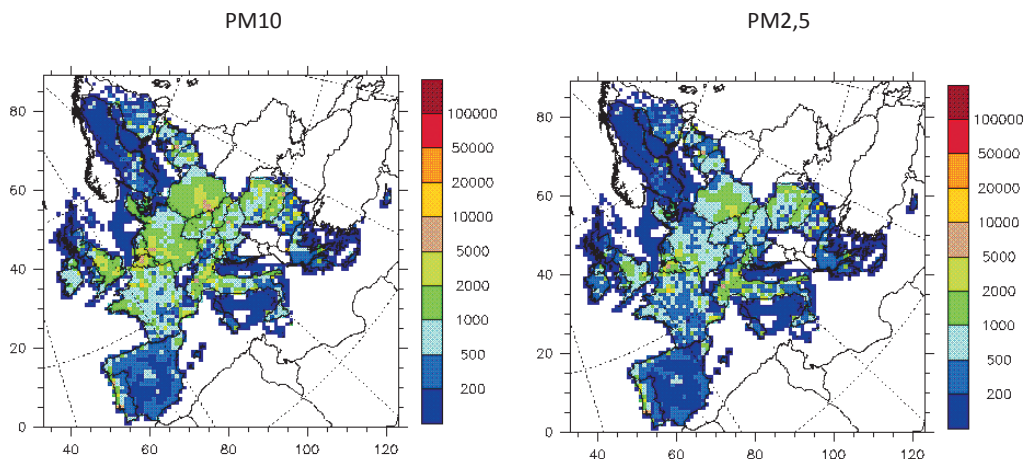
Zadanie oszacowania emisji pyłów pochodzenia naturalnego podjęto w projekcie NATAIR, zrealizowanym w ramach 5. Programu Ramowego Unii Europejskiej w latach 2004-2006, którego współwykonawcą był Instytut Ekologii Terenów Uprzemysłowionych w Katowicach. W projekcie tym ograniczono się jedynie do pyłów pochodzących z erozji powierzchni ziemi. Oszacowany ładunek pyłu PM10 dla Europy wyniósł 200000 Mg/rok, a średni wskaźnik unosu 24 kg/km<sup>2</sup>. Dla Polski oszacowano sumaryczną emisję naturalną pyłu PM10 na 16,3 Gg/rok, a pyłu PM2,5 na 4,1 Gg/rok (25% emisji PM10) (GIOŚ, 2008).

## 3.2. WIELKOŚĆ, ROZKŁAD PRZESTRZENNY I STRUKTURA EMISJI PYŁU PIERWOTNEGO

dr inż. Anna Degórska

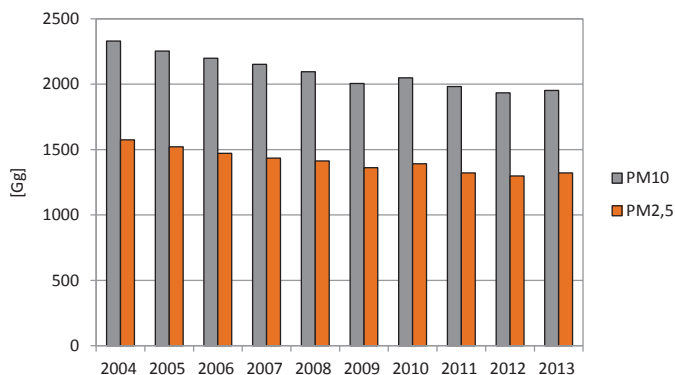
Według danych gromadzonych w ramach zadań wynikających z Konwencji w sprawie transgranicznego zanieczyszczenia powietrza na dalekie odległości (Konwencja LRTAP, 1979) w 28 krajach Unii Europejskiej w 2013 r. wyemitowano 1951,7 Gg pyłu PM10 i 1322,1 Gg pyłu PM2,5 (dane raportowane przez kraje-strony Konwencji, wykorzystywane do obliczeń modelowych). Wśród krajów o największej emisji pyłu znajdują się największe kraje Unii: Francja, Polska, Niemcy, Włochy, Rumunia i Wielka Brytania. Najmniejszą emisję pyłu odnotowano w najmniejszych krajach: w Luksemburgu, na Cyprze i na Malcie.

Rozkład przestrzenny emisji pyłu na terenie Europy wskazuje na lokalizację obszarów o największej emisji w Polsce, Rumunii, krajach Beneluxu i północnych Włoszech (Rys. 3.2-1).

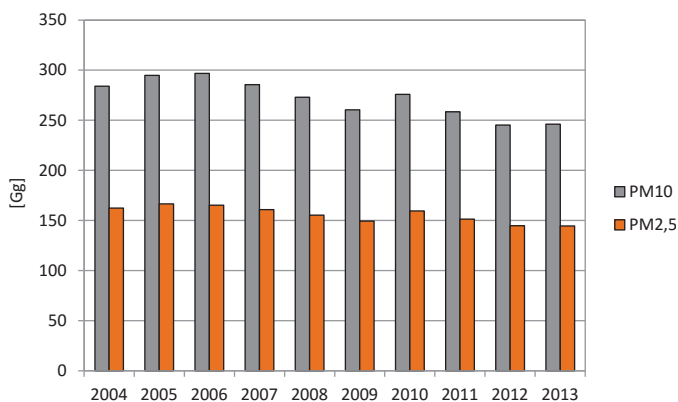


Rysunek 3.2-1. Rozkład przestrzenny emisji pyłu PM10 i PM2,5 w krajach Unii Europejskiej w roku 2013 [Mg na kwadrat 50x50 km]. Źródło: <http://webdab.umweltbundesamt.at>.

Pył zawieszony może być transportowany na dalekie odległości. Oprócz własnych źródeł w każdym kraju dużą rolę w kształtowaniu jego stężenia odgrywają źródła z krajów ościennych (Degórska i Bartnicki, 2011). W okresie 2004-2013 w krajach Unii Europejskiej obserwowano tendencję spadkową emisji pyłu (Rys. 3.2-2). Wielkości emisji pyłu PM10 i PM2,5 w roku 2013 były o 16% mniejsze niż w 2004. Największe spadki miały miejsce na Cyprze, w Grecji, na Malcie, w Portugalii i Hiszpanii. Wzrost odnotowano we Włoszech i na Słowacji.

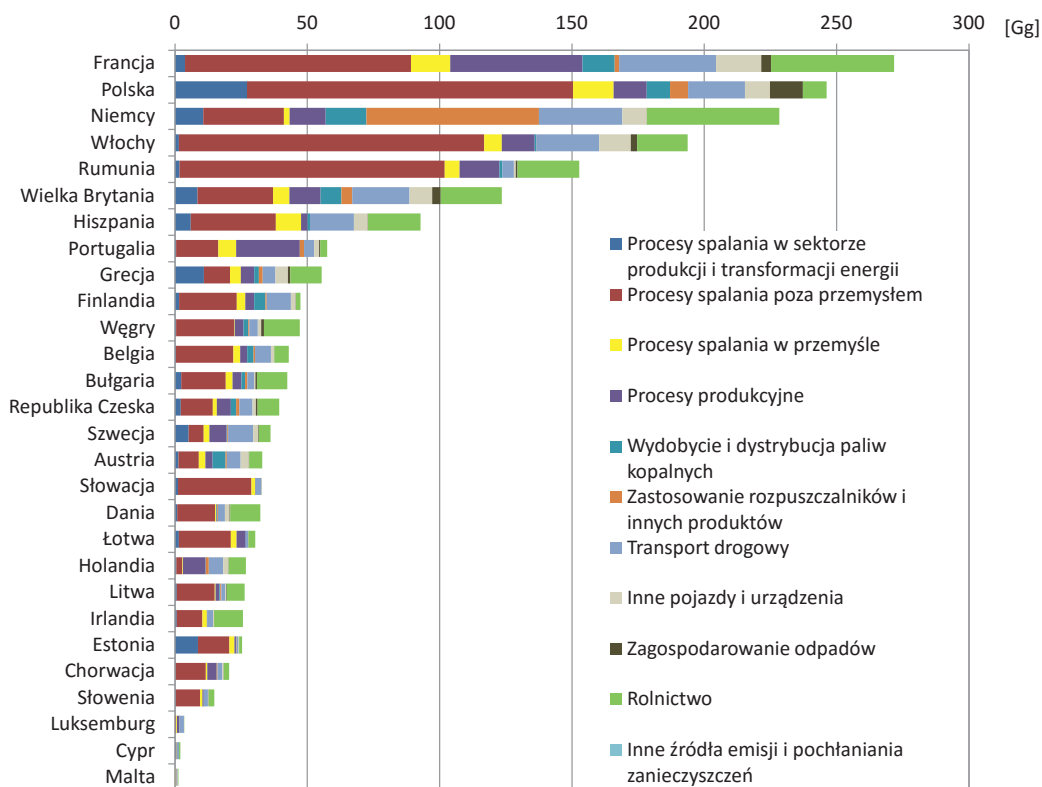


Rysunek 3.2-2. Wielkość emisji pyłu PM10 i PM2,5 w krajach Unii Europejskiej (UE 28) w latach 2004-2013. Opracowanie własne na podstawie danych EMEP: <http://webdab.umweltbundesamt.at>.



Rysunek 3.2-3. Wielkość emisji pyłu PM10 i PM2,5 w Polsce w latach 2004-2013. Opracowanie własne na podstawie danych EMEP: <http://webdab.umweltbundesamt.at>

W Polsce w pierwszych trzech latach tego okresu emisja nieznacznie rosła, a następnie sukcesywnie malała (Rys. 3.2-3). W efekcie w roku 2013 emisja pyłu PM10 była o 13% mniejsza, a PM2,5 o 11% mniejsza niż w 2004 r.

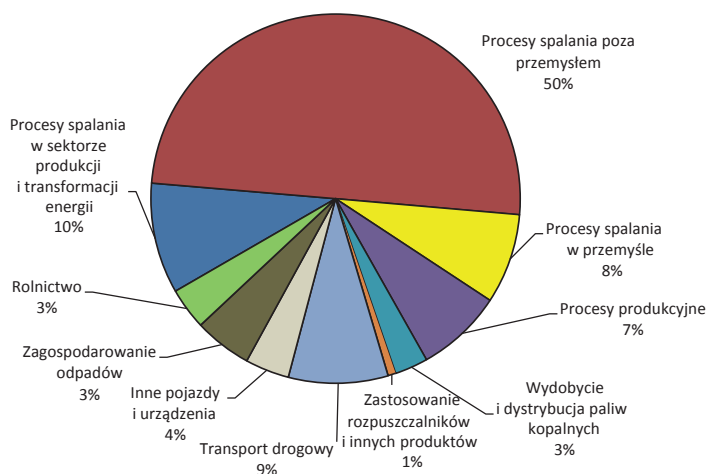


Rysunek 3.2-4. Wielkość emisji pyłu PM10 z poszczególnych sektorów w krajach Unii Europejskiej w roku 2013. Opracowanie własne na podstawie danych EMEP: <http://webdab.umweltbundesamt.at>

Pył pierwotny powstaje w największych ilościach w procesach spalania paliw, szczególnie paliw stałych. Blisko 40% emisji pyłu PM10 w Unii Europejskiej w roku 2013 pochodziło z procesów spalania poza przemysłem, czyli z sektora komunalno-bytowego. W 21 krajach spalanie paliw poza przemysłem było tym sekto-

rem, z którego emisja była największa, przy czym w 10 z nich udział tego sektora był większy lub równy 50% (Rys. 3.2-4). Należą do nich: Belgia, Chorwacja, Polska, Rumunia, Słowenia, Wielka Brytania, Włochy, Litwa, Łotwa i Słowacja (w tym ostatnim kraju był największy i osiągnął aż 85%). Na drugim miejscu w Unii Europejskiej znajdowało się rolnictwo, a na trzecim – transport drogowy.

Emisja pyłu PM10 w Polsce jest jedną z największych w Unii Europejskiej – w roku 2013 stanowiła 12,6% emisji całkowitej. Dominującym sektorem w krajowej emisji PM10 jest spalanie poza przemysłem, głównie w sektorze komunalnym i mieszkaniowym (udział w emisji całkowitej w Polsce wyniósł w 2013 r. 50%). Z polskich źródeł pochodziło 16% pyłu PM10 wyemitowanego z tego sektora na terenie Unii Europejskiej. Na kolejnych miejscach – ze znacznie mniejszym udziałem w całkowitej emisji pyłu PM10 – znalazły się: procesy spalania w sektorze produkcji i transformacji energii (10% emisji krajowej), transport drogowy (9%), procesy spalania w przemyśle (8%) oraz procesy produkcyjne (7%), co pokazano na rysunku 3.2-5.

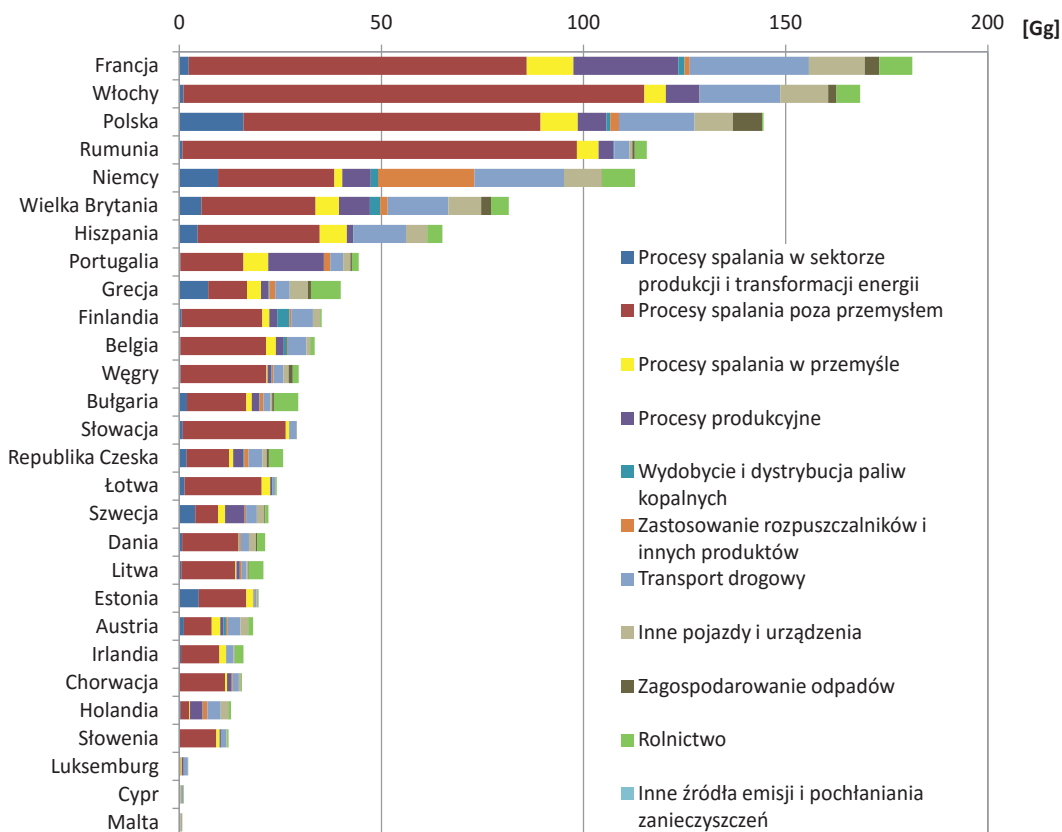


Rysunek 3.2-5. Udział poszczególnych sektorów w emisji pyłu PM10 w Polsce w roku 2013. Opracowanie własne na podstawie danych KOBiZE.

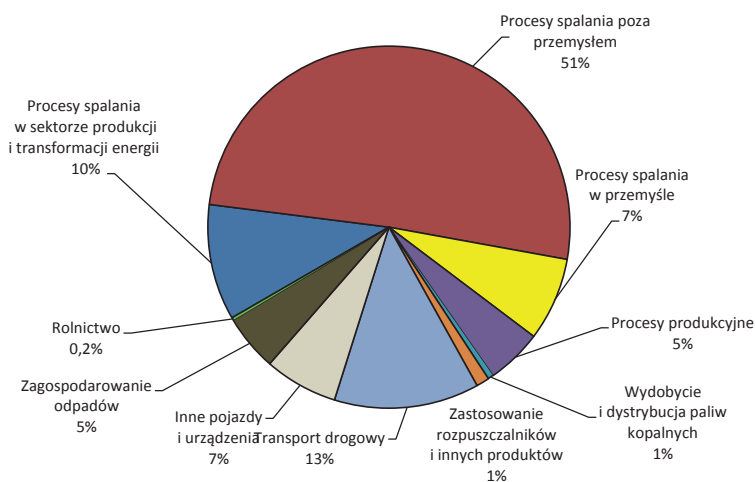
Z procesów spalania poza przemysłem pochodzi najwięcej pyłu PM2,5 w Unii Europejskiej – blisko 53% emisji w roku 2013. Sektor ten był dominujący w 22 krajach, a w 14 z nich jego udział w całkowitej emisji pyłu przekroczył 50% (Rys. 3.2-6). Na drugim miejscu pod względem wielkości emisji pyłu PM2,5 w Unii Europejskiej znalazł się transport drogowy, a na trzecim – procesy produkcyjne.

Emisja pyłu PM2,5 z polskich źródeł jest jedną z większych w krajach Unii Europejskiej - w roku 2013 stanowiła 10,9% emisji całkowitej. Dominującym sektorem w krajowej emisji pyłu PM2,5 jest spalanie paliw poza przemysłem, głównie w sektorze komunalnym i mieszkaniowym (udział w emisji całkowitej w Polsce wyniósł w 2013 r. 51%). Z polskich źródeł pochodziło 10,5% pyłu PM2,5 wyemitowanego z tego sektora na terenie Unii Europejskiej. Na kolejnych miejscach – ze znacznie mniejszym udziałem w krajowej emisji pyłu PM2,5 – znalazły się: transport drogowy (13% emisji całkowitej), procesy spalania w sektorze produkcji i transformacji energii (10%), inne pojazdy i urządzenia oraz procesy spalania w przemyśle (po 7%), co pokazano na rysunku 3.2-7.

Z emisją pyłu wiąże się również emisja metali ciężkich i trwałych związków organicznych. Największy udział w emisji metali ciężkich w Polsce mają procesy spalania paliw. W emisji arsenu największą rolę odgrywają procesy spalania w przemyśle (46% emisji krajowej As w 2013 r.) i poza przemysłem (41% emisji As), w emisji ołowiu i kadmu dominują procesy spalania w przemyśle (51% emisji krajowej Pb i 56% emisji Cd w 2013 r.), a niklu – procesy spalania poza przemysłem (55% emisji Ni w 2013 r.). Drugą grupą procesów mających istotny udział w strukturze emisji krajowej są procesy przemysłowe, w których dominują procesy hutnictwa żelaza i stali. W strukturze emisji WWA w Polsce dominują procesy spalania poza przemysłem (87,1% krajowej emisji w 2013 r.), przy czym główną część tej emisji stanowi emisja z gospodarstw domowych. Na drugim miejscu znajdują się procesy produkcyjne (10% emisji WWA), głównie produkcja koksu. Trzecie miejsce, z udziałem w krajowej emisji na poziomie ok. 2%, zajmuje transport drogowy (Dębski i in., 2015).



Rysunek 3.2-6. Wielkość emisji pyłu PM<sub>2,5</sub> z poszczególnych sektorów w krajach Unii Europejskiej w roku 2013. Opracowanie własne na podstawie danych EMEP: <http://webdab.umweltbundesamt.at>.



Rysunek 3.2-7. Udział poszczególnych sektorów w emisji pyłu PM<sub>2,5</sub> w Polsce w roku 2013. Opracowanie własne na podstawie danych KOBiZE.

### 3.3. ŹRÓDŁA EMISJI PREKURSORÓW PYŁU WTÓRNEGO

*dr inż. Anna Degórska*

Do prekursorów pyłu wtórnego zalicza się: tlenki siarki, tlenki azotu, lotne związki organiczne (LZO) i amoniak. Powstają one w różnych procesach, charakterystycznych dla każdego z nich. O wielkości emisji decyduje rodzaj źródła, jego aktywność, prowadzony proces, rodzaj i jakość wykorzystywanego paliwa i warunki spalania (w przypadku emisji z procesów spalania). Procesy tworzenia pyłu wtórnego z prekursorów opisano w rozdziale 3.5.

Opisane w rozdziale 3.1. procesy spalania oraz procesy przemysłowe, stanowiące źródła emisji pyłu pierwotnego, są także istotnymi źródłami emisji tlenków siarki i azotu. Głównym źródłem emisji tlenków siarki są procesy spalania paliw (zarówno stałych, jak i ciekłych oraz gazowych) zawierających w swoim składzie mniejsze lub większe ilości siarki. Źródłem powstawania tlenków azotu  $\text{NO}_x$  jest utlenianie azotu  $\text{N}_2$  z powietrza w wysokiej temperaturze spalania i konwersja azotu chemicznego związanego w paliwie do  $\text{NO}_x$ . Zasadnicze czynniki mające wpływ na powstawanie  $\text{NO}_x$  to: temperatura spalania – w wysokich temperaturach spalania stężenie  $\text{NO}_x$  wzrasta, stosunek ilości powietrza do paliwa w strefie spalania oraz stopień wymieszania powietrza i produktów spalania. Wielkość emisji tlenków siarki i azotu dla różnych rodzajów paliwa, dla kotłów o nominalnej mocy cieplnej do 5 MWt szacowana jest według zasad wskazanych w rozdziale 3.1.

W dużych zakładach przemysłowych stosowane są powszechnie instalacje odsiarczania gazów odlotowych. W ostatnich latach – w związku z wprowadzeniem Dyrektywy Parlamentu Europejskiego i Rady 2010/75/UE z dnia 24 listopada 2010 r. w sprawie emisji przemysłowych (Dyrektywa 2010/75/WE) zaostrej standardy emisyjne dla  $\text{NO}_x$  – zaczęto dobudowywać instalacje do redukcji emisji tlenków azotu. W zakładach szczególnie uciążliwych dla czystości powietrza w 2013 r. zatrzymano i zneutralizowano 79,8% powstałego dwutlenku siarki i 15,8% tlenków azotu (GUS, 2014).

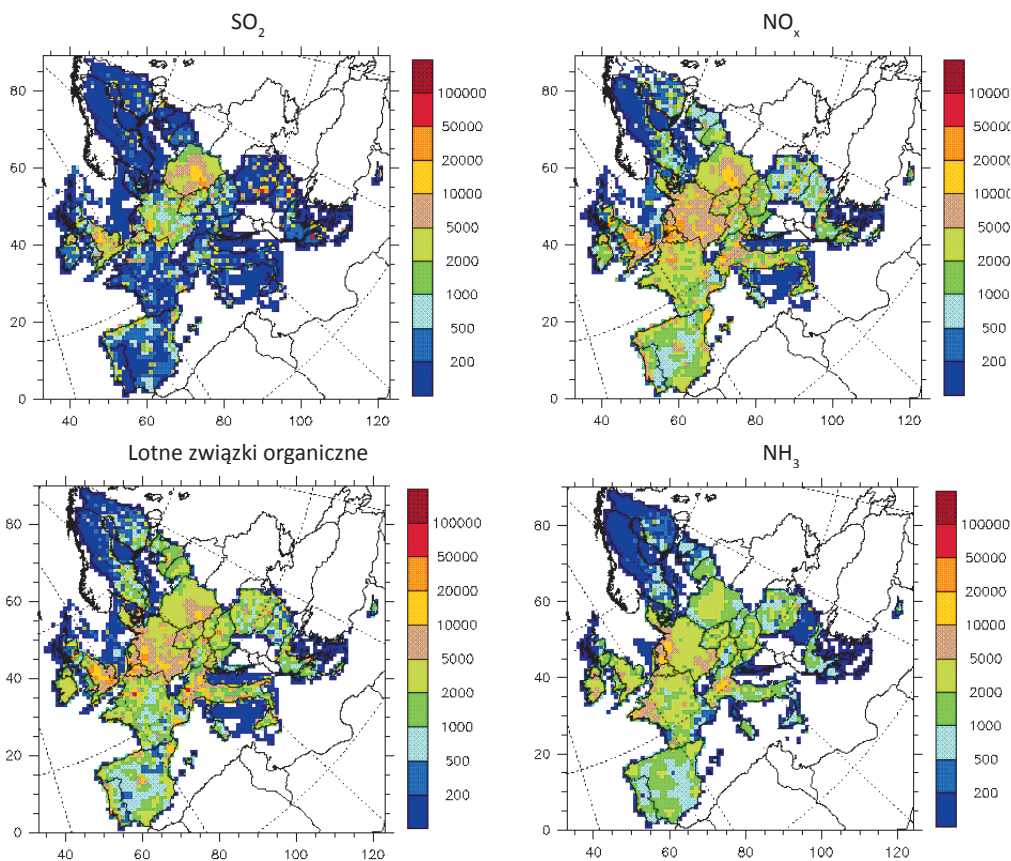
Niemetanowe lotne związki organiczne (NMLZO) powstają przede wszystkim podczas malowania i lakierowania preparatami na bazie rozpuszczalników organicznych, a także przy produkcji tworzyw sztucznych, przy wytwarzaniu środków farmaceutycznych, chemii organicznej i chemii gospodarczej, w przemyśle gumowym, w przemyśle spożywczym i in. (KOBIZE, 2012). Duże znaczenie ma też emisja NMLZO ze źródeł naturalnych (olejki eteryczne), która nie jest uwzględniana w sumarycznej emisji krajowej (traktowanej, jako emisja ze źródeł antropogenicznych).

Emisja amoniaku pochodzi głównie z rolnictwa, a najistotniejszymi źródłami w tym sektorze są odchody zwierząt gospodarskich (66% emisji amoniaku z rolnictwa w 2013 r.) i zużycie nawozów azotowych (pozostałe 34%) (Dębski i in., 2015). Przy szacowaniu wielkości emisji decydującym czynnikiem jest pogłowie bydła i odpowiednie wskaźniki emisji oraz informacje o ilości wykorzystywanych nawozów.

### 3.4. WIELKOŚĆ, ROZKŁAD PRZESTRZENNY I STRUKTURA EMISJI PREKURSORÓW PYŁU WTÓRNEGO

*dr inż. Anna Degórska*

Rozkład przestrzenny emisji poszczególnych prekursorów pyłu wtórnego przedstawiono na rysunku 3.4-1. Obszary o największej emisji  $\text{SO}_2$  można zaobserwować w Polsce, Niemczech, Wielkiej Brytanii, krajach Beneluxu, a pojedyncze kwadraty o maksymalnej emisji widoczne są w Rumunii i Bułgarii. Obszary, na których występuje największa emisja  $\text{NO}_x$  zlokalizowane są w Wielkiej Brytanii, Polsce, Niemczech, krajach Beneluxu, północnych Włoszech. Podobnie przedstawia się rozkład przestrzenny emisji niemetanowych lotnych związków organicznych. Obszary rolnicze w Europie – w krajach Beneluxu, północnych Niemczech, północnej Francji, północnych Włoszech – charakteryzują się występowaniem największych emisji amoniaku. Dla wszystkich prekursorów pyłu wtórnego obszary o najmniejszych emisjach zlokalizowane są w Skandynawii.



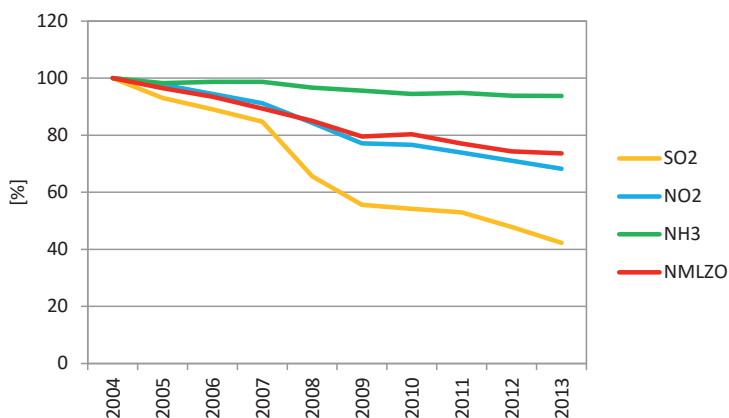
Rysunek 3.4-1. Rozkład przestrzenny emisji prekursorów pyłu wtórnego w krajach Unii Europejskiej w roku 2013 [Mg na kwadrat 50x50 km]. Źródło: <http://webdab.umweltbundesamt.at>.

Emisja prekursorów pyłu wtórnego na terenie Unii Europejskiej wykazuje w okresie 2004-2013 tendencję spadkową (Rys. 3.4-2), przy czym najbardziej znaczący spadek zanotowano dla dwutlenku siarki – 58%, mniejszy dla tlenków azotu – 32% i niemetanowych lotnych związków organicznych – 26%, a najmniej znaczący dla amoniaku – 6%.

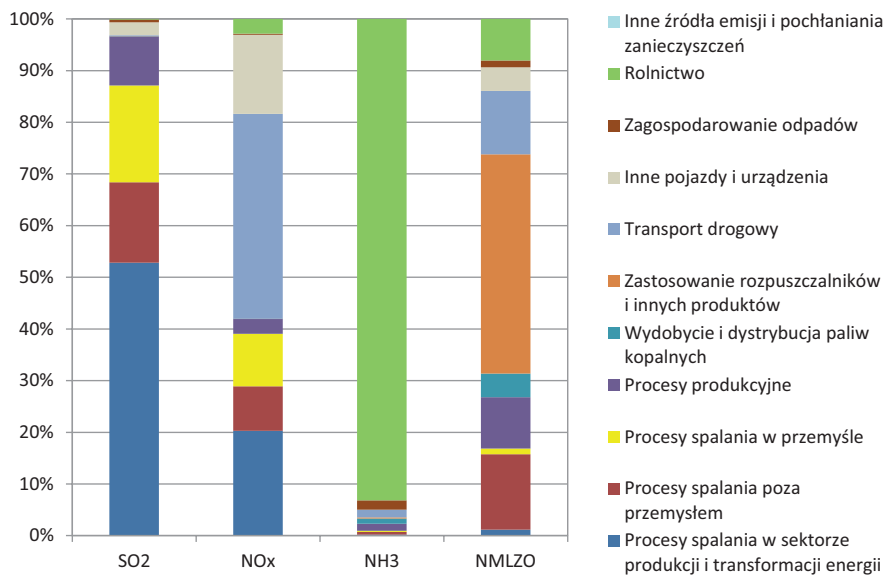
Główne źródła prekursorów pyłu drobnego są różne dla poszczególnych związków. Dla tlenków siarki są to procesy spalania paliw, szczególnie w sektorze produkcji i transformacji energii (duże źródła). Z sektora tego w 2013 r. pochodziło 53% tlenków siarki wyemitowanych w Unii Europejskiej. W przypadku tlenków azotu najważniejszą rolę odgrywa sektor transportu drogowego (40% całkowitej emisji  $\text{NO}_x$  w 2013 r.). 93% emisji  $\text{NH}_3$  pochodziło z rolnictwa. Główne antropogeniczne źródło niemetanowych lotnych związków organicznych stanowi sektor „Zastosowanie rozpuszczalników i innych produktów”, z którego w 2013 r. pochodziło 42% emisji NMLZO w Unii Europejskiej (źródło danych: EMEP) (Rys. 3.4-3).

W 2004 r. 15%  $\text{SO}_2$  wyemitowanego na obszarze Unii Europejskiej pochodziło ze źródeł polskich, a w 2013 r. udział ten wzrósł do 24%, pomimo znaczącego spadku emisji w Polsce w tym okresie (o 32%). Oznacza to, że emisja  $\text{SO}_2$  w krajach Unii Europejskiej malała szybciej. Udział emisji  $\text{NO}_x$  z polskich źródeł wzrósł z 7% w 2004 r. do 10% w 2013, przy zmniejszeniu emisji krajowej w okresie 2004-2013 o 7%. Na stałym poziomie utrzymywał się w tym okresie udział emisji amoniaku (ok. 7%) w emisji europejskiej, przy spadku emisji o 1%. Emisja NMLZO z antropogenicznych źródeł w Polsce stanowiła od 6% (w 2004 r.) do 9% (w 2013 r.) emisji z tego rodzaju źródeł w Unii Europejskiej, wykazując w tym czasie tendencję wzrostową (o 8% w roku 2013 w stosunku do roku 2004). Informacje o tendencjach zmian emisji prekursorów pyłu wtórnego w Polsce pokazano na rysunku 3.4-4.

Z procesów spalania w sektorze produkcji i transformacji energii w 2013 r. pochodziło 47% tlenków siarki i 31% tlenków azotu wyemitowanych w Polsce. W przypadku tlenków azotu bardzo ważną rolę odgrywa też sektor transportu drogowego (32% całkowitej emisji  $\text{NO}_x$  w 2013 r.). Dominującym sektorem emisji amoniaku jest rolnictwo, z którego pochodzi 98% emisji krajowej. Nietanowe lotne związki organiczne emitowane są głównie z procesów przyrodniczych (reprezentowanych przez sektor „Inne źródła emisji i pochłaniania zanieczyszczeń”) – 31% całkowitej emisji w 2013 r. Drugie co do wielkości źródło (najistotniejsze spośród antropogenicznych) stanowił sektor „Zastosowanie rozpuszczalników i innych produktów”, z którego w 2013 r. pochodziło 23% emisji całkowitej NMLZO i 33% ich emisji antropogenicznej (sumy krajowej uwzględniającej źródła antropogeniczne) (Dębski i in., 2015).

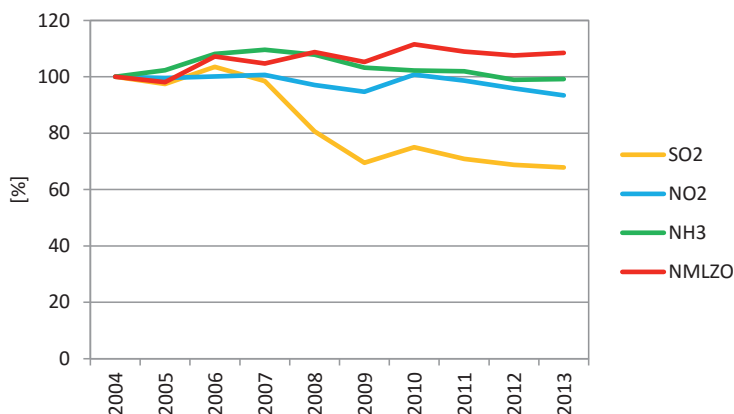


Rysunek 3.4-2. Względne zmiany emisji prekursorów pyłu wtórnego w krajach Unii Europejskiej (UE 28) w latach 2004-2013 (rok 2004=100%). Źródło: <http://webdab.umweltbundesamt.at>.

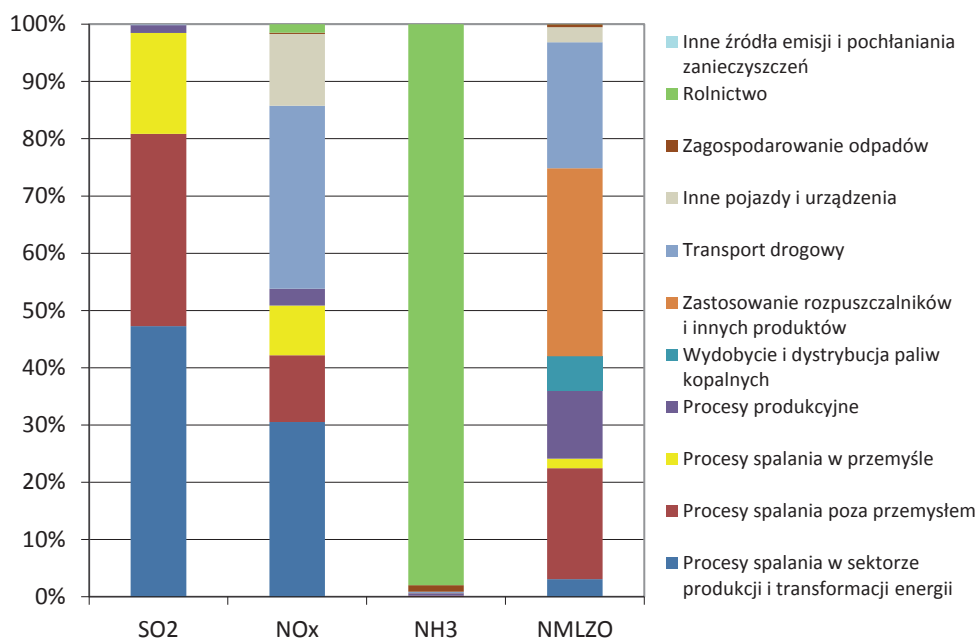


Rysunek 3.4-3. Udziały poszczególnych sektorów w emisji prekursorów pyłu wtórnego w Unii Europejskiej (UE 28) w roku 2013. Opracowanie własne na podstawie danych EMEP: <http://webdab.umweltbundesamt.at>.





Rysunek 3.4-4. Względne zmiany emisji prekursorów pyłu wtórnego w Polsce w latach 2004-2013 (rok 2004=100%). Źródło: <http://webdab.umweltbundesamt.at>.



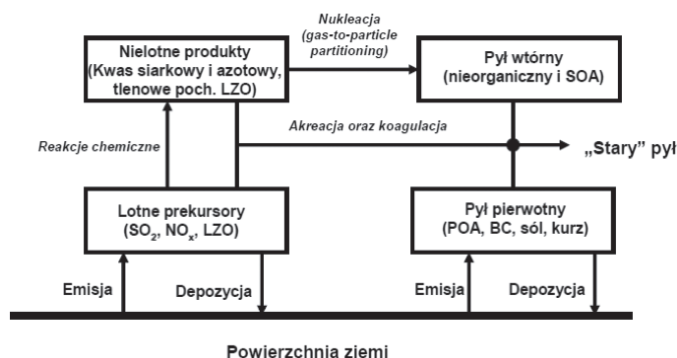
Rysunek 3.4-5. Udziały poszczególnych sektorów w emisji prekursorów pyłu w Polsce w roku 2013. Opracowanie własne na podstawie danych KOBiZE.

## 3.5. PROCESY TWORZENIA I PRZEMIAN PYŁU ZAWIESZONEGO W ATMOSFERZE

dr hab. Tomasz Gierczak

### 3.5.1. RODZAJE ORAZ POWSTAWANIE PYŁU ZAWIESZONEGO

Szczegółowa wiedza na temat powstawania, własności oraz przemian pyłu zawieszonego, jest konieczna do oceny jego wpływu na procesy zachodzące w atmosferze, klimat oraz ludzkie zdrowie. Pył zawieszony, czy to pochodzenia naturalnego czy antropogenicznego, zwykle powstaje na dwóch różnych drogach: w procesie emisji pierwotnej do atmosfery, lub tworzy się jako pył wtórny z prekursorów znajdujących się w fazie gazowej. Procesy powstawania pyłu wtórnego zostały schematycznie przedstawione na rysunku 3.5-1.



Rysunek 3.5-1. Schemat tworzenia się oraz przemian pyłu zawieszonego w atmosferze. Źródło: IPCC, 2007.

Głównymi składnikami pyłu zawieszonego w atmosferze są:

- związki nieorganiczne (takie jak: siarczany, azotany, sole amonowe czy sól morską);
- związki organiczne (często oznaczane, jako *organic aerosol* – OA), ciała węgliste, (specyficzny materiał zawierający praktycznie czysty węgiel, tworzący się w szczególnych warunkach podczas niepełnego spalania biomasy);
- pył mineralny (głównie cząstki pyłu unoszone z obszarów pustynnych);
- pierwotny aerozol biologiczny.

Pył mineralny, sól morską, ciała węgliste oraz aerozol biologiczny są emitowane do atmosfery, jako pył pierwotny. Tymczasem siarczany, azotany i sole amonowe powstają głównie, jako pyły wtórne w procesach chemicznych i tworzą wtórny aerozol nieorganiczny (*secondary inorganic aerosol* – SIA). Natomiast pyły organiczne mają dwa istotne składniki - pyły emitowane do atmosfery w procesach pierwotnych (*primary organic aerosol* – POA) oraz szczególnie istotny składnik – wtórny pył organiczny (*secondary organic aerosol* – SOA). Obecnie większość ciał węglistych, siarczanów, azotanów oraz soli amonowych jest pochodzenia antropogenicznego, gdy tymczasem sól morską, pył mineralny oraz aerozol biologiczny pochodzą ze źródeł naturalnych. Natomiast pierwotny oraz wtórny aerozol organiczny pochodzi zarówno ze źródeł naturalnych jak i antropogenicznych. W tabeli 3.5-1 przedstawione są szacunkowe wielkości emisji niektórych rodzajów pyłów pierwotnych oraz prekursorów pyłów wtórnych.

Tabela 3.5-1. Całkowita emisja pyłów zawieszonych (pierwotnych i wtórnych) oraz prekursorów pyłów wtórnych. Jednostki emisji to: Tg/rok, natomiast dla BLZO (monoterpeny i izopren) TgC/rok, a dla DMS TgS/rok. Źródło: emisja pyłu oraz soli morskiej została oceniona na podstawie symulacji modelem CMIP5; emisja monoterenów oraz izoprenu na podstawie Arneeth i in. (2008); niektóre BLZO (seskwiterpeny, alkohole oraz aldehydy nie zostały włączone do tabeli); emisje POA oraz aerozolu biologicznego zostały zaczerpnięte z prac Gantt i in. (2011) oraz Burrows i in. (2009); stopień przemiany biogenicznej lotnych związków organicznych przedstawiono na podstawie Spraklen i in. (2009) i Kanakidou i in. (2005).

Źródło	Emisja całkowita	
	Minimalna	Maksymalna
Sól morska	1400	6800
w tym POA	2	20
Pył mineralny	1000	4000
Aerozol biologiczny	50	1000
w tym spory		28
Siarczek dimetylu (DMS)	10	40
Monoterpeny	30	120
Izopren	410	600
<b>SOA powstałe z BLZOa (suma)</b>	<b>20</b>	<b>380</b>

<sup>a</sup>BLZO – biogeniczne lotne związki organiczne.

Pył pierwotny jest bezpośrednio emitowany z szeregu źródeł antropogenicznych i naturalnych (patrz rozdział 3.1). Może też być rozpylany przez wiatr tworząc zawieszinę cząstek w powietrzu, tak jak w przypadku pyłu mineralnego, soli morskiej lub cząstek biologicznych. Wtórny pył zawieszony powstaje w atmosferze w procesie przejścia z fazy gazowej do ciekłej produktów utleniania prekursora, nukleacji, kondensacji oraz koagulacji produktów reakcji chemicznych. Reakcje te mogą zachodzić zarówno w fazie gazowej, ale mogą też być to reakcje heterofazowe lub reakcje zachodzące w układzie wielofazowym.

### 3.5.2. POWSTAWANIE ORAZ PRZEMIANY PYŁU WTÓRNEGO

Powstawanie pyłu wtórnego wskutek reakcji chemicznych w atmosferze może zachodzić według różnych mechanizmów. Do najważniejszych należą: reakcje w fazie gazowej prowadzące do powstania mało lotnych produktów (patrz rozdział 3.5.2.1 oraz rozdział 3.5.2.2), reakcje związków chemicznych z fazy gazowej na powierzchni istniejącego już pyłu, reakcje chemiczne wewnątrz fazy ciekłej ziarna pyłu (patrz rozdział 3.5.2.3) lub reakcje chemiczne w fazie wodnej mgły lub chmur (patrz rozdział 3.5.2.2).

#### 3.5.2.1. MECHANIZM DEGRADACJI PREKURSORÓW WTÓRNEGO AEROZOLU NIEORGANICZNEGO (SIA)

SIA powstają w procesie utleniania związków chemicznych zawierających w cząsteczce siarkę lub azot. W obu przypadkach prowadzi to do powstania kwasów, odpowiednio, kwasu siarkowego oraz azotowego lub soli tych kwasów. Następnie  $H_2SO_4$  oraz  $HNO_3$ , w procesie binarnej nukleacji z udziałem cząsteczek wody, formują SIA.

**Powstawanie siarkowego SIA.** Całkowita emisja związków siarkowych wynosić może nawet do 120 TgS/rok (patrz Tab. 3.5-2). Najważniejsze emitowane do atmosfery związki siarkowe to:  $SO_2$ ,  $H_2S$  (siarkowodór), OCS (siarczek karbonylu,  $O=C=S$ ), DMS (siarczek dimetylu,  $CH_3-S-CH_3$ ), merkaptan metylowy ( $CH_3SH$ ),  $CS_2$  (disiarczek węgla,  $S=C=S$ ) etc. Częściowo utlenione formy związków siarkowych, przede wszystkim  $SO_2$ , utleniają się do kwasu siarkowego stosunkowo szybko. Proces utleniania zachodzi tu najczęściej w fazie ciekłej, tzn.

w kropelkach wody. Większość biogennych związków siarkowych emitowanych do atmosfery zawiera siarkę zredukowaną (S<sup>2-</sup>). W tym przypadku całkowity proces utleniania będzie zdecydowanie dłuższy, z większą ilością etapów pośrednich, zachodzących w fazie gazowej, ale i tak w efekcie proces utleniania kończy się z chwilą powstania cząsteczki H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Tabela 3.5-2. Najważniejsze źródła oraz całkowita emisja związków siarkowych w TgS/rok. Źródło: IPCC, 2007.

Źródło	Emitowany związek chemiczny	Emisja
Spalanie paliw kopalnych	SO <sub>2</sub> &SO <sub>4</sub>	71 - 77
Spalanie biomasy	SO <sub>2</sub> , OCS	2 - 3
Emisja z powierzchni oceanów	DMS	10 - 40
Emisja z bagien i mokradeł	H <sub>2</sub> S, DMS, OCS, CS <sub>2</sub>	<2
Antropogeniczna		73 – 80
Biogenna		25 – 40
<b>Całkowita</b>		<b>98 - 120</b>

SO<sub>2</sub> jest najważniejszym związkiem siarkowym emitowanym do atmosfery (patrz Tab. 3.5-2). Większość SO<sub>2</sub> emitowana do atmosfery jest pochodzenia antropogenicznego. Paliwa kopalne zawierają znaczne ilości siarki i podczas ich spalania jest ona emitowana do atmosfery w postaci SO<sub>2</sub>. Dalsze utlenienie SO<sub>2</sub> do H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> jest procesem kilku etapowym. W chwili obecnej zwykle rozważa się dwie ścieżki degradacji SO<sub>2</sub> do H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Pierwsza z nich, ma miejsce w fazie ciekłej:



Jednoczesne rozpuszczanie się w wodzie NH<sub>3</sub> będzie zwiększało rozpuszczanie SO<sub>2</sub>. Jest to wynik alkalicznego zobojętniania środowiska. SO<sub>2</sub>(aq) (=SO<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O + HSO<sub>3</sub><sup>-</sup> + SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) jest utleniane dalej do kwasu siarkowego przez O<sub>3</sub>(aq) i H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(aq). Proces ten jest zależny od pH, oraz dostępności utleniaczy. Utleniacze (O<sub>3</sub> i H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) rozpuszczają się w wodzie z fazy gazowej, zatem wydajność tworzenia się H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zależy w dużej mierze od tego, z jakimi masami powietrza mamy do czynienia.

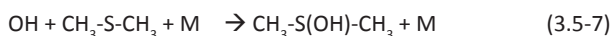
Drugą możliwością jest utlenianie SO<sub>2</sub> w fazie gazowej, aż do powstania SO<sub>3</sub>. Dopiero SO<sub>3</sub> rozpuszcza się w wodzie tworząc kwas siarkowy:



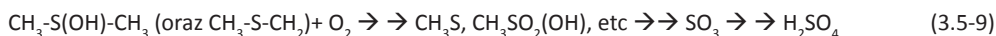
W chwili obecnej nie ma jednoznacznej odpowiedzi na to jak istotny jest udział utleniania SO<sub>2</sub> w fazie gazowej. Sądzi się, że jest to nie mniej niż 10%.

Obok istotnej emisji antropogenicznej, opisanej wyżej, istnieje znacząca emisja biogenna. Najistotniejszym biogennym związkiem siarkowym emitowanym do atmosfery jest siarczek dimetylu (DMS). DMS jest emitowany z powierzchni oceanów w dość dużych ilościach stąd jego istotność (patrz Tab 3.5-1). Utlenianie DMS w powietrzu jest skomplikowanym wieloetapowym procesem, prowadzącym do powstania SO<sub>2</sub> a następnie, zgodnie z reakcjami od (3.5-1) do (3.5-6) do powstania H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Proces ten rozpoczyna się od ataku rodnika hydroksylowego (OH) na cząsteczkę DMS. OH może się albo przyłączyć do DMS, albo oderwać atom wodoru:

<sup>1</sup> M oznacza tzw. ciało trzecie.



Powstałe produkty reagują dalej, głównie z  $\text{O}_2$ . Reakcje te prowadzą do powstania produktów przejściowych, które ulegają dalszemu utlenieniu w fazie gazowej i w końcu do powstania  $\text{SO}_3$ .  $\text{SO}_3$  zaś rozpuszcza się w wodzie zgodnie z reakcją (3.5-6) tworząc  $\text{H}_2\text{SO}_4$ :



Utlenienie związków siarkowych do  $\text{H}_2\text{SO}_4$  wraz z późniejszym procesem nukleacji binarnej wraz z  $\text{H}_2\text{O}$  (i możliwą współ-nukleacją z  $\text{NH}_3$ ) wytwarza ziarna siarkowego SIA o średnicy nanometrów (tzw. zarodki nukleacji; CN - *condensation nuclei*). Dalszy wzrost CN prowadzi do powstania CCN (zarodków kondensacji chmur). W ten sposób atmosferyczna chemia siarki powiązana jest z klimatem.

**Powstawanie azotowego SIA.** Podobnie jak w przypadku związków siarki, utlenianie związków azotu prowadzi do powstania silnego kwasu –  $\text{HNO}_3$ . Związkami azotu emitowanymi do atmosfery, a istotnymi w procesie powstawania azotowego SIA, są tlenki  $\text{NO}$  i  $\text{NO}_2$  ( $\text{NO}_x$ ).  $\text{NO}_x$  emitowane są głównie w wyniku procesów spalania. Całkowitą emisję  $\text{NO}_x$  ocenia się na ca. 90 TgN/rok. Związki azotu w atmosferze tworzą bardzo bogatą chemię, jednakże ich ostateczny los to przekształcenie się w  $\text{HNO}_3$ . Dwa procesy odgrywają tu istotną rolę:



oraz proces dwuetapowy



SIA siarkowe i azotowe odgrywają nie tylko istotną rolę w procesie tworzenia się i przekształcania chmur, są również główną przyczyną zjawiska zwanego „kwaśną deponacją”.

Jak wskazują dane z tabeli 3.5-1 największą jednak rolę w procesach powstawania pyłu wtórnego, jako prekursorzy, odgrywają związki organiczne takie jak izopren oraz monoterpeny, jak również inne lotne związki organiczne (LZO, ang. VOC – *volatile organic compounds*). Jest to wynik ich gigantycznej emisji do atmosfery (patrz Tab. 3.5-1). Zatem wszystkie LZO, zarówno te emitowane do atmosfery w procesach antropogenicznych (emisja znacznie mniejsza) jak i procesach biogenych (emisja bardzo duża), mogą stać się źródłem SOA, którego proces powstawania będzie przedstawiony w kolejnych rozdziałach.

### 3.5.2.2 MECHANIZM DEGRADACJI PREKURSORÓW SOA

Proces degradacji w fazie gazowej lotnych związków organicznych zapoczątkowują ich reakcje z rodnikami hydroksylowymi ( $\text{OH}$ ), ozonem ( $\text{O}_3$ ), rodnikami azotanowymi ( $\text{NO}_3$ ) lub fotoliza. W pewnych szczególnych warunkach w obszarach bliskich linii brzegowej mórz i oceanów również atomy chloru ( $\text{Cl}$ ) mogą odgrywać istotną rolę w zapoczątkowywaniu utleniania LZO. Waga przedstawionych powyżej, współzawodniczących ze sobą różnych typów reakcji, zależy od budowy molekularnej LZO oraz warunków, w jakich zachodzą reakcje. W pierwszym etapie procesu utleniania LZO w powietrzu powstają produkty zawierające tlenowe grupy funkcyjne takie jak np.: aldehydy ( $-\text{C}(\text{O})\text{H}$ ), ketony ( $-\text{C}=\text{O}$ ), alkohole ( $\text{OH}$ ), azotany organiczne ( $-\text{ONO}_2$ ), kwasy karboksylowe ( $-\text{COOH}$ ), nadtlentki organiczne ( $-\text{OOH}$ ) etc. Mogą też powstawać związki chemiczne zawierające kilka różnych tlenowych grup funkcyjnych np. keto-alkohole, hydroksy kwasy organiczne etc. Wszystkie te związki chemiczne mają większą rozpuszczalność w wodzie oraz zwykle zdecydowanie mniejszą lotność niż prekursorzy z których powstały. Powstałe produkty mogą ulegać dalszej degradacji, w ten sposób do cząsteczki będą wbudowywane kolejne grupy zawierające tlen, powodując, że lotność takich produktów będzie jeszcze mniejsza, a rozpuszczalność w wodzie jeszcze większa.

Jednakże, mechanizm utleniania lotnych związków organicznych prowadzić może również do powstania produktów o łańcuchu węglowym krótszym niż w cząsteczce prekursora. W rezultacie otrzymujemy tlenowe pochodne o mniejszym ciężarze cząsteczkowym niż molekuly wyjściowe. Produkty te będą miały większą lotność niż substraty, z których powstały. Gdy proces utleniania przebiega wystarczająco długo ostatecznym produktem utlenienia LZO w powietrzu będzie  $\text{CO}_2$  oraz  $\text{H}_2\text{O}$ . Zatem mechanizm utleniania LZO w powietrzu jest zupełnie inny niż mechanizm utleniania  $\text{SO}_2$  czy tlenków azotu. W tym przypadku termodynamicznie faworyzowane są produkty, które później będą podstawowym budulcem SIA (takie, w których, główną rolę odgrywać będą  $\text{H}_2\text{SO}_4$  oraz  $\text{HNO}_3$ ). SOA tworzą się w rezultacie przejścia z gazy gazowej do ciekłej częściowo utlenionych związków organicznych. Zatem proces tworzenia ziaren pyłu wtórnego współzawodniczy w tym przypadku z procesem całkowitego utleniania LZO. W rezultacie, ze względu na niebywałą różnorodność emitowanych do atmosfery związków organicznych, w atmosferze znajdziemy tysiące różnych tlenowych związków organicznych, o różnych właściwościach takich jak: reaktywność, lotność, rozpuszczalność, etc., jak również o różnym „potencjale” przenoszenia się z fazy gazowej do ciekłej. Rodzaj produktów powstałych w procesie utleniania LZO, oraz zależność wydajności powstawania produktów od warunków zewnętrznych np. stężenia tlenków azotu oraz wilgotności jest warunkiem podstawowym, który określa jak istotnym w procesie tworzenia pyłu wtórnego będzie dany prekursor. Jednocześnie drogi degradacji LZO mają istotny wpływ na powstawanie ozonu oraz stężenia rodników w atmosferze. W ten sposób wywierają pośredni wpływ na tworzenie się SOA. Jest to skutkiem wpływu, jaki zarówno ozon jak i wolne rodniki mają na proces utleniania LZO.

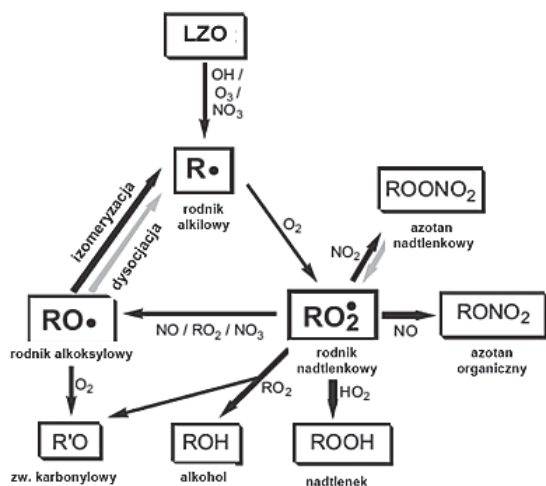
Pośród wielu emitowanych do atmosfery LZO, część ma istotny wpływ na wydajność powstawania pyłu organicznego, jednakże spora grupa jest uważana za mało wydajną w tym procesie. Są takie rodzaje LZO, które od dawna uważane są za bardzo wydajne w procesie tworzenia SOA. Jest to zwykle wynik ich dużej reaktywności oraz specyficzności produktów powstałych w procesie utleniania. Szczególnie istotne są związki pierścieniowe, ponieważ produktami fragmentacji powstałymi w procesie utleniania, są produkty otwarcia pierścienia, które mają taką samą lub zbliżoną ilość atomów węgla w cząsteczce co prekursor. Dodatkowo, w przypadku utleniania alkenów cyklicznych, węglowodorów aromatycznych oraz terpenów (większość z nich to związki cykliczne), utlenianie następuje głównie w skutek reakcji przyłączenia. W rezultacie powstałe produkty zawierają zwykle dwie tlenowe grupy funkcyjne. Stąd też jest bardzo prawdopodobne, że utlenianie związków chemicznych należących do wymienionych grup prowadzi do powstania SOA. Identyfikacja oligomerów oraz siarkowych związków organicznych jako produktów degradacji prekursorów SOA zasugerowała, że skład chemiczny aerozolu nie tylko zależy od schematu degradacji konkretnego prekursora w fazie gazowej, ale istotne mogą być również procesy zachodzące w fazie skondensowanej (w ziarnie pyłu). Te zaś reakcje zależą będą w bardzo istotny sposób od warunków takich jak zawartość wody w ziarnach pyłu, siły jonowej czy pH. Reakcje w fazie skondensowanej, zwiększające masę molekularną mogą znacząco zmniejszyć lotność związków chemicznych wchodzących w skład ziarna pyłu, co w bardzo istotny sposób wpływa na to, które ze związków chemicznych są istotniejsze w procesie tworzenia pyłu. Może się okazać, że wykluczanie lżejszych (lotniejszych) prekursorów w procesie tworzenia się SOA, nie jest wcale właściwe, np. nawet bardzo lotny glioksal ( $\text{CHOCHO}$ ) może reagować z aldehydami oraz kwasami organicznymi w fazie skondensowanej prowadząc do zwiększanie się masy ziarna. Tak więc, nawet najmniejszy alkin, acetylen ( $\text{C}_2\text{H}_2$ ), może być prekursorem SOA, ponieważ w procesie degradacji acetyleny powstaje znaczna ilość glioksalu. Teoretycznie rzecz biorąc nawet metan może przyczynić się do powstania SOA, ponieważ w schemacie jego degradacji w atmosferze powstają takie produkty jak  $\text{CH}_3\text{O}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{O}$  oraz  $\text{HCHO}$  mogące w dalszych reakcjach tworzyć związki chemiczne o bardzo małej lotności. Zatem dla zrozumienia procesu powstawania SOA, jako najważniejszego wtórnego aerozolu, konieczne jest zrozumienie dróg degradacji prekursorów. Problem ten zostanie przedstawiony poniżej.

## Schemat degradacji LZO

W atmosferze mamy do czynienia z ogromną liczbą różnych związków organicznych, które emitowane do powietrza stają się potencjalnymi prekursorami SOA. Niestety, jedynie dla niewielkiej grupy tych związków zbadane zostały eksperymentalnie procesy prowadzące do ich degradacji. Kinetyka reakcji oraz schematy degradacji procesu utlenienia aż do końca, czyli do powstania  $\text{CO}_2$  i  $\text{H}_2\text{O}$ , poznane zostały dla najprostszych węglowodorów oraz nielicznych ich pochodnych tlenowych np. metanu, etanu, etylenu, metanolu, aldehy-

du octowego, acetonu etc. Dla bardzo wielu innych, bardziej skomplikowanych cząsteczek LZO, włączając izopren oraz niektóre monotereny, tylko niektóre aspekty procesów degradacji zostały eksperymentalnie poznane. Te informacje wraz ze znajomością procesów degradacji dla innych LZO stanowią podstawę do zrozumienia procesu prowadzącego do powstania cząstek pyłu wtórnego. W rezultacie, konieczne jest zrobienie założenia, że mechanizm degradacji licznej grupy niezbadanych LZO (zwykle o dość skomplikowanej strukturze) musi być uzyskany na podstawie informacji pozyskanych w eksperymentalnych badaniach degradacji nielicznej grupy, zwykle znacznie prostych LZO. Działa się tu przez analogię, posługując się danymi zestawionymi w zależności pomiędzy strukturą a reaktywnością (*structure-reactivity relationship*). Zależności owe to zbiór stosunkowo prostych podstawowych zasad, uzyskanych w eksperymentach z prostszymi prekursorami. W takim postępowaniu wprowadza się też sporo uproszczeń inaczej musielibyśmy mieć do czynienia z ogromną liczbą reakcji (ok. 106 reakcji).

Istnieje szereg schematów degradacji LZO, które prowadzą do powstania SOA. Najistotniejszymi są procesy degradacji prekursorów wtórnego pyłu zapoczątkowywane reakcją z rodnikiem hydroksylowym. Przedstawione na rysunku 3.5-2 procesy chemiczne wskazują na bardzo ważną cechę procesu utleniania LZO. Proces ten zdominowany jest przez reakcję rodników tlenowych (produkty przejściowe) takich jak  $RO_2$  i RO. W powietrzu o dużym stężeniu tlenków azotu (powietrze zanieczyszczone) procesy degradacji zdominowane są przez reakcję  $RO_2$  z NO, prowadzącą do powstania rodnika RO. Los rodnika RO zależy od jego struktury, czyli w rezultacie od struktury cząsteczkowej wyjściowego LZO. Może również zależeć od temperatury, jeśli możliwe są różne, konkurujące ze sobą kanały reakcji. Rodniki typu RO mogą reagować z  $O_2$  tworząc w rezultacie rodnik  $HO_2$ , mogą ulegać dysocjacji wzdłuż wiązania C-C (prowadzi to do powstania związku karbonylowego o małej masie cząsteczkowej) oraz procesowi izomeryzacji. Izomeryzacja rodnika typu RO zwykle wiąże się z przeniesieniem atomu wodoru. Ten proces prowadzi do powstania węglowodoru z grupą hydroksylową. Rodnik  $RO_2$  może zostać również, zwykle tymczasowo, usunięty ze schematu dalszych przemian w reakcji z NO. Powstaje organiczny azotan ( $RONO_2$ ). Prawdopodobieństwo zajścia takiej reakcji wzrasta wraz ze wzrostem długości łańcucha węglowego w LZO. Rodnik  $RO_2$  może również reagować z  $NO_2$  tworząc azotan nadtlenu organicznego ( $RO_2NO_2$ ). W trwałości  $RO_2NO_2$  istotną rolę odgrywa temperatura; związki chemiczne typu  $RO_2NO_2$  są stabilne w niskich temperaturach zwykle w wyższej troposferze.

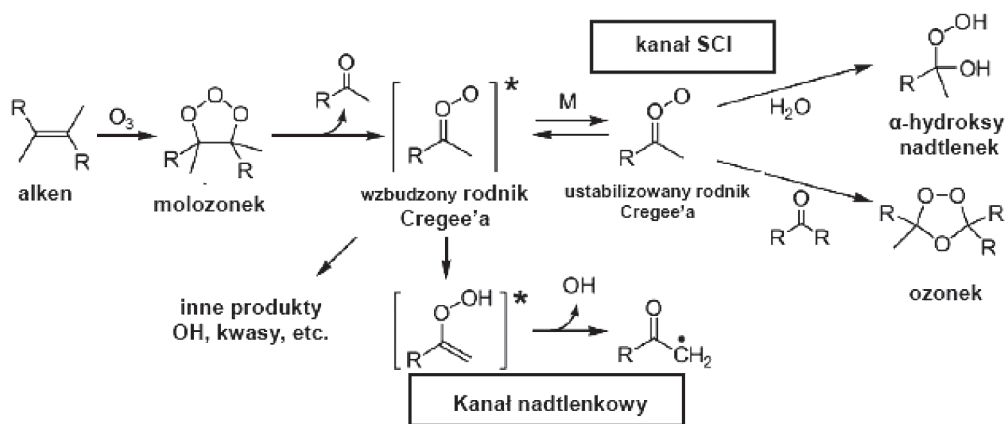


Rysunek 3.5-2. Uproszczony mechanizm utleniania LZO (tu węglowodoru) w atmosferze. Grube czarne strzałki oznaczają procesy chemiczne prowadzące do istotnego zmniejszenia się lotności; szare strzałki wskazują na procesy, prowadzące do wzrostu lotności. Źródło: Atkinson i Arey, 2003.

W rezultacie, procesy degradacji LZO w powietrzu o dużym stężeniu  $NO_x$  prowadzą do powstania, w przeważającej mierze takich związków organicznych jak związki karbonylowe, hydroksylo karbonylowe, azotany organiczne oraz azotany nadtlenu organicznych. Trzeba też pamiętać, że ulegające degradacji LZO mogą już zawierać w sobie tlenowe grupy funkcyjne. W powietrzu o małym stężeniu  $NO_x$  (powietrze czyste) rodniki

RO<sub>2</sub> reagować będzie przede wszystkim z rodnikiem HO<sub>2</sub> oraz z innymi rodnikami typu RO<sub>2</sub>, które znajdują się w powietrzu. Reakcje te mogą prowadzić do powstania nadtlenków organicznych (ROOH). Przykład takiego procesu przedstawiony jest na rysunku 3.5-2. Reakcje typu RO<sub>2</sub>+RO<sub>2</sub> prowadzą do powstania rodników typu RO, które reagując dalej prowadzą do powstania produktów końcowych takich jak: związki karbonylowe oraz hydroksylo karbonylowe. Reakcja RO<sub>2</sub>+RO<sub>2</sub> prowadzi też do powstania alkoholi. Jeszcze raz trzeba podkreślić, że wyjściowe LZO mogą zawierać grupy tlenowe. Może to prowadzić do powstania coraz bardziej skomplikowanych produktów o bardzo małych prężnościach par. Np. reakcja rodnika nadtlenu acetylu RC(O)O<sub>2</sub> z HO<sub>2</sub> lub RO<sub>2</sub> prowadzi do powstania bardzo mało lotnych kwasów karboksylowych (RC(O)OH) lub kwasów nadtlenowych karboksylowych (RC(O)OOH). Innymi procesami, którym mogą ulegać rodniki typu RO<sub>2</sub>, ze względu na swoje stosunkowo długie czasy przebywania w atmosferze (minuty) są reakcje jednocząsteczkowej dysocjacji (Jorand i in., 2003) lub reakcje heterofazowe (Bonn i in., 2007).

Pomimo różnych procesów inicjujących degradację LZO produkty chemicznych przekształceń będą podobne, a to za sprawą powstawania rodników typu RO oraz RO<sub>2</sub>. Reakcja z ozonem jest szczególnie istotna. Degradacji tą drogą ulegają związki organiczne zawierające wiązania wielokrotne. Jest to szczególnie istotne w procesach utleniania mono- oraz seskwiterpenów (Atkinson i Arey, 2003). Schemat podstawowych etapów procesu utleniania alkenów ozonem przedstawiony jest na rysunku 3.5-3.



Rysunek 3.5-3. Uproszczony mechanizmu reakcji alkenu z ozonem. Różne konfiguracje przestrzenne związku Criegee'a (syn oraz anti) zostały ujednoczone. Produkty o małej lotności mogą powstawać na dwa sposoby bądź w tzw. kanale nadtlenkowym lub tzw. kanale SCI. Tylko dwie możliwe reakcje w kanale SCI zostały przedstawione na rysunku. W niektórych przypadkach powstały α-hydroksy nadtlenek jest nietrwały. (SCI – stabilizowany Criegee intermediate – spowolnione rodniki Criegee'a). Źródło: Atkinson i Arey, 2003.

Ozonoliza alkenów prowadzi do powstania rodników Criegee'a, które zwykle rozpadają się tworząc rodnik hydroksylowy oraz rodnik organiczny. Rodnik organiczny reaguje z tlenem prowadząc do powstania rodnika RO<sub>2</sub>, lub wchodzi w reakcje dwucząsteczkowe. Uważa się, że w powietrzu atmosferycznym powstały rodnik organiczny reaguje najczęściej z parą wodną, tworząc kwas karboksylowy lub nadtlenek hydroksylowy alkilowy. W rezultacie tych dość skomplikowanych przemian, wydajność powstałych produktów (a co za tym idzie możliwość powstania wtórnego aerozolu) zależy nie tylko od obecności tlenków azotu czy pary wodnej, ale również od innych związków mających możliwość zmiatania rodników OH oraz rodników Criegee'a. Obecność zmiataczy rodników hydroksylowych prowadzi do zmiany stosunku stężeń rodników HO<sub>2</sub> oraz RO<sub>2</sub>, podczas gdy obecność zmiataczy rodników Criegee'a takich jak związki karbonylowe lub kwasy organiczne prowadzi do powstania szeregu produktów o większym ciężarze cząsteczkowym i zazwyczaj małej lotności (np. nadtlenuki hydroksylowe acylowe).



## Teoria powstawania cząstek SOA (*gas-to-particle partitioning theory*)

Obecnie fundamentem zrozumienia, z punktu widzenia ilościowego, procesów tworzenia się SOA jest fakt, że ziarna pyłu tworzone są przez mało lotne organiczne związki chemiczne, które dzielą się między fazę gazową (powietrze) i skondensowaną (ziarno pyłu). Pozwala to na stworzenie teorii podziału nielotnych składników tzw. *gas-particle partitioning theory*. Podstawową wielkością w tej teorii jest równowagowy współczynnik podziału,  $K_p$ :

$$K_p = (P/(G \times M)) \quad (3.5-13)$$

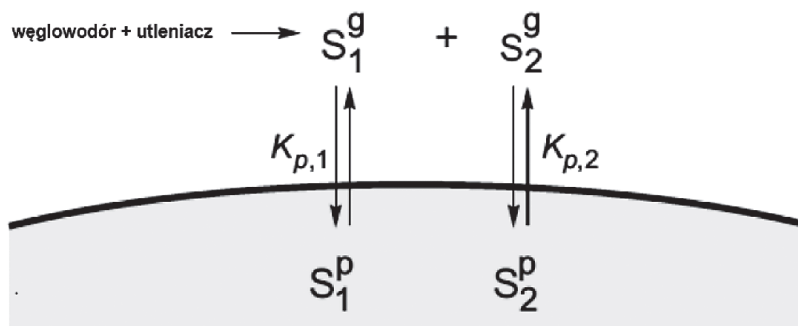
gdzie: G to stężenie masowe (masa na objętość powietrza np.  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) składnika mało lotnego w fazie gazowej, P zaś jest stężeniem masowym ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) tegoż składnika w fazie skondensowanej (ziarno pyłu), M to całkowite stężenie masowe fazy absorbującej ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ).

Współczynnik podziału jest zatem odwrotnie proporcjonalny do pary nasyconej czystego trudno lotnego związku chemicznego. M odnosi się jedynie do pyłu zawieszono bezpośrednio uczestniczącego w procesie podziału (aerazol organiczny, w którym mogą ulegać podziałowi związki trudno lotne, lub aerazol wodny, w którym podziałowi mogą ulegać związki organiczne dobrze rozpuszczające się w wodzie). Zgodnie z równaniem (3.5-13), tak długo jak obecne jest ciało absorbujące, tak długo może dochodzić do procesu podziału, nawet, jeśli stężenie związku trudno lotnego jest poniżej jego prężności pary nasyconej. Odum i in. (1996) przedstawili wzór na wydajność masową, Y, tworzenia się SOA zdefiniowanego jak stosunek masy powstałego pyłu do masy węglowodoru, ( $\Delta M/\Delta \text{HC}$ ), który był jego prekursorem:

$$Y = (\Delta M/\Delta \text{HC}) = M \times \sum \{ \alpha_i K_{p,i} / (1 + M \times K_{p,i}) \} \quad (3.5-14)$$

gdzie:  $K_{p,i}$  oraz  $\alpha_i$ , to odpowiednio stała podziału oraz wydajność masowa tworzenia i-tego mało lotnego składnika.

W teorii, wydajność masową tworzenia się SOA można obliczyć korzystając z równania (3.5-14) sumując wkłady pochodzące od wszystkich mało lotnych produktów powstałych w procesie degradacji prekursora. Jest to jednak sposób niepraktyczny i najczęściej stosuje się uproszczenie, biorąc pod uwagę tylko dwa produkty (patrz Rys. 3.5-4).



Rysunek 3.5-4. Schematyczne przedstawienie modelu enukleacji dwóch produktów w procesie powstawania SOA. W procesie utleniania węglowodoru powstają dwa mało lotne produkty, które mogą dzielić się pomiędzy fazę gazową a ciekłą zgodnie ze współczynnikiem podziału opisanym wzorem (3.5-13). Źródło: Odum i in., 1996.

### 3.5.2.3 PROCESY PRZEMIAN (STARZENIA SIĘ) SOA

**Nie utleniające reakcje w fazie skondensowanej.** Związki organiczne powstałe w procesie utleniania mogą również reagować ze sobą w fazie skondensowanej. Prowadzi to do zmiany ich własności chemicznych w tym lotności. Reakcje w fazie skondensowanej, czy to heterogeniczne czy też zachodzące w układzie wielu faz mają istotne znaczenie dopiero wtedy, gdy zachodzą w czasie krótszym niż czas przebywania w troposferze cząstek pyłu zawieszonego. Reakcje w fazie skondensowanej charakteryzują się tym, że w ich trakcie nie dochodzi do zmiany stopnia utlenienia atomów węgla w cząsteczce (tzw. procesy nie utleniające lub reakcje akreacji). Ponieważ powiększenie wielkości cząsteczki chemicznej o dwa atomy węgla powoduje spadek jej prężności pary o rząd wielkości, zatem nawet reakcja pojedynczej dimeryzacji prowadzi do dużego spadku lotności. W rezultacie reakcje takie mogą prowadzić do powstawania większej masy SOA w porównaniu z masą pyłu obliczoną na bazie teorii kondensacji gaz-faza skondensowana. W tabeli 3.5-3 przedstawiono wybrane reakcje, które mogą mieć istotne znaczenie w procesach powstawania i przemian SOA.

**Utleniające reakcje w fazie skondensowanej.** Utlenianie związków organicznych znajdujących się w fazie skondensowanej w ziarnach pyłu następuje zwykle pod wpływem OH, NO<sub>3</sub>, O<sub>3</sub> etc. Proces ten zwany jest „starzeniem się” aerozolu. Jest to jeszcze jeden z mechanizmów prowadzących do chemicznych zmian w składzie SOA. Zwykle mechanizm utleniania związków organicznych w fazie skondensowanej jest bardzo podobny do mechanizmu tych samych procesów w fazie gazowej.

Tabela 3.5-3. Możliwe produkty reakcji w fazie ciekłej SOA oraz droga ich powstawania.

Produkt	Droga jego powstawania
Oligomeryczne nadtlenki	Reakcja wzajemna SCI (SCI - spowolnione rodniki Criegee'a)
Nadtlenek hemiacetal	SCI+związki karbonylowe
Nadtlenki alkoksylowe	SCI+ alkohole
Nadtlenki acylowe	SCI+kwasy karboksylowe
Molozonki	SCI+związki karbonylowe
Związki typu ROOR	Reakcja wzajemna rodników nadtlenowych
Klastry kwasów dwukarboksylowych	Powstawanie adduktów
Estry	Alkohole+kwasy karboksylowe
Hemiacetale	Związki karbonylowe i alkohole
Produkty kondensacji aldolowej	Związki karbonylowe

Jednakże, wydajność współzawodniczących kanałów reakcji może być zupełnie inna, co będzie mało niebagatelny wpływ na lotność produktów. Tak jak w przypadku procesów utleniania zachodzących w fazie gazowej, w zmianie lotności produktów utleniania kluczowym jest współzawodnictwo pomiędzy procesami pękania wiązań C–C i wbudowywaniem do cząsteczki grup zawierających tlen. Alkeny znajdujące się w fazie ciekłej ulegają procesowi ozonolizy, której mechanizm jest z grubsza taki sam jak w przypadku fazy gazowej. Najistotniejsze są reakcje SCI, ważniejsze w fazie skondensowanej niż w fazie gazowej, ze względu na znacznie szybszy proces spowolnienia rodników Criegee'a oraz ze względu na większe stężenie związków organicznych w fazie ciekłej. Reakcje utleniania mogą również przebiegać w fazie wodnej.

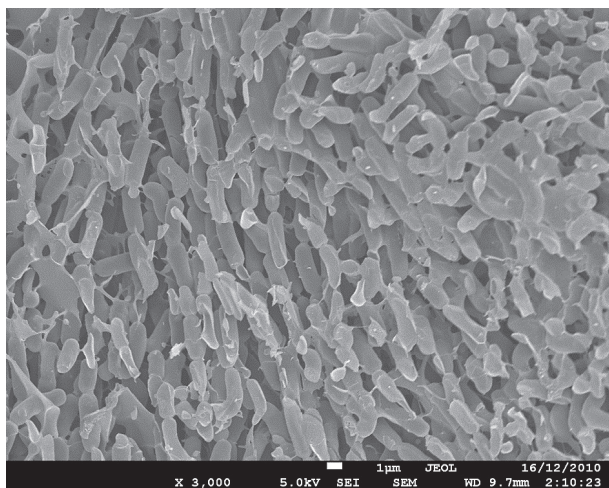
Podsumowując, SOA są uważane w chwili obecnej za grupę wtórnego pyłu o największym zasięgu w skali globalnej, a co zatem idzie, SOA wywierają bardzo istotny, choć nie do końca zrozumiały, wpływ zarówno bezpośredni jak i pośredni na klimat Ziemi. Problem degradacji LZO w powietrzu atmosferycznym oraz powstawania i przemian SOA jest w dalszym ciągu tematem gorących naukowych sporów.

## 3.6 AEROZOLE BIOLOGICZNE

dr hab. Józef S. Pastuszka, profesor Politechniki Śląskiej

Bioaerazol to zawieszony w powietrzu cząstki biologiczne (wirusy, bakterie, grzyby mikroskopijne lub też fragmenty żywych organizmów). Należy podkreślić, że termin "żywy" odnosi się do bioaerozolu *in statu nascendi*, ponieważ cząstki biologiczne po przejściu do postaci aerzolowej, tzn. pozostając zawieszonymi w powietrzu, mogą być zarówno żywe jak i martwe. Mogą występować jako samodzielne cząstki biologiczne lub być przyczepione do powierzchni pyłów utworzonych z materii nieożywionej (Nevalainen i in., 1992; Pastuszka, 2001; Mentetrez i in., 2007). Cząstki bioaerozoli mogą być różnej wielkości; na ogół od 0,02 do 200  $\mu\text{m}$ . Najmniejszymi biocząstkami, o wielkości od 0,02 do 0,3  $\mu\text{m}$ , są wirusy. Bakterie i grzyby mikroskopijne mają średnice od 0,5 do 50  $\mu\text{m}$ , a nasiona, pyłki kwiatowe i inne cząstki biologiczne osiągają od 10  $\mu\text{m}$  do nawet kilkuset mikrometrów.

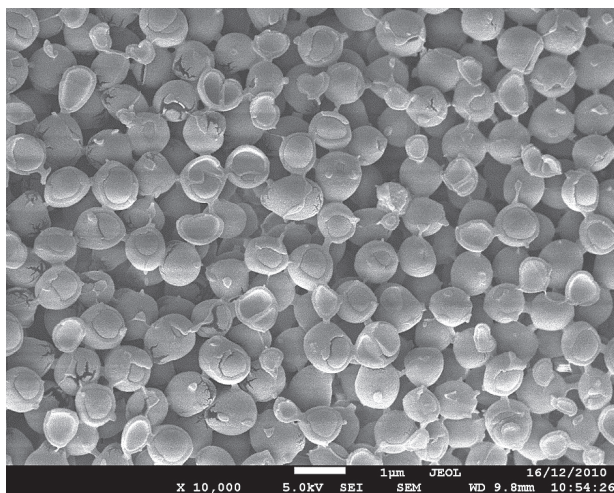
Ograniczone ramy niniejszego podrozdziału narzucają konieczność rezygnacji z opisu całego spektrum aerzoli biologicznych i skoncentrowanie się na kilku wybranych bioaerazolach. Zdecydowano się szerzej przedstawić jedynie problematykę aerzoli bakteryjnych i grzybowych ze względu na ich wieloaspektowe oddziaływanie zdrowotne (toksyczne, infekcyjne, alergiczne, a w pewnych przypadkach także kancerogenne). Tak szerokim wpływem na zdrowie ludzi nie cechują się inne cząstki biologiczne, takie jak np. pyłki roślin, odchody roztoczy, fragmenty sierści zwierząt, itp. Z kolei, badania wirusów w powietrzu (aerazol ten najczęściej ma postać kropelkową) są wprawdzie prowadzone w kilku ośrodkach naukowych (Tseng i Li, 2005; Agranovski i in., 2005; Zhao i in., 2014), ale nie osiągnęły, jak dotąd, fazy wdrożeniowej, umożliwiającej ich aplikację w badaniach rutynowych i w monitoringu.



Rysunek 3.6-1. Kolonia *Bacillus cereus*. Zdjęcie wykonane mikroskopem elektronowym mikroorganizmów pobranych w powietrzu i wyhodowanych na pożywce agarowej  
(Autor: Ewa Talik)

Z dotychczasowych badań wynika, że powietrze jest dla wielu mikroorganizmów raczej trudnym środowiskiem do rozwoju. Flora bakteryjna posiada różną zdolność przetrwania w różnej wilgotności powietrza. Przykładowo, *Escherichia coli* ma największą szansę przeżycia przy wysokiej wilgotności (do 90%), podczas gdy *Serratia marcescens* najdłużej przeżywa w wilgotności poniżej 40% (CEC, 1993). Aerazol grzybowy jest znacznie bardziej niż bakteryjny, odporny na stres środowiskowy; w szczególności na zmiany temperatury, a nawet na stres mechaniczny.

Przegląd danych literaturowych wskazuje, że bakteriami najczęściej występującymi w powietrzu są: *Bacillus* (Rys. 3.6-1), *Micrococcus*, *Staphylococcus* (Rys. 3.6-2), oraz *Pseudomonas* (Shaffer i Lighthart, 1997; Fang i in., 2007; Brągoszewska i in., 2013).



Rysunek 3.6-2. *Staphylococcus gallinarum*. Zdjęcie wykonane mikroskopem elektronowym mikroorganizmów pobranych w powietrzu i wyhodowanych na pożywce agarowej (Autor: Ewa Talik)



Rysunek 3.6-3. Dwie płytki Petriego z koloniami grzybów, wyrosłymi na podłożu MEA dla poboru przeprowadzonego przy użyciu jednostopniowego aspiratora. Zaznaczone szczepy nr: 14 – *p. chrysogenum*; 15 – *c. cladosporioides*; oraz 16 – *c. herbarum*.

Źródło: Ulfig i Markowska-Szczupak, 2011.

Z kolei, najczęściej występującymi grzybami są: *Cladosporium*, *Penicillium* i *Aspergillus* (Bugajny i in., 2005; Wu i in., 2007; Grinn-Gofroń i Mika, 2008; Ponce-Caballero i in., 2013; Hass i in., 2013). Oczywiście, w pobliżu specyficznych źródeł emisji grzybów mikroskopijnych skład gatunkowy aerozolu grzybowego może być znacząco inny. Rysunek 3.6-3 przedstawia kolonie grzybów wyhodowane na pożywce agarowej z próbki powietrza pobranej na terenie oczyszczalni ścieków.

### Stężenie aerozoli bakteryjnych i grzybowych w powietrzu zewnętrznym

Z punktu widzenia zdrowia środowiskowego (dla prognozowania skutków zdrowotnych populacji narażonych na bioaerozole), oprócz znajomości flory bakteryjnej i grzybowej, niezwykle ważna jest informacja o stężeniu cząstek mikroorganizmów w powietrzu.

Pomiary stężeń bioaerozoli wymagają zastosowania odpowiednich metod. Należy podkreślić, że już zarzucono przestarzałą metodę Kocha polegającą na obliczaniu wartości stężenia na podstawie opadu (depozycji) cząstek bioaerozolu. Praktycznie wszystkie stosowane obecnie metody pomiaru stężeń bioaerozolu, które wyszły poza fazę eksperymentalną, polegają na aktywnym poborze powietrza zawierającego cząstki biologiczne i wychwycie tych cząstek na powierzchnię specjalnej pożywki (np. agaru), umożliwiającej rozmnożenie pobranych mikroorganizmów w kolonie, albo też na osadzeniu zassanego bioaerozolu na płytce szklanej (bądź wykonanej z tworzywa sztucznego). Aspiratory cząstek biologicznych są skonstruowane podobnie do aspiratorów cząstek pyłu. Najczęściej są to impaktory (w tym impaktory kaskadowe, pozwalające wyznaczać

stężenia bioaerozoli w różnych przedziałach średnic cząstek), w których rolę płytki impakcyjnej spełnia szalka Petriego z agarem, lub szkiełko mikroskopowe. Popularne są również płuczki, gdzie cząstki biologiczne są wytrącane z pobieranej próbki powietrza do wody destylowanej. Czasami, przy wyznaczaniu stężeń sumy żywych i martwych cząstek biologicznych wykorzystuje się metodę filtracyjną.

W przypadku poboru na podłoże agarowe, zaleca się stosowanie Trypticase Soy Agar (TSA) dla bakterii oraz 2% Malt Extrac Agar (MEA) dla grzybów. Pobrane na pożywkę agarową mikroorganizmy należy inkubować przez 7 dni w temperaturze pokojowej. Policzenie wyrosłych kolonii lub pojedynczych biocząstek na szkiełku, umożliwia, przy znajomości objętości pobranego powietrza, obliczenie stężenia badanego aerozolu. W pierwszym przypadku stężenie wyraża się w ilości jednostek tworzących kolonie w 1 m<sup>3</sup> powietrza (CFU/m<sup>3</sup> = colony forming units per m<sup>3</sup>). Tak wyrażone stężenie jest swego rodzaju substytutem stężenia żywych mikroorganizmów w powietrzu. W drugim przypadku stężenie wyrażamy w całkowitej ilości mikroorganizmów (zarówno żywych, jak i martwych) w jednostce objętości powietrza, (czyli w m<sup>3</sup>).

Szerokie opracowanie problematyki pomiarowej bioaerozoli można znaleźć w literaturze przedmiotu (np.: Nevalainen i in., 1992, 1993; Griffiths i DeCosemo, 1994; Chang i in., 2010).

Stężenia aerozoli bakteryjnych w przyziemnej warstwie powietrza na świecie są zaskakująco stabilne i zwykle zawierają się w przedziale dwóch rzędów wielkości; od 10<sup>2</sup> do 10<sup>3</sup> CFU/m<sup>3</sup>, natomiast stężenie grzybów mikroskopijnych mieści się w zakresie od 10<sup>4</sup> do 10<sup>3</sup> CFU/m<sup>3</sup> (Pastuszka i in., 2001; Donderski i in., 2005; Hass i in., 2013; Brągoszewska i in., 2013).

Wartości stężeń wszystkich cząstek bakteryjnych i grzybowych w powietrzu, tj. żywych (w tym nie tworzących kolonii na pożywkach stałych) i martwych są przeważnie sto razy większe, nie przekraczając zwykłego poziomu 10<sup>5</sup> cząstek/m<sup>3</sup> (Bugajny i in., 2005; Spracklen i Heald, 2014).

## Identyfikacja gatunkowa

W celu zidentyfikowania czystej kultury bakteryjnej należy przeprowadzić badania nad określeniem cech morfologicznych kolonii i komórek, cech fizjologicznych i biochemicznych oraz innych cech biologicznych.

Niewątpliwie najbardziej uniwersalną metodą identyfikacji bakterii jest metoda testów metabolicznych. Wyboru testu dokonuje się analizując wszystkie zebrane dotąd informacje na temat danego, badanego szczepu. Przykładowo, test API 20E, jest przeznaczony do oznaczania pałeczek gram-ujemnych z rodziny Enterobacteriaceae. Przeprowadzenie oznaczeń jest proste. Przygotowuje się zawiesinę czystej hodowli 24-godzinnej, następnie rozlewa do probówek na pasku. Testy po ich wykonaniu należy inkubować zgodnie z warunkami inkubacji ustalonymi dla danego testu (informacja zawarta w metodyce wykonywania każdego testu). Po tym czasie należy odczytać reakcje, które zaszły (bądź nie) w poszczególnych probówkach. Odczytane wyniki reakcji wpisuje się na odpowiednią kartę wyników. Każda reakcja jest punktowana. Suma punktów z poszczególnych sektorów stanowi cyfry kodu. Na podstawie kodu ustala się rodzaj i/lub gatunek szczepu. Do tego celu służy katalog kodów. Obecnie analizę testów prowadzi się przy pomocy programu komputerowego (np. APILAB).

Obecnie dużą popularność zyskuje molekularna identyfikacja bakterii metodą PCR, czyli łańcuchowa reakcja polimerizacji (ang. *polymerase chain reaction*). Metoda ta polega na amplifikacji sekwencji DNA (np. charakterystycznej dla danego gatunku lub genu) z próbki wcześniej wyizolowanego DNA identyfikowanego szczepu z użyciem pary starterów PCR. Stosowane startery muszą być komplementarne do jednego końca docelowej sekwencji DNA.

Produkty amplifikacji DNA są następnie poddawane elektroforezie podczas której fragmenty DNA podlegają rozdzielaniu według wielkości (ilości par zasad) przez migrację w polu elektrycznym w przestrzennej sieci żelu agarozowego lub poliakryloamidowego. Otrzymany elektroforogram jest analizowany w świetle UV po wybarwieniu DNA bromkiem etydydny. DNA jest widoczny w postaci pomarańczowego prążka. Rozdział elek-

troforetyczny produktów amplifikacji jest następnie porównywany do rozdziału markera mas w celu stwierdzenia obecności sekwencji DNA specyficznej na przykład dla konkretnego gatunku bakterii.

Identyfikację grzybów przeprowadza się albo w oparciu o badanie ich cech morfologicznych, albo także metodą molekularną. Po zakończeniu hodowli pobranej próbki powietrza na podłożu MEA izoluje się poszczególne charakterystyczne kolonie w celu ich zaklasyfikowania do konkretnego gatunku. Identyfikacja grzybów opiera się na makro- i mikroskopowych obserwacjach grzybni.

Według Ulfiga i Markowkiej-Szczupak (2011) w naszej, umiarkowanej strefie klimatycznej, oprócz grzybów z rodzajów *Alternaria* i *Cladosporium* w powietrzu dominują grzyby z rodzaju *Penicillium*, zwłaszcza należące do „subgenus” *Penicillium*. Identyfikacja tych grzybów sprawia duże trudności: Według najnowszych opracowań taksonomicznych już nawet nie wystarcza analiza DNA. Poszczególne gatunki z tej grupy różnią się składem metabolitów wtórnych. Ostateczna identyfikacja polega zatem na wykorzystaniu wszystkich tych metod łącznie, więc na analizie mikro- i makromorfologicznej, analizie DNA i na analizie spektrum metabolitów wtórnych.

## Wpływ na zdrowie

Większość cząstek biologicznych nie stanowi zagrożenia zdrowotnego w normalnych warunkach środowiskowych, jednak część z nich wykazuje właściwości chorobotwórcze, alergizujące lub toksyczne. Żywe komórki aerozolu biologicznego często wywołują infekcje chorobotwórcze, niekiedy bardzo groźne, ale nawet martwe komórki mogą powodować niekorzystne zmiany zdrowotne, np. alergię (ACGIH, 1989; CEC, 1993; Kukkonen i inni, 1993). Przykładem groźnej choroby zakaźnej wywoływanej przez wniknięcie bakterii do układu oddechowego może być zapalenie płuc i gruźlica. Niebezpieczne mogą być również metabolity niektórych bakterii niepatogennych. Szczególne zagrożenie stanowią w tym względzie bakterie Gram-ujemne ze względu na endotoksynę, która jest składnikiem ich ściany komórkowej. Toksyczność tego związku manifestuje się gorączką, zmianą liczebności leukocytów, pojawieniem się trudności w oddychaniu, a nawet śmiercią organizmu (ACGIH, 1989; Lacey i Dutkiewicz, 1994).

Podobnie jak bakterie, niektóre mikrogrzyby unoszące się w powietrzu, np. *Histoplasma*, *Blastomyces*, *Coccidioides* wywołują choroby zakaźne. Oportunistyczne patogeny, między innymi *Aspergillus* oraz *Cryptococcus* wywołują chorobę zakaźną tylko u osobników o zmniejszonej odporności.

Większość bioaerozoli grzybowych działa jako czynnik alergizujący, mogący wpływać na rozwój astmy, bądź powodować alergiczny nieżyt nosa, czy nawet alergiczne zapalenie płuc. Dodatkowe zagrożenie związane z występowaniem mikrogrzybów w środowisku stanowią mykotoksyny, czyli produkty uboczne metabolizmu grzybów. Przykładowo, *Fusarium*, *Trichoderma* i *Stachybotrys* wytwarzają trichoteceny (jedna z mykotoksyn), które są przyczyną bólów i zawrotów głowy oraz immunosupresji. Badania doświadczalne przeprowadzone na zwierzętach wykazały, że inhalacja trichotecenami jest od 2 do ponad 20 razy bardziej niebezpieczna niż wprowadzenie tych toksyn dożylnie do organizmu (ACGIH, 1989). Niektóre mykotoksyny są również kancerogenami. Taką właściwość wykazują toksyny wytwarzane przez pewne gatunki grzybów z rodzaju *Aspergillus* (ACGIH, 1989; Nevalainen i inni, 1993).

Jak więc widać, procedura prognozowania skutków zdrowotnych narażenia na aerozol bakteryjny, bądź grzybowy jest dość złożona. Pierwszym i podstawowym krokiem jest wyznaczenie poziomu stężeń badanych bioaerozoli. Kolejnym etapem badań powinna być analiza gatunkowa obecnych w powietrzu mikroorganizmów. Interpretacja otrzymanych danych wymaga oparcia się na danych literaturowych, wiążących poziomy stężeń określonych bioaerozoli z zaobserwowanymi skutkami zdrowotnymi narażonej populacji.

## Problemy interpretacyjne danych pomiarowych

W codziennych działaniach z zakresu zarządzania środowiskiem, jak również z zarządzania zdrowiem publicznym niezbędne jest ustalenie, czy występujące w określonych środowiskach stężenia bioaerozolu są

stężeniami bezpiecznymi dla zdrowia. Najprostszą metodyką postępowania byłoby porównanie zmierzonych stężeń aerozoli bakteryjnych i/albo grzybowych z określonymi stężeniami dopuszczalnymi. Rozstrzygnięcie kwestii bezpiecznych poziomów stężeń byłoby wtedy dość proste; jeśli stężenia zmierzone byłyby mniejsze od stężeń dopuszczalnych, to byłyby to stężenia bezpieczne. Ta idea, zaczerpnięta z analizy wpływu na zdrowie szeregu zanieczyszczeń i stosowana szeroko w ochronie środowiska oraz w higienie przemysłowej, jest bardzo atrakcyjna i przez wiele lat próbowano ją wcielić w życie. Sprawa okazała się jednak bardzo trudna, a zdaniem autora jest to zadanie z gruntu niemożliwe do zrealizowania (Pastuszka, 2006).

Próbując uzasadnić powyższą tezę należałoby się skoncentrować na kilku podstawowych grupach problemów, które zostaną tu przedstawione w porządku chronologicznym, tj. w takiej kolejności, w jakiej pojawiały się one w literaturze.

Problem pierwszy: Już po opublikowaniu pierwszych danych o poziomach stężeń aerozoli bakteryjnych i grzybowych w poszczególnych środowiskach/mikro-środowiskach, pojawiły się komentarze wskazujące, że nie można prognozować wpływu bioaerozoli na zdrowie populacji jedynie w oparciu o wartość stężenia. Inne działania na organizmy ludzkie i zwierzęce będą wywierały saprofity a inne mikroorganizmy patogenne. Tę kwestię można jednak uporządkować, zakładając, że w obu przypadkach inaczej będziemy oceniać wpływ bioaerozoli na zdrowie ludzi. W szczególności, zgodzono się, że ocena ilościowa, a więc oparta o wyznaczone wartości stężenia, będzie przydatna przede wszystkim w przypadku niewykrycia patogenów. Podobna strategia analityczna występuje, np. w przypadku aerozolu pyłowego. Ocenia się wtedy wpływ na zdrowie pyłu, jako takiego, bez wnikania w jego skład chemiczny i kluczowym parametrem w tej ocenie jest stężenie pyłu oraz czas narażenia. Oczywiście, w przypadku pyłu zawierającego składniki toksyczne, konieczne są dalsze kroki obejmujące analizę wpływu na zdrowie poszczególnych składników pyłu.

Problem drugi – wymaga odpowiedzi na pytanie – jakiego rodzaju stężenie aerozolu bakteryjnego lub grzybowego należy analizować w ocenie wpływu na zdrowie. Przypomnijmy, że już ponad ćwierć wieku temu stężenie bioaerozoli zaczęto wyrażać przy pomocy dwóch parametrów: ilości określonych cząstek biologicznych, albo ilości jednostek tworzących kolonie, w objętości powietrza. Jednostkami tak rozumianego stężenia są – w pierwszym przypadku [ $m^{-3}$ ], a w drugim przypadku [CFU/ $m^3$ ]. Pierwszy parametr podaje zawartość w powietrzu wszystkich cząstek biologicznych – zarówno żywych, jak i martwych, natomiast drugi parametr jest ekwiwalentem stężenia wyłącznie żywych mikroorganizmów. Wybór konkretnego parametru stężenia zależy od analizowanego skutku zdrowotnego.

Problem trzeci – to metodyka wyznaczenia ewentualnych stężeń dopuszczalnych dla aerozolu bakteryjnego i/albo grzybowego. Podsumowując stan aktualny należy stwierdzić, że nadal opinie w tej kwestii różnych ośrodków badawczych są mocno podzielone. Jednakże, zdaniem autora pytanie o sposób wyznaczenia stężeń dopuszczalnych bioaerozolu jest niewłaściwie postawione. Rzecz w tym, że wszystkie normatywy środowiskowe, są de facto nakierowane na zdrowie ludzi, a więc muszą mieć swoje uzasadnienie w relacji dawka-efekt. Jest tak dlatego, ponieważ najlepszym parametrem oceny narażenia organizmu na działanie substancji lub czynnika szkodliwego nie jest jego stężenie w środowisku, ani też rozkład stężeń, lecz dawka, czyli jego ilość lub masa wchłonięta do organizmu. Dawka całkowita jest sumą dawek otrzymanych przez daną osobę narażoną na daną substancję w określonym przedziale czasu, poprzez wchłanianie tej substancji ze wszystkich, zawierających ją środowisk (powietrze, woda, gleba). W odniesieniu do substancji wnikających do organizmu drogą inhalacyjną dawkę można obliczyć mnożąc stężenie danej substancji w powietrzu przez współczynnik pochłaniania oraz czas przebywania w danym środowisku, w którym ta substancja występuje w określonym stężeniu.

$$D = C \times t \times w \quad (3.6-1)$$

gdzie:  $C$  – stężenie zanieczyszczenia;  $t$  – czas narażenia;  $w$  – współczynnik wchłaniania zanieczyszczeń przez organizm

Ocena narażenia jest jednym z czterech etapów procesu oceny ryzyka, na który składa się: 1) określenie zagrożenia, 2) ocena relacji dawka-odpowiedź, 3) ocena narażenia, 4) ocena ryzyka.

Zatem, o efekcie zdrowotnym, czyli o tzw. odpowiedzi organizmu decyduje (w pierwszym przybliżeniu) wchłonięta dawka zanieczyszczeń. Również w przypadku bioaerozolu prognozowany wpływ na zdrowie powinien być funkcją dawki. Konsekwencją takiego rozumowania jest stwierdzenie, że stężenia dopuszczalne muszą być ustalane w oparciu o dawkę progową w relacji dawka-efekt, co wymaga, przede wszystkim badań na modelu zwierzęcym oraz długotrwałych badań epidemiologicznych.

Problem czwarty – to konieczność analizowania zróżnicowanych informacji o dawce bioaerozolu, w zależności od prognozowanego rodzaju skutku zdrowotnego. Jak przedstawiono w tabeli 3.6-1., do prognozowania skutków typu infekcje potrzebna jest wiedza o liczbie wchłoniętych żywych mikroorganizmów, co oznacza, że oprócz czasu narażenia należy znać stężenia bioaerozolu wyrażone w [CFU/m<sup>3</sup>]. Z drugiej strony, w przypadku skutków alergicznych niezbędna jest informacja o wchłoniętej dawce mikroorganizmów zarówno żywych, jak i martwych, ponieważ nawet martwe mikroorganizmy mogą powodować alergię. Oszacowanie takiej dawki wymaga pomiarów stężenia bioaerozolu całkowitego, a więc wyrażonego w [m<sup>-3</sup>]. Jeśli skutkiem zdrowotnym mogą być reakcje toksyczne, to do ich ilościowego prognozowania potrzebne są oba rodzaje stężeń, a ponadto informacja o kompozycji badanego bioaerozolu i o produktach reakcji poszczególnych mikroorganizmów.

Tabela 3.6-1. Informacje o pochłoniętej dawce bioaerozolu, niezbędne do oceny/prognozy skutków zdrowotnych. Źródło: Henningson, 1990, za Nevalainen i in., 1993.

Rodzaj skutku zdrowotnego	Niezbędna informacja o dawce
Infekcje	Liczba żywych mikroorganizmów.
Reakcje toksyczne	Liczba żywych mikroorganizmów, całkowita liczba mikroorganizmów (żywych i martwych), skład i "kompozycja" bioaerozolu, produkty reakcji (np. mykotoksyny).
Alergie	Całkowita liczba mikroorganizmów (żywych i martwych).

Problem piąty – to brak dawki progowej przy niektórych rodzajach skutków zdrowotnych. W sposób oczywisty dotyczy to alergii, w przypadku których, odpowiedź zależy bardzo słabo od dawki alergenu, a w miarę rozwoju choroby próg wrażliwości znacząco się obniża. Ponadto, w ogólnym przypadku, tzn. w odniesieniu do wszystkich możliwych rodzajów skutków zdrowotnych, zależności dawka-efekt są dla tych bioaerozoli praktycznie nieznanne.

Pewnym wyjściem z tej, jak widać, trudnej sytuacji wydawałoby się ograniczenie koncepcji stężeń dopuszczalnych bioaerozoli do przypadków skutków infekcyjnych. W odniesieniu do niektórych aerozoli bakteryjnych, wirusowych oraz grzybowych jest dobrze udokumentowana zależność progowa w relacji dawka – odpowiedź (infekcja). Niestety, jak wykazuje analiza tabeli 3.6-2., wielkość dawki progowej zależy silnie od wielkości cząstek poszczególnych bioaerozoli. Otrzymane dane można wytłumaczyć depozycją cząstek bioaerozolu o różnych średnicach w różnych fragmentach układu oddechowego oraz sprecyzowaniem, że o skutku zdrowotnym decyduje dawka pozostała w organizmie, a nie dawka bezpośrednio wchłonięta. Część dawki cząstek zdeponowanych w górnych partiach układu oddechowego, może zostać szybko wydalona z organizmu w wyniku różnych, prostych mechanizmów fizjologicznych. Jednakże cząstki o średnicy aerodynamicznej rzędu 1 µm i mniejsze docierają do pęcherzyków płucnych, gdzie praktycznie jedynym sposobem ich usuwania jest proces fagocytozy realizowany przez makrofagi.

Z przedstawionych względów należy uznać, że w przypadku aerozolu bakteryjnego i grzybowego nie jest możliwe ustalenie stężeń dopuszczalnych, przede wszystkim dlatego, że są to tzw. substancje „bezprogowe”, tj. substancje dla których w relacji dawka – efekt nie występuje dawka progowa (uwzględniając wszystkie rodzaje odpowiedzi).



Tabela 3.6-2. Zależność dawki infekcyjnej od wielkości cząstek bioaerozolu. Źródło: E. Henningson, 1990: za Pastuszka 2001.

Mikroorganizm (organizm zakażony, źródło)	Wielkość dawki (charakterystyka cząstek)	
<i>Legionella pneumophila</i> (świnki morskie, Henningson, 1990)	1 – 10 (pojedyncze komórki)	> 1000 (agregaty)
<i>Influenza virus</i> (ludzie, Knight, 1986)	3 (małe krople, o średnicy 1,5 μm)	30 (duże krople)
<i>Francisella tularensis</i> (małpy, Druetts, 1967)	1 (małe cząstki, o średnicy 1 μm)	200 (agregaty o średnicy 20 μm)

Przeprowadzona analiza nie oznacza, iż nie można przyjmować pewnych kryteriów ilościowych dotyczących zawartości mikroorganizmów w powietrzu wybranych środowisk, np. w szpitalach, ale także w powietrzu atmosferycznym. Wszystkie te kryteria nie powinny jednak mieć w swojej nazwie terminu „stężenie dopuszczalne”, który to termin został zarezerwowany przez WHO do oznaczenia stężenia bezpiecznego, co oznacza, że dawka pobrana w określonym czasie narażenia, w środowisku, w którym stężenie analizowanego zanieczyszczenia nie przekracza stężenia dopuszczalnego będzie dawką bezpieczną, czyli mniejszą od dawki progowej. Uzasadniona jest, zatem ostrożność legislacyjna w tym względzie.

## 4. WPŁYW WARUNKÓW ATMOSFERYCZNYCH NA ZANIECZYSZCZENIE POWIETRZA PYŁEM

*dr Ewa Krajny, dr Leszek Ośródka*

Pył znajdujący się w atmosferze może mieć zarówno pochodzenie naturalne jak też i antropogeniczne. Jego naturalne źródła stanowią zanieczyszczenia biologiczne, sól morską, emisje wulkaniczne, procesy przemian jego gazowych prekursorów lub pylenie wtórne naturalnych powierzchni podłoża. Z kolei źródłem pyłu pochodzenia antropogenicznego jest spalanie biomasy, pyły ze spalania paliw kopalnych i wtórne pylenie z obszarów przekształconych antropogenicznie (patrz rozdział 3). Emisja pyłu pochodzi też z przemian jego gazowych prekursorów emitowanych do atmosfery w wyniku procesów antropogenicznych (Hewitt i Jackson, 2009). Pył zawieszony w atmosferze podlega wielu skomplikowanym procesom fizycznym i chemicznym. Większe cząstki pyłu sedimentują grawitacyjnie, mniejsze tworzą między innymi jądra kondensacji dla chmur i w wyniku opadów atmosferycznych są wymywane z atmosfery. Jednocześnie niektóre cząstki pyłu pozostają w atmosferze przez dłuższy czas podlegając procesowi transportu poziomego i pionowego. Wreszcie skutek przemian chemicznych z prekursorów gazowych powstaje on w atmosferze, jako zanieczyszczenie wtórne. W procesach tych znaczną rolę odgrywają warunki meteorologiczne, które determinują wielkość jego stężeń w atmosferze. Ze względu na skomplikowany charakter związku czynników meteorologicznych z zanieczyszczeniem pyłowym niezwykle trudno wskazać jest jednoznaczne oddziaływania poszczególnych elementów meteorologicznych na stężenia pyłu zawieszonego.

Większość zanieczyszczeń pyłowych występuje w niższej części atmosfery zwanej **warstwą graniczną atmosfery (WGA)** lub inaczej planetarną warstwą graniczną czy warstwą tarciovą (Sorbian, 1983) i jej chwilowe fizyczne uwarunkowania grają główną rolę w kształtowaniu się zanieczyszczeń pyłowych w atmosferze. Warstwa graniczna atmosfery definiowana jest jako część troposfery przylegająca bezpośrednio do powierzchni Ziemi i na którą bezpośrednio oddziałuje podłoże czyli tak zwana warstwa czynna powodująca zmianę jej parametrów w skali czasu rzędu godziny lub krótszym (Stull, 1988). Wysokość tej warstwy zależy od położenia geograficznego, pory roku, pory dnia i przyjmuje wartości rzędu kilkuset metrów w nocy do kilku kilometrów w dzień nad poziomem gruntu (n.p.g.). Warstwa ta została podzielona na podwarstwy, ze względu na odmienne właściwości fizyczne. Bezpośrednio przylegającą do powierzchni Ziemi jest warstwa laminarna o wysokości kilku milimetrów, oddzielająca powierzchnię czynną od przypowierzchniowej warstwy turbulencyjnej. Wyżej do wysokości około  $10^2$  m rozciąga się wewnętrzna warstwa graniczna, zwana również **warstwą przyziemną** lub warstwą Prandtla. Powyżej do wysokości około  $10^3$  m występuje zewnętrzna warstwa graniczna zwana także warstwą skrętu wiatru lub warstwą Ekmana, która graniczy z atmosferą swobodną. Za górną granicę WGA przyjmuje się zwykle poziom, powyżej którego wpływ warstwy czynnej zanika. Warstwa graniczna atmosfery w przeciwieństwie do atmosfery swobodnej charakteryzuje się znaczną turbulencyjnością przepływu powietrza oraz dobowymi zmianami elementów meteorologicznych. Pionowe uwarstwienie WGA, jej zmienność wysokości oraz czasowo-przestrzenna niejednorodność i niestacjonarność powodują pionową wymianę turbulencyjną pędu, ciepła, wilgoci i innych substancji w niej się znajdujących (Panofsky i Dutton, 1984). Powoduje to, że silnym zmianom dobowym podlegają także zanieczyszczenia powietrza, w tym zanieczyszczenia pyłowe.

Pionowa struktura WGA znacznie wpływa na warunki pogodowe i rozprzestrzenianie zanieczyszczeń powietrza, w tym pyłu zawieszonego. Największe zmiany elementów meteorologicznych zachodzą w warstwie przyziemnej. Warstwa ta z jednej strony charakteryzuje się stałością strumieni turbulencyjnych, a z drugiej strony jej cechą są bardzo duże pionowe gradienty elementów meteorologicznych (temperatury, wiatru, wilgotności). W warstwie tej rozróżnia się podwarstwę przypowierzchniową inaczej określaną jako podwarstwę szorstkości oraz podwarstwę logarytmiczną (Garratt, 1992). Szorstkość powierzchni charakteryzuje aerodynamiczną cechę podłoża, decydującą o wielkości i intensywności wirów powstających w wyniku tarcia

o powierzchnię przepływających nad nią cząsteczek powietrza. Liczbową miarą tej szorstkości jest parametr szorstkości ( $z_0$ ), który jest funkcją wysokości elementów kształtujących podłoże i określa hipotetyczną wysokość, na której prędkość wiatru równa się zeru (Lettau, 1969).

Rozprzestrzenianie się zanieczyszczeń pyłowych w atmosferze zależy od turbulencji atmosferycznej, zespołu elementów meteorologicznych i topograficznych oraz rodzaju źródła emisji i dynamicznego wyniesienia smugi zanieczyszczeń. Intensywność turbulencji w WGA charakteryzuje tak zwana pionowa stratyfikacja atmosfery, opisywana za pomocą parametru zwanego klasą stabilności atmosfery. Natomiast zasięg turbulencji charakteryzuje wielkość określana jako wysokość warstwy mieszania (Oke, 1987).

Najbardziej popularna klasyfikacja wyznaczania stanów równowagi, oparta na podstawie pośrednich pomiarów i obserwacji podana została przez Pasquill (1974). W metodzie tej mechaniczny czynnik powstawania turbulencji reprezentowany jest przez prędkość wiatru, a czynnik termiczny – przez porę doby, intensywność promieniowania Słońca, zachmurzenie. W przyjętej w inżynierii środowiska praktyce najczęściej stosowana jest 6-stopniowa skala stabilności atmosfery oznaczana literami od A do F lub odpowiednio cyframi od 1 do 6 (Rys. 4-1):

- A i B** – klasy wybitnie chwiejna i chwiejna, które charakteryzują warunki bardzo silnej i silnej konwekcji z dużym pionowym gradientem temperatury  $>1,2$  °C/100 m;
- C** – klasa lekko chwiejna, konwekcja umiarkowana, gradient temperatury 1-1,2°C/100 m;
- D** – klasa obojętna, brak konwekcji, gradient temperatury ok. 1°C/100 m;
- E** – klasa stała, gradient temperatury ok. 0,5°C/100 m;
- F** – klasa wybitnie stała (inwersja temperatury powietrza).

Metoda Pasquilla była wielokrotnie udoskonalana, szczególnie w zakresie doprecyzowania oceny czynnika termicznego. Jedną z takich modyfikacji tak zwana klasyfikacja Pasquilla-Turnera (Turner, 1994) jest stosowana w Instytucie Meteorologii i Gospodarki Wodnej – Państwowym Instytucie Badawczym (IMGW-PIB). Dodatkowymi czynnikami uwzględnionymi w ocenie stabilności atmosfery jest klasa radiacyjna, wysokość podstawy chmur niskich, stan gruntu. Wprawdzie kierunek wiatru i opad nie występują w tym schemacie przy wyznaczaniu równowagi atmosfery, ale czynniki te bierze się pod uwagę przy obliczaniu dyspersji zanieczyszczeń, to jest obliczając dyspersję oddzielnie dla poszczególnych sektorów kierunku wiatru i dni z różną sumą opadu atmosferycznego.

Z punktu widzenia warunków rozprzestrzeniania zanieczyszczeń powietrza klasy A – D odpowiadają za sytuacje meteorologiczne sprzyjające dobrej wentylacji, a klasy E – F za sytuacje ze słabą wentylacją atmosfery. Podział ten jest oczywiście dość uproszczony i oddaje tylko wpływ ogólnej charakterystyki dwóch elementów meteorologicznych na warunki przewietrzania: wiatru i temperatury powietrza. W meteorologii zanieczyszczeń powietrza jednym z parametrów charakteryzujących szybkość rozprzestrzeniania się w WGA jest tak zwany współczynnik wentylacji. Wielkość ta definiowana jest jako iloczyn wysokości warstwy granicznej atmosfery (odpowiadającej wysokości warstwy mieszania) i średniej prędkości wiatru w tej warstwie. Współczynnik ten jest operacyjnie prognozowany przez niektóre służby zajmujące się między innymi osłoną meteorologiczną systemów monitoringu jakości powietrza na przykład jak przez Czeski Instytut Hydrometeorologiczny ČHMÚ<sup>2</sup> czy kanadyjską prowincję Kolumbię Brytyjską<sup>3</sup>.

<sup>2</sup> <http://www.chmi.cz/files/portal/docs/meteo/ov/aladin/results/ala.html#veind?>

<sup>3</sup> <http://www.bcairquality.ca/readings/ventilation-index.html>

Klasa stabilności atmosfery	Temperatura powietrza	Prędkość wiatru	Kształt smugi dymu	Opis kształtu smugi dla danej klasy stabilności
chwiejna A, B, C				smuga zataczająca pętle (ang. <i>looping</i> )
obojętna D				smuga przyjmująca kształt stożka o podstawie elipsy (ang. <i>coning</i> )
stała E, F – smuga w zasięgu warstwy inwersyjnej				smuga rozprzestrzeniająca się wąską wstęgą o wyraźnie zaznaczonej granicy (ang. <i>fanning</i> )
stała E, F – smuga nad warstwą inwersyjną dolną				smuga nie dochodząca do powierzchni ziemi (ang. <i>lofting</i> )
stała E, F – smuga pod warstwą inwersyjną dolną				smuga rozprzestrzeniająca się w kierunku powierzchni ziemi (ang. <i>fumigation</i> )
stała E, F – smuga pod warstwą inwersyjną wzniesioną				smuga rozprzestrzeniająca się w kierunku powierzchni ziemi, ale nie dochodząca do niej (ang. <i>trapping</i> )

Rysunek 4-1. Schematyczne przedstawienie kształtu smugi dymu z emitora punktowego oraz pionowych profili temperatury powietrza i prędkości wiatru (linia przerywana przedstawia gradient suchoadiabatyczny) dla danej klasy stabilności atmosfery. Źródło: Zannetti, 1990, Markiewicz 2004, modyfikacja autorów rozdziału.

Za warunki rozprzestrzeniania się zanieczyszczeń pyłowych w powietrzu atmosferycznym odpowiadają warunki meteorologiczne oddziałujące w różnych skalach czasowych i przestrzennych (Tab. 4-1).

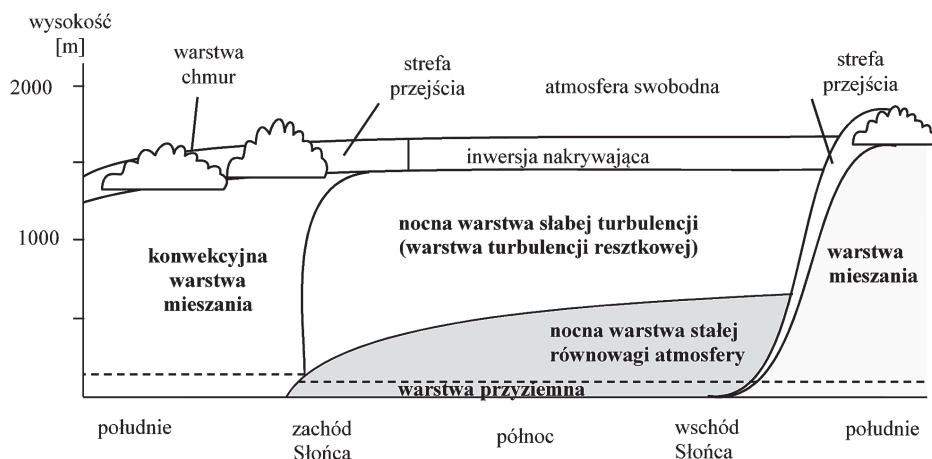
Tabela 4-1. Przestrzenna i czasowa skala rozprzestrzeniania zanieczyszczeń. Źródło: Stern i in. (1984), modyfikacja Arya (1999).

Zasięg oddziaływania	Skala pozioma [km]	Skala pionowa [km]	Skala czasowa [godz.]	Skala problemu
wewnętrzny	$10^{-2} - 10^{-1}$	do $10^{-1}$	$10^{-1} - 10^0$ (minuty - godzina)	osiedle / dzielnica miasta
lokalny	$10^{-1} - 10$	do 3	$10^{-1} - 10$ (minuty - godziny)	miasto / kraj
miejski	$10 - 10^2$	do 3	$10^0 - 10^2$ (godzina - kilka dni)	miasto / kraj
regionalny	$10^2 - 10^3$	do 15	$10 - 10^3$ (godziny - miesiąc)	województwo / kraj
kontynentalny	$10^3 - 10^4$	do 30	$10^2 - 10^4$ (kilka dni - miesiące)	kraj / świat
hemisfera	$10^4 - 2 \cdot 10^4$	do 50	$10^3 - 10^5$ (miesiąc - rok)	świat
globalny	$4 \cdot 10^4$	do 50	$10^3 - 10^6$ (miesiące - lata)	świat

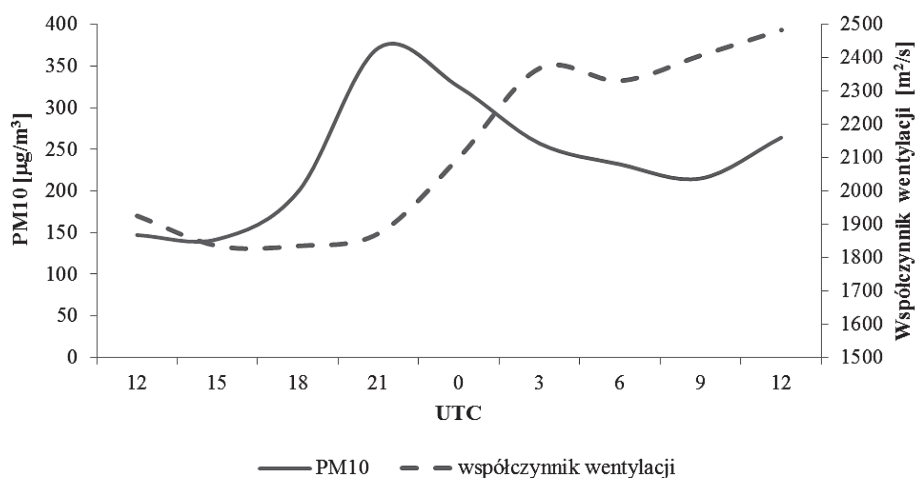
W warunkach pomiarów stężeń pyłu wykonywanych na stacjach Państwowego Monitoringu Środowiska (PMŚ) obserwuje się najczęściej jego koncentracje będące skutkiem oddziaływania lokalnego i regionalnego. W modelowych warunkach meteorologicznych (typ pogody insolacyjno-radiacyjnej), gdy brak jest wpływu ogólnej cyrkulacji atmosfery wykształca się charakterystyczny dobowy przebieg stanów stabilności atmosfery. W nocy dobrze zaznaczona jest klasa stała i wybitnie stała, podczas wschodu Słońca występuje przejście poranne z warstwą turbulencji reszkowej, w ciągu dnia następuje rozwój konwekcji (klasa stabilności chwiejna i wybitnie chwiejna) i po zachodzie Słońca (przejście wieczorne), stopniowe tworzenie się klasy stałej (Rys. 4-2). Takiej ewolucji warstwy granicznej towarzyszy również charakterystyczny przebieg stężeń pyłu PM10 obserwowany na stacjach PMŚ z maksimum stężeń w godzinach nocnych i minimum w godzinach popołudniowych (Rys. 4-3).

Wpływ czynników termiczno-dynamicznych w warstwie granicznej atmosfery na stężenie zanieczyszczeń pyłowych jest także dobrze widoczny przy analizie danych pomiarowych. Do ich oceny nadają się dobrze sondáže aerologiczne, ale ze względu na ich niezbyt gęstą sieć i małą reprezentatywność przestrzenną w odniesieniu do warunków najniższej warstwy atmosfery nie znajdują zbyt częstego zastosowania. Lepsze wyniki daje zastosowanie metod teledetekcyjnych (np. sodar, ceilometr, wind profiler, radiometr), które służą do badania struktur warstwy przyziemnej atmosfery. Na rysunku 4-4 przedstawiono przebieg stężeń pyłu PM10 podczas epizodu lokalnego smogu zimowego, który wystąpił w Krakowie w dniu 2 lutego 2015 r. Prowadzone w tym dniu pomiary właściwości fizycznych pionowego słupa atmosfery przy wykorzystaniu sodaru wykazywały silną stabilność do wysokości 400 m n.p.g. W tym samym czasie obserwowano wysokie stężenia pyłu PM10. W godzinach przedpołudniowych wraz z ewolucją warstwy granicznej i zwiększeniem chwiejności atmosfery nastąpiło znaczne zmniejszenie stężeń pyłu zawieszonego. Następnie w godzinach wieczornych wzrastała stabilność atmosfery, co skutkowało ponownym wzrostem stężeń pyłu, aby wraz z przejściem frontu około godziny 22 UTC atmosfera stała się obojętna a stężenie pyłu ponownie zmalało.

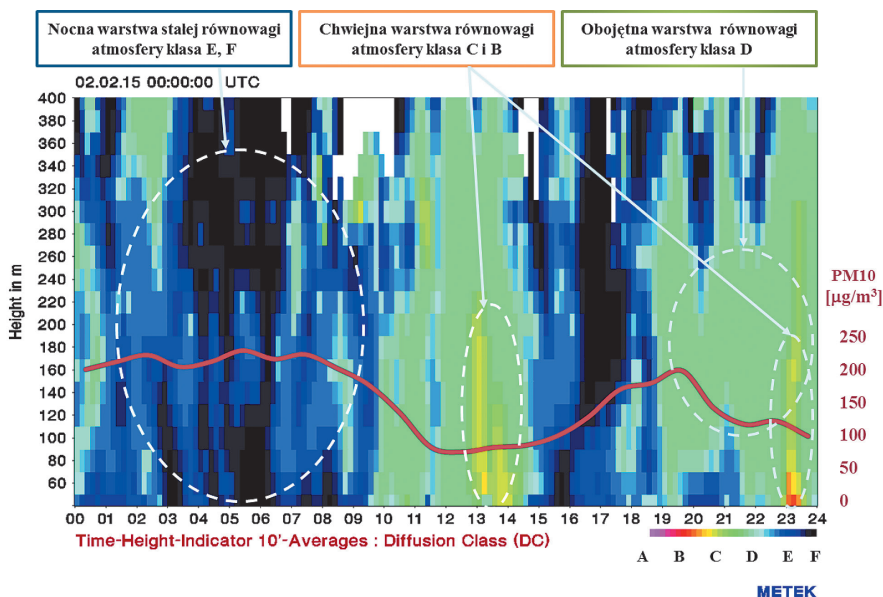
Wpływ pojedynczych czynników meteorologicznych na stężenie pyłu PM10 w powietrzu zaznacza się dobrze w przypadku pojedynczych epizodów wysokich jego stężeń. Na rysunku 4-5 przedstawiono zależność stężenia pyłu PM10 od temperatury powietrza i prędkości wiatru podczas takiego epizodu w Sosnowcu w styczniu 2010 r. Chwilowe stężenia pyłu są tu odwrotnie proporcjonalne zarówno do temperatury powietrza jak też i chwilowej prędkości wiatru.



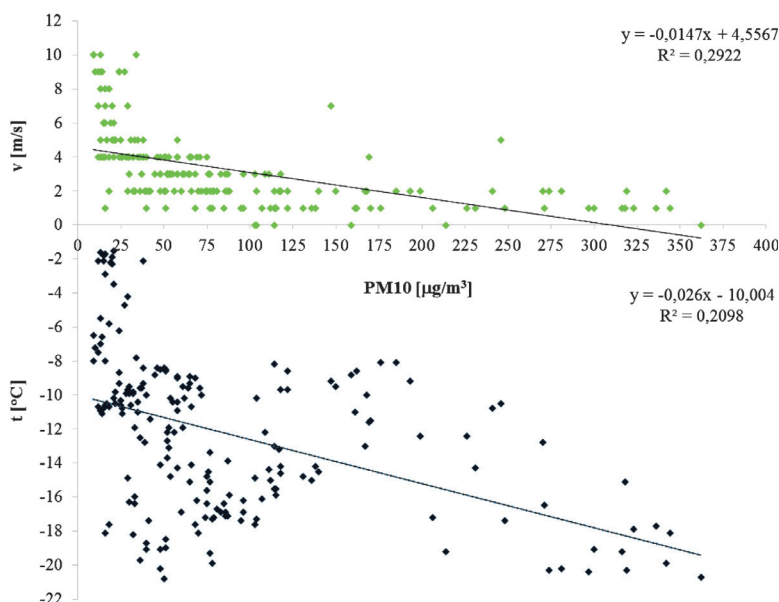
Rysunek 4-2. Schemat dobowego przebiegu struktury warstwy granicznej atmosfery nad lądem. Źródło: według Stulla, 1988.



Rysunek 4-3. Przebieg zmierzonych stężeń PM10 na stacji PMŚ Sosnowiec oraz prognozowany modelem meteorologicznym COSMO przez IMGW-PIB współczynnik wentylacji od godz. 12 UTC 23 stycznia 2013 r. do godz. 12 UTC 24 stycznia 2013 r. Opracowanie własne.



Rysunek 4-4. Przebieg stężeń PM10 na stacji PMŚ Kraków-Nowa Huta na tle sodarogramu klas stabilności atmosfery z sondażu akustycznego Kraków-Bielany od godz. 00 UTC do 23 UTC 2 lutego 2015 r. (Dane sodarowe uzyskano w ramach projektu MONIT-AIR <http://www.ekocentrum.krakow.pl/244,a,monit-air.htm>, realizowanego przez Urząd Miasta Krakowa i IMGW-PIB. Sodarogram wygenerowany został za pomocą programu METEK Graphics firmy METEK Meteorologische Messtechnik GmbH).



Rysunek 4-5. Współczynnik korelacji Pearsona między stężeniem PM10 na stacji PMŚ w Sosnowcu a temperaturą powietrza i prędkością wiatru dla epizodu z okresu 21 – 28 stycznia 2010 r. Opracowanie własne.

Współczynnik korelacji Pearsona (poziom istotności  $p < 0,001$ ) podczas epizodu wysokich stężeń PM10 w styczniu 2010 r. w Sosnowcu między godzinową temperaturą powietrza i prędkością wiatru, a chwilowym stężeniem PM10 wynosił odpowiednio  $r = 0,458$  i  $r = 0,452$ . O ile wpływ warunków meteorologicznych na stężenie pyłu w warstwie przyziemnej atmosfery jest dobrze widoczny w pojedynczych przypadkach, o tyle stworzenie jasnego obrazu zależności pomiędzy elementami meteorologicznymi i zanieczyszczeniem pyłowym atmosfery w oparciu o materiał statystyczny jest trudniejsze.

Jak wyżej wspomniano 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;
- warunki anemologiczne.

Dla oceny wpływu tych czynników meteorologicznych na stężenie pyłu zawieszonego PM10 dokonano analizy statystycznej wykorzystując dane pomiarowe stężeń pyłu PM10 ze stacji PMŚ dostępne w AirBase Europejskiej Agencji Środowiska oraz dane meteorologiczne z reprezentatywnych dla nich stacji PSHM IMGW-PIB z okresu 2008-2014 (Tab. 4-2).

Tabela 4-2. Współczynniki korelacji Pearsona między dobowymi stężeniami pyłu PM10 na stacjach PMŚ a wybranymi dobowymi charakterystykami meteorologicznymi na reprezentatywnych stacjach IMGW-PIB dla okresu 2008 – 2014 ( $p < 0,001$ ).

Element meteorologiczny	Rok (styczeń-grudzień)	Pora chłodna (styczeń-marzec, październik - grudzień)	Pora ciepła (kwiecień-wrzesień)
Temperatura maksymalna powietrza	-0,299	-0,203	0,130
Temperatura minimalna powietrza	-0,415	-0,371	-0,124
Temperatura średnia powietrza	-0,358	-0,303	0,043
Temp. minimalna przy powierzchni gruntu	-0,426	-0,385	-0,155
Suma opadu atmosferycznego	-0,127	-0,155	-0,090
Czas trwania mgły	0,227	0,208	0,088
Czas trwania opadu deszczu	-0,168	-0,184	-0,191
Wysokość podstawy chmur	0,122	0,204	0,324
Widzialność pozioma	-0,336	-0,242	-0,122
Kierunek wiatru	-0,115	-0,140	-0,138
Prędkość wiatru	-0,185	-0,291	-0,195
Ciśnienie pary wodnej	-0,315	-0,218	-0,140
Wilgotność względna powietrza	0,124	0,037	-0,230
Temperatura punktu rosy	-0,358	-0,249	-0,171
Ciśnienie atmosferyczne na poziomie morza	0,272	0,281	0,214



Problem wpływu promieniowania słonecznego na stężenie pyłu zawieszonego oraz wpływu aerozoli atmosferycznych na klimat jest bardzo skomplikowany i wielokierunkowy, stąd jego opisowi został poświęcony osobny rozdział 6.2.

Pośród pozostałych elementów meteorologicznych na pierwszy plan wysuwa się temperatura powietrza. I tu jak w przypadku promieniowania słonecznego jej wpływ na stężenie pyłu zawieszonego przy powierzchni ziemi jest wielokierunkowy. Jeżeli przyjąć, że w warunkach Polski szczególnego znaczenia nabiera pył pochodzenia antropogenicznego, zwłaszcza dostający się do atmosfery w wyniku procesów spalania to można uznać, że temperatura powietrza wpływa odwrotnie proporcjonalnie na wielkość koncentracji pyłu zawieszonego. Dzieje się to z dwóch powodów:

- termicznego sterowania emisją;
- wpływu temperatury powietrza na kształtowanie się warunków równowagi termiczno-dynamicznej w WGA.

Pierwszy z tych powodów ma podłoże socjalno-bytowe oraz gospodarcze i wynika ze zwiększenia emisji pyłów do atmosfery w procesie ogrzewania mieszkań i zwiększania się energochłonności procesów przemysłowych wraz ze spadkiem temperatury.

Drugi, w chłodnej porze roku (sezon grzewczy), związany jest z zespołem czynników meteorologicznych kształtującym pogodę nad badanym obszarem. W przypadku pogody cyklonalnej temperatura powietrza jest zazwyczaj wyższa (towarzyszy jej najczęściej większa prędkość wiatru, opady atmosferyczne, ale i mniej stabilna klasa równowagi atmosfery). W takich warunkach emisje antropogeniczne pyłu są mniejsze niż podczas pogody wyżowej, a jednocześnie zwiększa się turbulencja w dolnej atmosferze. W przypadku pogody antycyklonalnej (w chłodnej porze roku) radiacyjne wychłodzenie przyziemnych warstw atmosfery powoduje, że temperatura powietrza jest niska, a zespół pozostałych czynników meteorologicznych (brak chmur, cisza atmosferyczna lub słaby wiatr) powoduje powstawanie stałej równowagi atmosfery w tym inwersji przyziemnych lub wzniesionych. W takich warunkach stężenia pyłu zawieszonego przy powierzchni ziemi są zazwyczaj wysokie.

Pomimo potwierdzonego obserwacjami znaczenia temperatury powietrza w kształtowaniu się stężeń pyłu zawieszonego badanie korelacji między tymi wielkościami nie potwierdza silnych zależności. W wyniku porównania dobowych stężeń pyłu PM10 z wartościami średnich dobowych temperatur powietrza na odpowiadających im stacjach meteorologicznych uzyskuje się wartości korelacji Pearsona  $r = -0,358$ . W porze chłodnej współczynnik ten wynosi  $r = -0,303$  a w porze cieplej  $r = 0,043$ . Wszystkie współczynniki są istotne statystycznie na poziomie istotności  $p < 0,001$  (Tab. 4-2). Spośród charakterystyk termicznych wyższe współczynniki korelacji Pearsona pyłu PM10 obserwuje się dla temperatury minimalnej (rok  $r = -0,415$ , pora chłodna  $r = -0,371$ , pora ciepła  $r = -0,124$ ) i temperatury minimalnej przy powierzchni gruntu (rok  $r = -0,426$ , pora chłodna  $r = -0,385$ , pora ciepła  $r = -0,155$ ). Mniejsze zależności stężeń pyłu od temperatury powietrza w cieplej połowie roku niż w chłodnej świadczą o mniejszej roli temperatury w procesie sterowania emisją w tym czasie i większym udziale chwiejnych stanów atmosfery.

Obieg wilgoci w dolnej atmosferze charakteryzowany parametrami wilgotności powietrza, opadem atmosferycznym i czasem trwania mgły ma dla stężeń pyłu PM10 podobnie jak temperatura także wpływ wielokierunkowy. Z zawartością pary wodnej w atmosferze wzrasta prawdopodobieństwo wystąpienia depozycji mokrej, zwłaszcza, gdy zwiększeniu się wilgotności towarzyszy opad atmosferyczny. Powodować to będzie samooczyszczanie atmosfery i spadek stężeń pyłu. Jednak wysoka wilgotność powietrza bez formowania się opadu, ale przy tworzeniu się mgły może sprzyjać koncentracji pyłu zawieszonego, którego cząstki stanowią jądra kondensacji dla drobinek wody. Tak więc parametry wilgotności powietrza przedstawiane samodzielnie w zależności od stężenia pyłu nie dają jasnego obrazu zależności statystycznych. Potwierdzają to niezbyt wysokie korelacje tych parametrów z pyłem PM10. Spośród trzech badanych parametrów wilgotności powietrza (wilgotność względna, prężność pary wodnej, temperatura punktu rosy) najsilniejszy związek z PM10 obserwuje się z temperaturą punktu rosy i ciśnieniem pary wodnej (odpowiednio dla roku  $r = -0,358$ ,  $r = -0,315$ , miesiący ciepłych  $r = -0,248$ ,  $r = -0,218$ , miesiący chłodnych  $r = -0,171$ ,  $r = -0,140$ ). Wzrost

ciśnienia pary wodnej i wzrost temperatury punktu rosy sprzyjają spadkowi stężeń pyłu zawieszonego. Wynika to prawdopodobnie z procesu wymywania cząstek pyłu w dniach o dużej wilgotności powietrza szczególnie wtedy, gdy zjawisku temu towarzyszy ciekły opad atmosferyczny o dłuższym czasie trwania (rok  $r = -0,127$ ,  $r = -0,168$ , pora chłodna  $r = -0,155$ ,  $r = -0,184$ , pora ciepła  $r = -0,090$ ,  $r = -0,191$ ). Z kolei czas trwania mgły wpływa na wzrost stężeń PM<sub>10</sub> (rok  $r = 0,227$ , pora chłodna  $r = 0,208$ , pora ciepła  $r = 0,088$ ) co potwierdza tezę o wiązaniu się cząstek pyłu z wodą w procesie tworzenia się mgły. Sytuacja taka w chłodnej połowie roku może prowadzić do powstania epizodu smogowego. Spośród wszystkich czynników meteorologicznych wpływających na stężenie pyłu PM<sub>10</sub> istotne znaczenie ma także wiatr. Profil wiatru podobnie jak profil temperatury odgrywa główną rolę w kształtowaniu się warunków stabilności atmosfery. Ma też jednak wiatr istotną rolę jako czynnik samodzielny. Długotrwałe cisze lub niskie prędkości wiatru (wiatr słaby do  $\sim 3$  m/s), nawet w warunkach atmosfery obojętnej termicznie sprzyjają koncentracji zanieczyszczeń pyłowych. Z kolei od granicznej prędkości około  $> 5$  m/s zachodzi zjawisko unosu wtórnego cząstek pyłu PM<sub>10</sub> z powierzchni naturalnych i antropogenicznych. Na szczęście ma ono najczęściej charakter krótkookresowy i nie wpływa znacząco na wzrost średniodobowych stężeń pyłu. Stąd analiza warunków anemologicznych powinna być zawsze brana pod uwagę przy opisywaniu meteorologicznego tła jakości powietrza. Niestety badania związku stężeń PM<sub>10</sub> z prędkością wiatru na całej populacji danych nie dają silnych statystycznie związków. Zarówno dla całego roku jak też chłodnej i ciepłej pory wzrost prędkości wiatru (mierzonego standardowo na wysokości 10 – 14 m n.p.g.) wpływa na zmniejszenie stężeń pyłu (współczynnik korelacji wynosi odpowiednio  $r = -0,185$ ,  $r = -0,291$ ,  $r = -0,195$ ). Wiatr należy traktować jako wektorowy element meteorologiczny i prędkość wiązać z kierunkiem. Niestety w przypadku analizy wpływu wektora wiatru mierzonego na standardowej wysokości wiatromierza na stężenie pyłu zawieszonego problematyczne jest operowanie kierunkiem wiatru. Charakterystyka pola wiatru szczególnie w terenie silnie urzeźbionym, o wysokim współczynniku szorstkości wskazuje na dużą chaotyczność strumieni ruchu powietrza, co wyklucza zastosowanie tej charakterystyki. W tym przypadku dobrze się jest posłużyć kierunkami napływu mas powietrza przy wykorzystaniu kalendarza typów cyrkulacji lub zastosowaniu metod wyznaczania trajektorii ruchu cząsteczek powietrza. Pierwsza z metod pozwala na wyznaczenie źródła pochodzenia mas powietrza i nakreśla sektor napływu. W większości przypadków sytuacje podwyższonych koncentracji zanieczyszczeń pyłowych (tak zwane epizody ponadregionalne – patrz rozdział 11.3) występują przy napływie mas powietrza polarno-kontynentalnego (Pk) z sektora wschodniego, przy dominującej strefowej cyrkulacji atmosfery. Druga z metod – badanie napływu cząsteczek powietrza na receptor przy wykorzystaniu tak zwanych trajektorii wstecznych – jest bardzo obrazowa, ale musi być stosowana ostrożnie. Dotyczy to szczególnie badania wpływu kierunku napływu mas powietrza nad obszar objęty wysokimi koncentracjami pyłu w chłodnej porze roku, co do którego zachodzi podejrzenie, że źródłem podwyższonych stężeń jest emisja antropogeniczna. Do sytuacji takich dochodzi najczęściej w warunkach równowagi silnie stałej, gdy od powierzchni ziemi rozpościera się warstwa inwersyjna lub występuje inwersja wzniesiona (Rys. 4-2). W warstwie inwersyjnej (lub pod nią) kumulują się zanieczyszczenia pochodzące ze źródeł lokalnych lub odległych, ale transportowane bez udziału mas powietrza swobodnej atmosfery.

Tak więc ilościowa ocena wpływu elementów meteorologicznych na stężenie pyłu zawieszonego w atmosferze mimo pozornie znanych zależności nie jest łatwa. W szczególności analiza taka nie może się opierać na prostych związkach statystycznych. Jak przedstawiono powyżej, pomijając epizody smogowe, zależności te są nieliniowe, a stężenie pyłu w atmosferze jest wynikiem oddziaływania zespołu czynników meteorologicznych. Badania tych związków należy zatem prowadzić na przykład w oparciu o analizę wielowymiarową. Metodę tę zastosowano (Ośródko i in. 2007) na przykład w typologii regionalnych epizodów wysokich stężeń pyłu w Aglomeracji Górnośląskiej, gdzie wykorzystując analizę skupień wyodrębniono dwa typy epizodów o różnym tle meteorologicznym. Analiza elementów meteorologicznych towarzysząca tym typom epizodów nie potwierdza istnienia prostej zależności pomiędzy stężeniem pyłu PM<sub>10</sub> a badanymi elementami meteorologicznymi (Tab. 4-3).

Tabela 4-3. Podstawowe cechy epizodów wysokich stężeń pyłu zawieszonego na podstawie klasyfikacji dla Aglomeracji Górnośląskiej z okresu 1997- 2006.

Element meteorologiczny	Epizod PM10	
	Typ I	Typ II
ciśnienie atm. na poziomie stacji [hPa]	991	987
temperatura powietrza [°C]	-3,0	-10,0
prędkość wiatru [m/s]	~1,5	~1,5
kierunek wiatru	S	NE
wilgotność powietrza [%]	82	76
opad atmosferyczny	bez opadów	bez opadów
średnie 24 godz. stężenie PM10	199	174

Zastosowana w Aglomeracji Górnośląskiej metoda analizy wielowymiarowej i metod eksploracji danych pozwala na precyzyjniejsze opisanie związków pomiędzy warunkami meteorologicznymi a zanieczyszczeniami pyłowymi w atmosferze i umożliwia na krótkoterminowe prognozowanie jakości powietrza (Ziemiański i Ośródka, 2012), ale nie zastąpi badań eksperymentalnych właściwości fizykochemicznych pyłu, a także pomiarów pól i profili meteorologicznych w warstwie granicznej atmosfery koniecznych do weryfikacji fizycznych i matematycznych modeli procesów zachodzących w atmosferze.

## 5. CHARAKTERYSTYKA FIZYKOCHEMICZNA PYŁU ZAWIESZONEGO

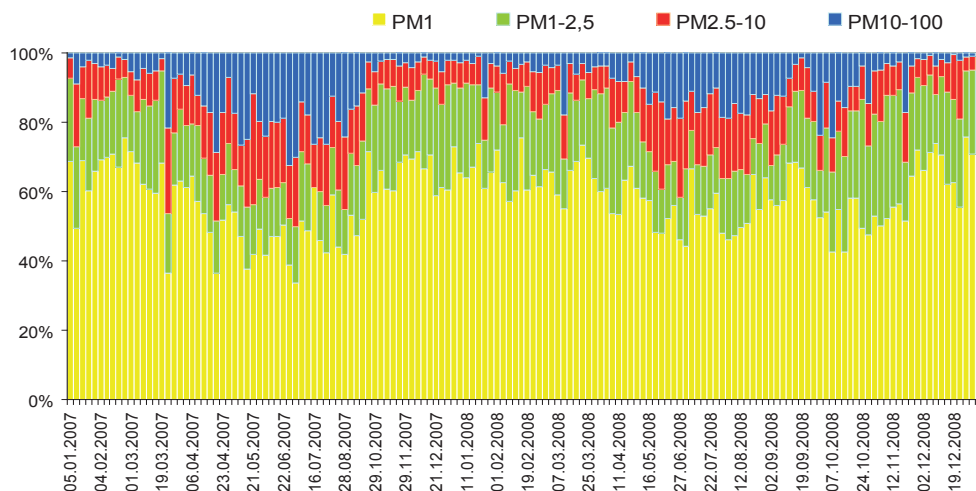
*dr hab. inż. Wioletta Rogula-Kozłowska*

Krytyczną cechą charakterystyczną cząstek fazy rozproszonej aerozolu (akronim przyjęty w literaturze to PM; ang. *Particulate Matter*) jest ich wielkość (Hinds, 1998). Wielkość cząstki fazy rozproszonej aerozolu określa się podając jej średnicę równoważną ( $d$ ). Średnica równoważna cząstki jest to średnica kuli mającej tę samą wartość rozważanego parametru fizycznego, co rozpatrywana cząstka o nieregularnym kształcie (Hinds, 1998). W badaniu aerozoli atmosferycznych, ze względu na stosowane metody pobierania próbek, najczęściej stosowaną średnicą równoważną jest średnica aerodynamiczna. Średnica aerodynamiczna cząstki jest to średnica kuli materialnej o gęstości  $1 \text{ g/cm}^3$ , mającej te same właściwości inercyjne, tzn. prędkość opadania w powietrzu, co dana cząstka. Cząstki aerozolu atmosferycznego, z definicji, mają średnicę aerodynamiczną pomiędzy  $10^{-3}$  i  $10^2 \text{ }\mu\text{m}$  (Hinds, 1998). Przedział ten określa całość fazy rozproszonej aerozolu atmosferycznego, to znaczy TSP (ang. *Total Suspended Particulate*).

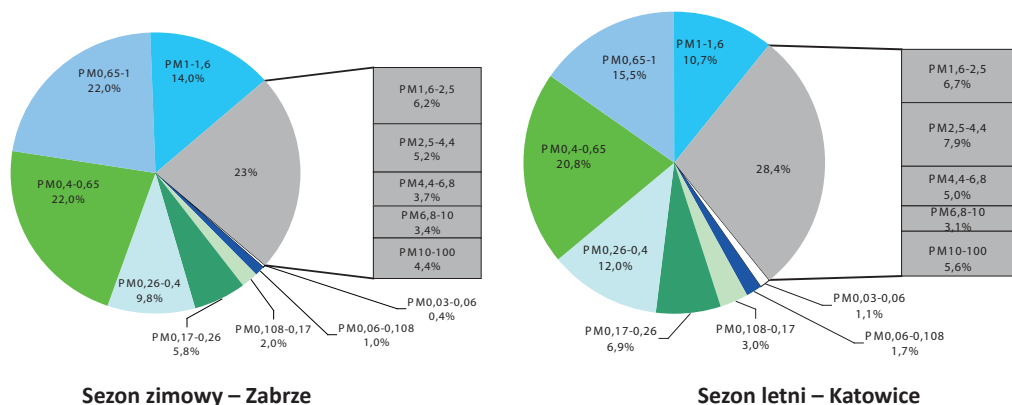
W celu określenia wpływu PM na środowisko, rozpatruje się tak zwane frakcje fazy rozproszonej. Dla każdej średnicy (równoważnej)  $d > 0$  definiuje się frakcję fazy rozproszonej aerozolu PM $d$  jako te cząstki, których średnica nie przekracza  $d$ . Liczbę  $d$ , która określa PM $d$ , wybiera się w zależności od celu badań i (lub) możliwości pomiarowych. Powinna być ona związana ze specyficznymi właściwościami cząstek frakcji, którą charakteryzuje. Podział ten można uszczegółowić rozważając frakcje określane przy pomocy dwóch liczb: dolnej granicy wielkości średnic,  $c$ , i górnej –  $d$ . Mianowicie, PM $c$ - $d$  oznacza frakcję cząstek o średnicach zawartych między liczbami  $c$  i  $d$ . Sens rozpatrywania różnego rodzaju frakcji fazy rozproszonej aerozolu atmosferycznego tkwi w zróżnicowaniu korelacji między właściwościami poszczególnych frakcji a zjawiskami środowiskowymi (np. zachorowalnością lub śmiertelnością w populacji ludzkiej).

Poprzez określenie udziału masy frakcji PM w masie TSP określa się skład frakcyjny (granulometryczny) PM, przy czym ilość frakcji oraz wielkości określających je górnej i dolnej granicy średnic determinuje konstrukcja przyrządu pomiarowego używanego w badaniach; najczęściej jest to impaktor kaskadowy (Chow 1995; Hinds 1998; Klejnowski i in., 2012; Rogula-Kozłowska i in., 2015). Wyniki rzeczywistego pomiaru składu frakcyjnego TSP pokazano na rysunkach 5-1 i 5-2.

Najczęściej mierzoną własnością aerozolu atmosferycznego (lub frakcji jego fazy rozproszonej) jest jego stężenie – masowe lub liczbowe. 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.



Rysunek 5-1. Wyniki badania składu frakcyjnego TSP czterostopniowym impaktorem kaskadowym. Opracowanie własne wyników dwuletniej kampanii pomiarowej w Zabrze.



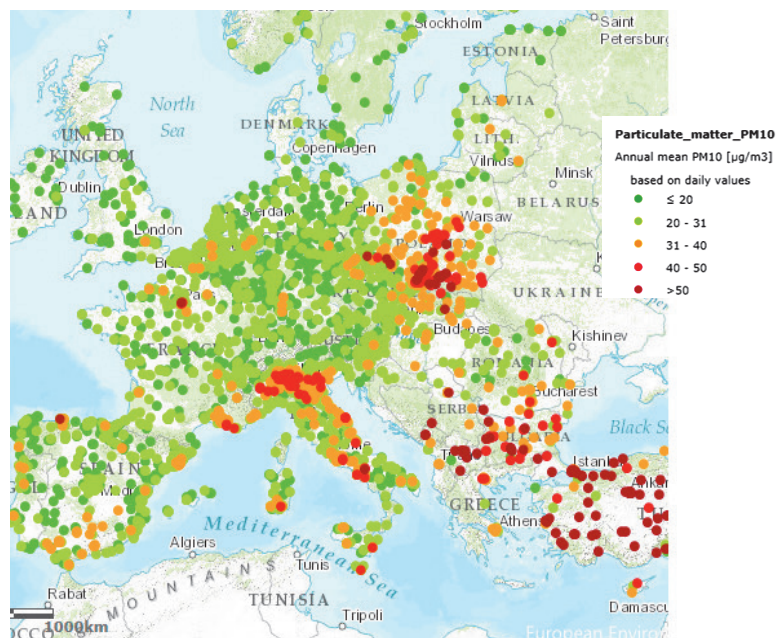
Rysunek 5-2. Wyniki badania składu frakcyjnego TSP w Zabrze i w Katowicach trzynastostopniowym impaktorem kaskadowym. Opracowanie własne wyników z prac Roguli-Kozłowskiej i in., 2015a.

Najintensywniej badaną pod względem stężenia masowego frakcją fazy rozproszonej aerozolu atmosferycznego jest PM10; drugą pod względem popularności w badaniach jest PM2,5. Zestawienie danych o stężeniach masowych PM2,5 i PM10 w różnych punktach pomiarowych w Europie pokazano na rysunku 5-3.

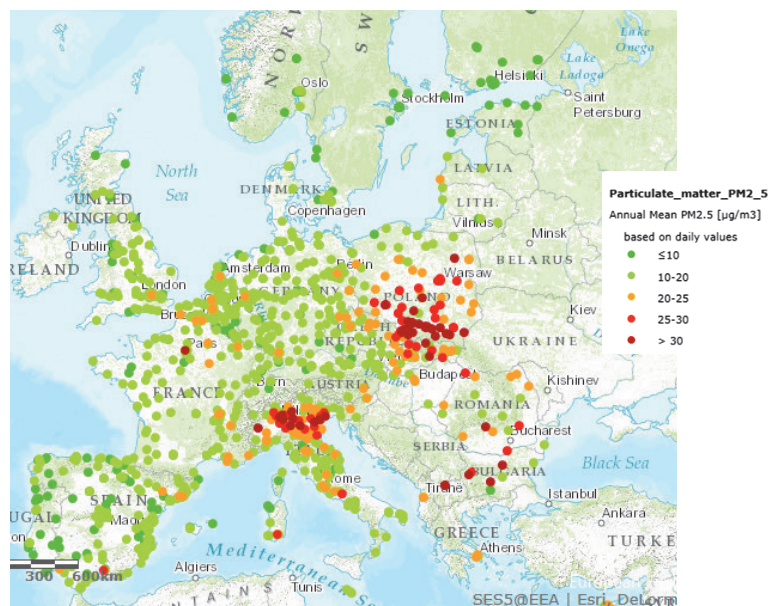
Fracje PM2,5 i PM10 były i są najczęściej badane ze względu na ich powiązania z różnymi zjawiskami środowiskowymi, oddziaływanie na poszczególne elementy środowiska, ale też i ze względu na charakter rozkładu stężeń TSP w punkcie pomiarowym. Nie trudno zauważyć, że frakcja PM10 to niemal całość TSP; udział PM10 w TSP w zależności od dnia i okresu pomiarowego, waha się w granicach 68-99% (Rys. 5-1). Średnio podczas długookresowego pomiaru stwierdza się udział PM2,5 w TSP na poziomie 78% w sezonie letnim i 83% w sezonie zimowym (Rys. 5-2). Pokazane tu dane dotyczą jednego, silnie zurbanizowanego obszaru. Jednak literatura tematu wskazuje, że w większości obszarów miejskich, przemysłowych, czy poza miejskich 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). Jedynie w obszarze

racz niezurbanizowanych lub słabo zurbanizowanych, gdzie dominujące znaczenie w emisji PM mają źródła naturalne takie jak gleba, morza i oceany, wulkany, czy piasek pustynny tendencja jest odwrotna (Wilson i Suh, 1997; De Longueville i in., 2010).

a)



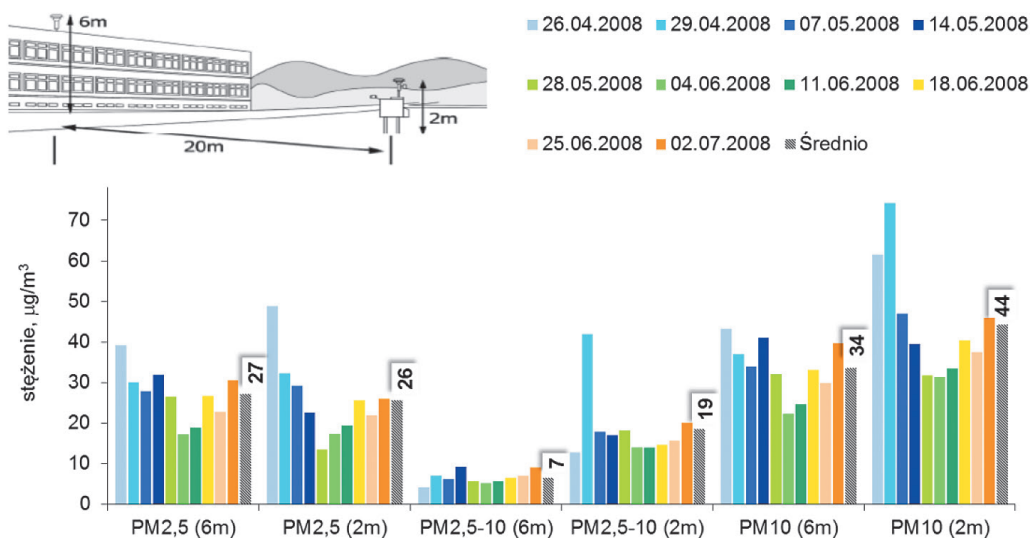
b)



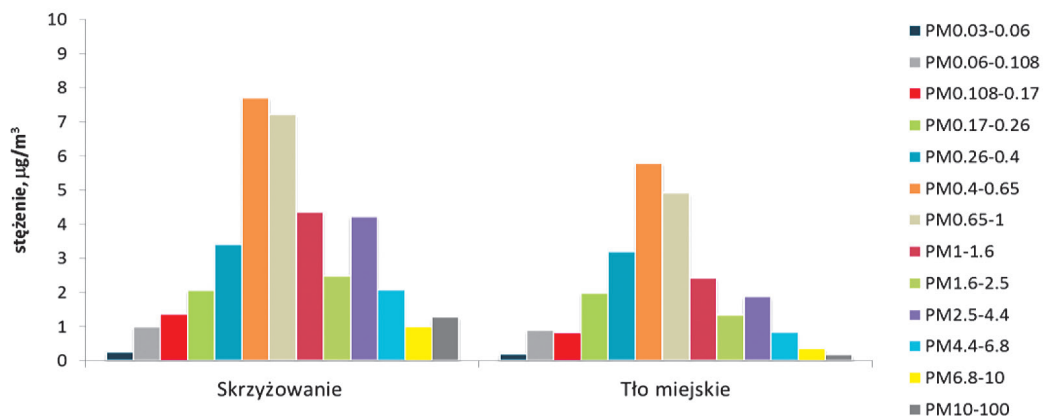
Rysunek 5-3. Średnioroczne stężenia PM10 (a) i PM2,5 (b) w Europie (2012 r.). Ilustracja własna wykonana na bazie mapy interaktywnej udostępnionej na stronie internetowej EEA Źródło: <http://www.eea.europa.eu/themes/air/interactive/>; źródło danych: EEA, AirBase v.8.

Zarówno skład frakcyjny jak i stężenia cząstek należących do określonych frakcji zmieniają się w czasie i przestrzeni (Rys. 5-1 i 5-4). 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. Przykładowo w punkcie pomiarowym zlokalizowanym przy skrzyżowaniu w Zabrze stężenie masowe każdej z trzynastu badanych frakcji PM jest wyraźnie wyższe niż w punkcie miejskim, położonym w odległości około 1000 m (Rys. 5-5). 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). W okresie wiosenno-letnim w Zabrzu, w dniach bez opadów i przy lekkim wietrze notuje się zdecydowanie wyższe stężenia grubego PM (PM<sub>2,5-10</sub>) na wysokości 2 m od podłoża niż na wysokości 6 m (efekt resuspensji gleby i pyłu drogowego bardzo wyraźnie widoczny w dniu 29.04.2008; Rys. 5-4); w dniach deszczowych różnice stężeń PM<sub>2,5-10</sub> na obu wysokościach są mniejsze (np. 02.07.2008) .

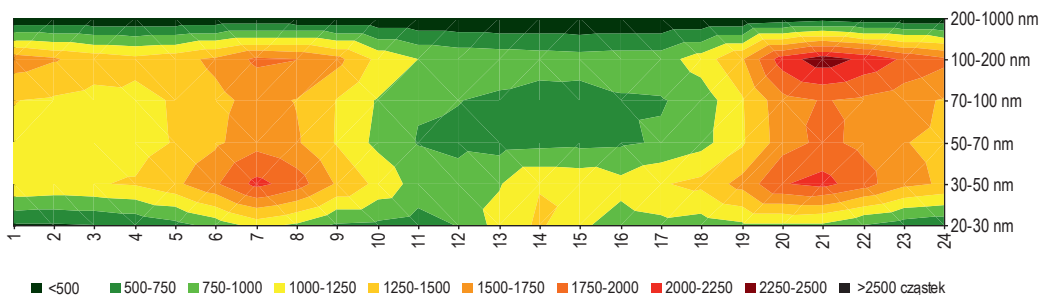
Generalnie, stężenia bardzo małych cząstek pierwotnych (ultradrobnych, PM<sub>0,1</sub>) i grubych cząstek (o średnicy większej niż 2,5 μm) zmieniają się w przestrzeni bardziej niż stężenia cząstek o średnicach pomiędzy 0,1 i 2,5 μm. Pierwsze głównie na skutek koagulacji, drugie opadania pod wpływem grawitacji. Przykładowo, dla cząstki o średnicy aerodynamicznej równej 0,1 μm prędkość opadania jest równa  $8,65 \times 10^{-5}$  cm/s, a dla cząstki o średnicy 10 μm prędkość opadania jest równa  $3,06 \times 10^{-1}$  cm/s (Monn, 2001). Jednak pomimo dużego przestrzennego zróżnicowania masowych stężeń PM<sub>0,1</sub>, niewielki udział masy PM<sub>0,1</sub> w PM<sub>2,5</sub> (Rys. 5-2) powoduje, że wahania stężeń PM<sub>0,1</sub> nie wpływają zazwyczaj drastycznie na wahania stężeń PM<sub>2,5</sub>, co pokazano na przykładzie pomiarów w Zabrzu (Rys. 5-4). Natomiast pomimo niewielkiego udziału PM<sub>2,5-10</sub> w PM<sub>10</sub> w Zabrzu, występowanie dużych przestrzennych różnic w stężeniach grubego PM powoduje, że stężenia masowe PM<sub>10</sub> też mogą być silnie zróżnicowane przestrzennie (Rys. 5-4).



Rysunek 5-4. Różnice w dobowych i średniookresowych stężeniach PM<sub>2,5</sub> i PM<sub>2,5-10</sub> w dwóch punktach pomiarowych w tym samym obszarze miejskim. Ilustracja własna wykonana na bazie danych i ilustracji zaczerpniętych z publikacji Roguli-Kozłowskiej i in. (2011).

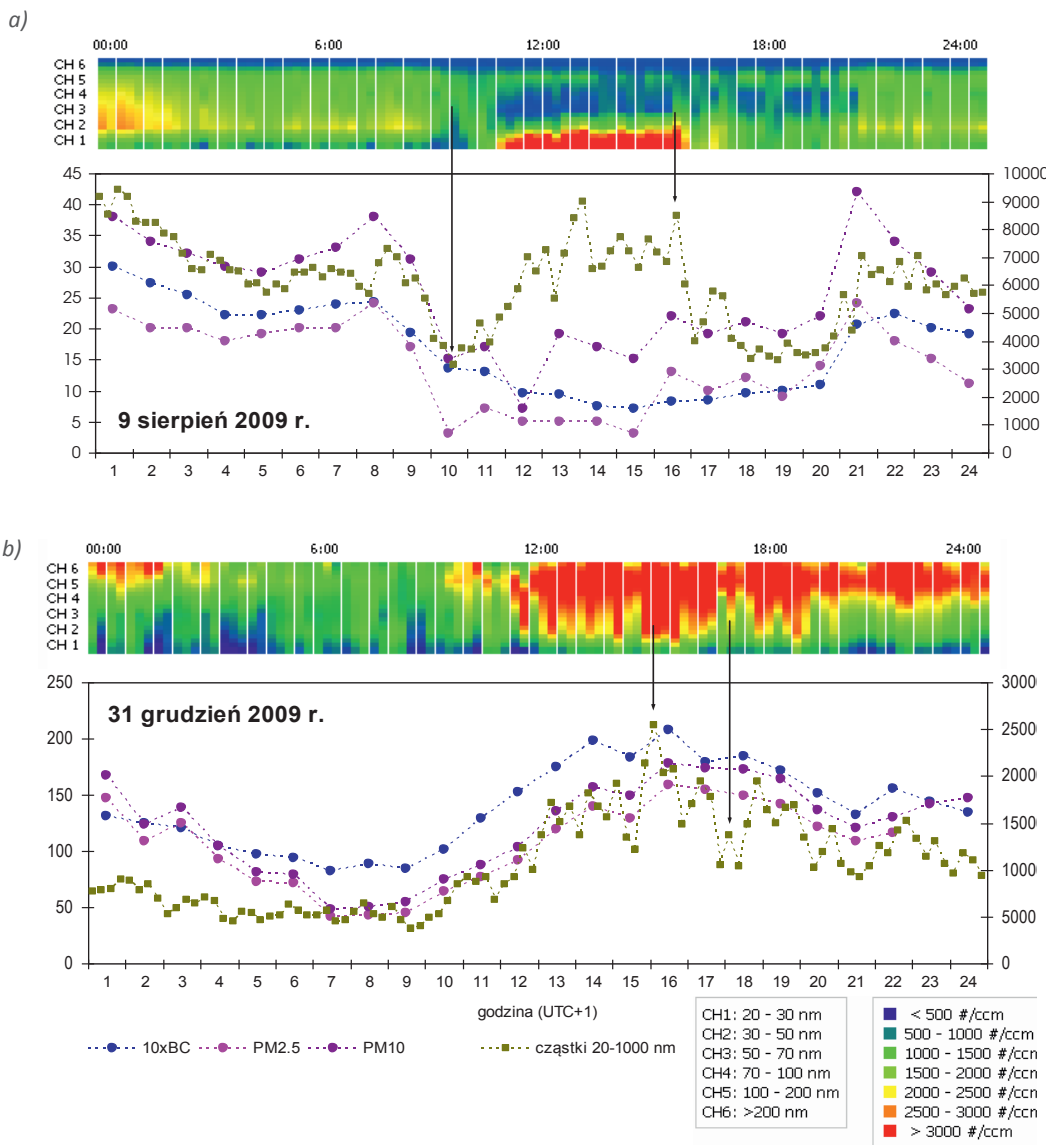


Rysunek 5-5. Różnice dwudobowych stężeń różnych frakcji granulometrycznych PM w punkcie narażonym na bezpośredni wpływ emisji komunikacyjnej (przy autostradzie lub przy skrzyżowaniu) i w punkcie tła miejskiego, podczas jednoczesnych pomiarów. Ilustracja własna wykonana na bazie danych zaczerpniętych z raportu z realizacji pracy badawczej Roguli-Kozłowskiej i in. (2014c).



Rysunek 5-6. Rozkład średnich jednogodzinowych liczebności cząstek (liczba cząstek z sześciu różnych przedziałów wielkości: 20-30 nm, 30-50 nm, 50-70 nm, 70-100 nm, 100-200 nm i 200-1000 nm w 1 m<sup>3</sup>) w ciągu doby w obszarze miejskim (wyniki uśrednione dla sezonu letniego). Ilustrację zaczerpnięto ze sprawozdania z realizacji pracy statutowej w IPIŚ PAN w roku 2010 (IPIŚ PAN, 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 5-7. Przebieg jednogodzinowych liczebności cząstek (wyrażonych, jako liczba cząstek w jednym  $\text{cm}^3$ ; oznaczenie: #/ccm) w ciągu dwóch wybranych dni 2009 roku (9 sierpnia (a) i 31 grudnia (b)) na tle przebiegu godzinowych stężeń masowych PM<sub>2,5</sub>, PM<sub>10</sub> i BC, w obszarze miejskim. Ilustrację zaczerpnięto ze sprawozdania z realizacji pracy statutowej w IPIŚ PAN w roku 2010 (IPIŚ PAN, 2011).

Zmienność stężeń PM w czasie bardzo dobrze widać w przypadku pomiarów jego liczbowego stężenia (Rys. 5-6 i 5-7). W okresie o mniej więcej stałym udziale źródeł w stężeniach PM w danym obszarze (np. okres letni w Zabrzu), bardzo silne wahania liczebności w czasie wykazują cząstki bardzo drobne, o wymiarach kilkadziesiąt nanometrów (Rys. 5-6). Cząstki większe, o średnicach w przedziale 0,2-1  $\mu\text{m}$ , charakteryzują się wówczas zbliżoną liczebnością w różnych okresach doby. Wahania stężeń liczbowych tych ostatnich związane są bowiem głównie ze zmianami intensywności emisji z różnych źródeł. Przykładowo w Zabrzu w zimie, w godzinach popołudniowo-wieczornych można zaobserwować zdecydowany wzrost liczebności cząstek o średnicach w przedziale 0,1-1  $\mu\text{m}$  (grudzień 2009; Rys. 5-7); są to w większości pierwotne cząstki (m.in. cząstki sadzy, mierzonej jako BC, ang. *Black Carbon*) emitowane podczas indywidualnego ogrzewania mieszkań. Wraz z liczebnością cząstek PM<sub>0,1-1</sub> rośnie masowe stężenie PM<sub>2,5</sub> i PM<sub>10</sub>.

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) (patrz rozdział 3.5). W lecie w godzinach popołudniowych w powietrzu Zabrze występuje wyraźny wzrost liczebności najdrobniejszych cząstek PM<sub>0,1</sub>, (sierpień 2009; Rys. 5-7). Jednak w ślad za tym wzrostem nie idzie wzrost stężeń masowych PM<sub>2,5</sub> i PM<sub>10</sub>; ich wielkość warunkuje głównie masa większych cząstek PM.

Ze względu na pochodzenie tworzących go cząstek, PM można podzielić na populacje. Występują trzy główne populacje cząstek PM: nukleacji, akumulacji i cząstek grubych.

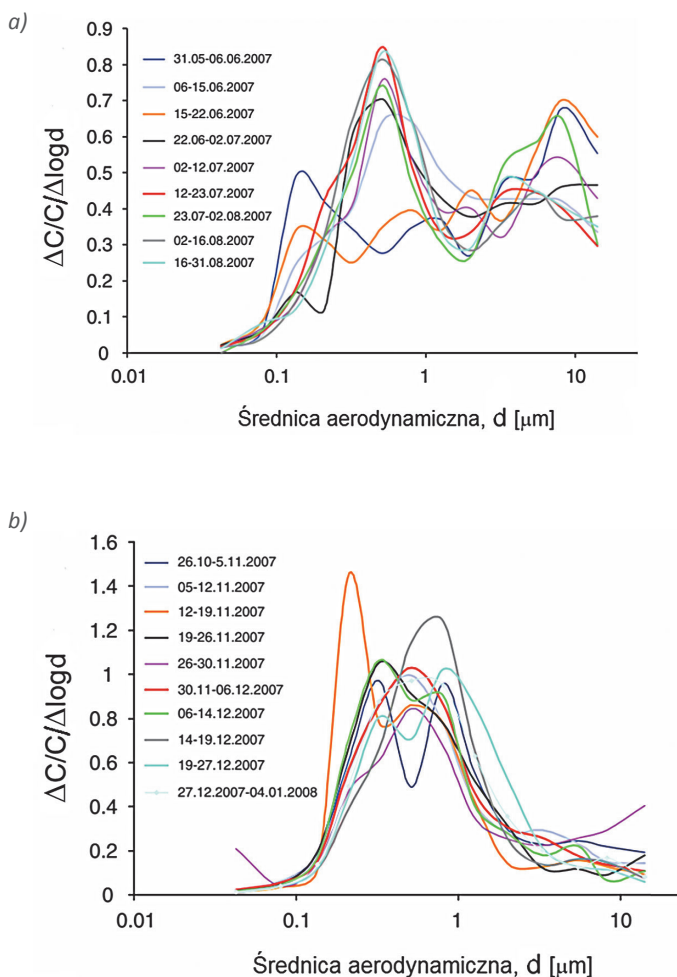
Pierwszą populację tworzą bardzo drobne cząstki pierwotne emitowane bezpośrednio z procesów spalania (np. sadza), cząstki powstające na skutek przejścia stygnących gazów z fazy gazowej w fazę stałą zaraz po ich wyemitowaniu (np. resublimacja niektórych związków organicznych lub kondensacja tlenków metali przejściowych na powierzchni bardzo drobnych cząstek sadzy), a także cząstki wchodzące w skład tzw. aerozolu wtórnego, powstające na skutek konwersji (np. fotoutlenianie, utlenianie ozonem, nadtlenkiem wodoru, czy katalityczne utlenianie tlenem cząsteczkowym) różnych związków gazowych (prekursorów PM) w cząstki (Seinfeld i Pandis, 2006). Są to najdrobniejsze cząstki, a uściślając – większość tej populacji stanowią cząstki o średnicy nie przekraczającej 0,1  $\mu\text{m}$ . Czas przebywania w atmosferze najmniejszych cząstek tej populacji (nanocząstek) zazwyczaj nie przekracza jednej godziny – koagulują one w większe cząstki lub stają się jądrami kropeł mgły lub chmur. Dlatego występują one tylko w pobliżu swoich źródeł (Lundgren i Burton, 1995).

Cząstki w stanie akumulacji to głównie cząstki o średnicach pomiędzy 0,1 i 1,0  $\mu\text{m}$  (niektóre źródła podają górną granicę 2  $\mu\text{m}$ ). Powstają one w wyniku koagulacji mniejszych cząstek pochodzących ze spalania i kondensacji związków lotnych na istniejących cząstkach w stanie nukleacji (Chow, 1995; Kumar i in., 2013). Część tej populacji stanowią też drobne cząstki pierwotne ze spalania. Trzecią, wyraźnie wyodrębnioną, populacją są cząstki grube, przeważnie o średnicach większych od 1-2  $\mu\text{m}$ . Są to cząstki powstające głównie w wyniku erozji, ścierania różnego rodzaju materiałów (Chow i in., 1995). Wśród cząstek akumulacji i cząstek grubych znajdują się także różnego rodzaju sole, między innymi cząstki wtórnego aerozolu (głównie siarczany i azotany). W niektórych lokalizacjach, więcej niż połowę masy cząstek w stanie akumulacji stanowi wtórny aerozol organiczny i nieorganiczny, SOA i SIA (Rogula-Kozłowska, 2015a). Cząstki każdej z trzech wymienionych populacji są też nośnikami różnego rodzaju par i gazów (Seinfeld i Pandis, 2006; Ravindra i in., 2008).

Obecność każdej z trzech opisanych populacji cząstek w punkcie pomiarowym uwidacznia się jako maksimum funkcji gęstości rozkładu niektórych właściwości cząstek PM (najczęściej stężenia masowego lub liczbowego) względem wielkości tych cząstek w tym punkcie w zależności od aktywności źródeł, z których pochodzą. Rozkład stężenia masowego (rozkład masy) PM może mieć trzy maksima, odpowiadające trzem głównym populacjom cząstek, ale zwykle występują tylko dwa, masa cząstek w stanie nukleacji jest znacznie mniejsza niż masa cząstek dwóch pozostałych populacji (Rys. 5-8; Whitby, 1978; Whitby i McMurry, 1997).

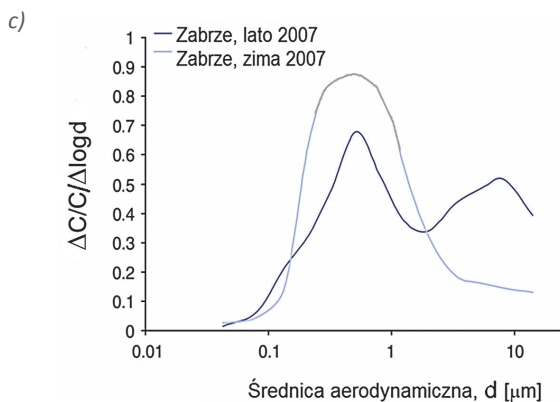
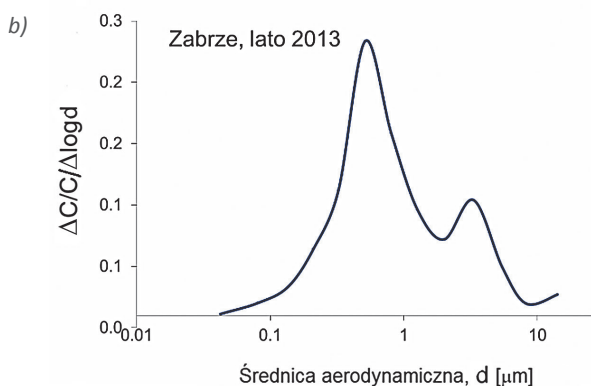
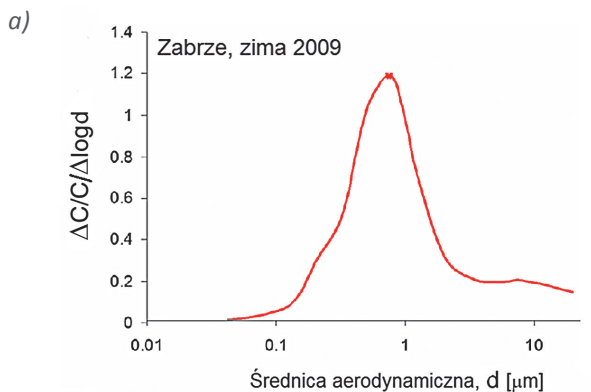
Bardzo często, zwłaszcza w okresach, kiedy różne źródła mają równorzędny lub zbliżony wpływ na ilość masy PM w powietrzu, rozkład masy PM względem średnicy PM może być wielomodalny.

PM pochodzący z jednego źródła emisji ma ustalony rozkład własności (np. stężenia) względem wielkości cząstek. Ponieważ w danym obszarze, w dłuższych okresach czasu (lato, zima, itd.), rodzaj, ilość i intensywność emisji różnych emitorów zazwyczaj nie zmienia się drastycznie, rozkład masy PM względem wielkości cząstek jest także ustalony, a tym samym charakterystyczny dla tego obszaru (Rys. 5-9).



( $\Delta C$  – masa PM w każdym zdefiniowanym przedziale wielkości cząstek PM;  $C$  – stężenie sumaryczne PM;  $\Delta \log d$  – logarytm długości przedziału średnic aerodynamicznych każdej zdefiniowanej frakcji PM)

Rysunek 5-8. Rozkład masy PM względem średnicy aerodynamicznej w różnych okresach pomiarowych w obszarze miejskim, w sezonie letnim (a) i zimowym (b). Ilustracje zaczerpnięto z pracy Klejnowskiego i in. (2012).



( $\Delta C$  – masa PM w każdym zdefiniowanym przedziale wielkości cząstek PM;  $C$  – stężenie sumaryczne PM;  $\Delta \log d$  – logarytm długości przedziału średnic aerodynamicznych każdej zdefiniowanej frakcji PM)

Rysunek 5-9. Rozkład masy PM względem średnicy aerodynamicznej w zimie 2009 (a), lecie 2013 (b) oraz w lecie i w zimie 2007 (c), w tym samym punkcie pomiarowym. Ilustrację zimy i lata 2007 oraz zimy 2009 zaczerpnięto odpowiednio z prac Klejnowskiego i in., 2012 i Roguli-Kozłowskiej i in. (2015); ilustrację dla lata 2013 wykonano na bazie danych zaczerpniętych z raportu Roguli-Kozłowskiej i in. (2014c).

W danym obszarze PM ma nie tylko ustalony rozkład właściwości (np. stężeń w powietrzu) względem wielkości cząstek ale również ustalony skład chemiczny.

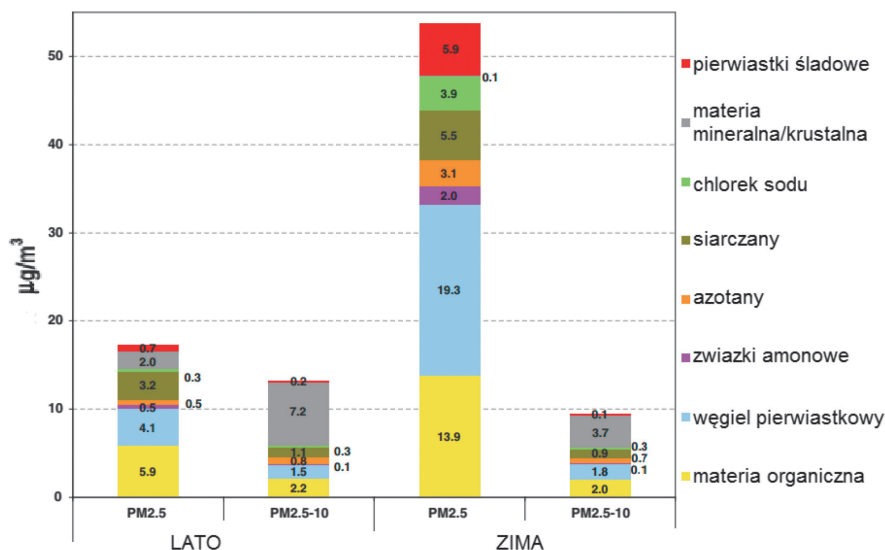
PM jest mieszaniną cząstek pochodzących bezpośrednio ze źródła, czyli cząstek pierwotnych, i cząstek wtórnych, powstałych w wyniku wszelkiego rodzaju procesów chemiczno-fizycznych, w których udział biorą zarówno gazy (jako prekursorzy) jak i same cząstki zawieszane (Seinfeld i Pandis, 2006). Generalnie można przyjąć, że PM jest mieszaniną węgla pierwiastkowego, związków organicznych (razem tworzą one tzw. materię węglową lub aerozol węglowy), związków amonowych, azotanów, siarczanów (są to główne składniki tzw. aerozolu wtórnego nieorganicznego), części mineralnych (elementów gleby, skorupy ziemskiej, itp.), pierwiastków śladowych i wody; w rejonach stref brzegowych w skład PM wchodzi też sól morską (Putaud i in., 2010).

Wzajemne proporcje składników PM i rozkład ich masy względem wielkości cząstek w różnych lokalizacjach są różne, zależne od źródeł PM aktywnych w tych lokalizacjach. W różnych obszarach, zwłaszcza miejskich, aktywność różnych źródeł emisji zmienia się w czasie zatem i skład chemiczny PM jest różny w różnych okresach badań (Tab. 5-1).

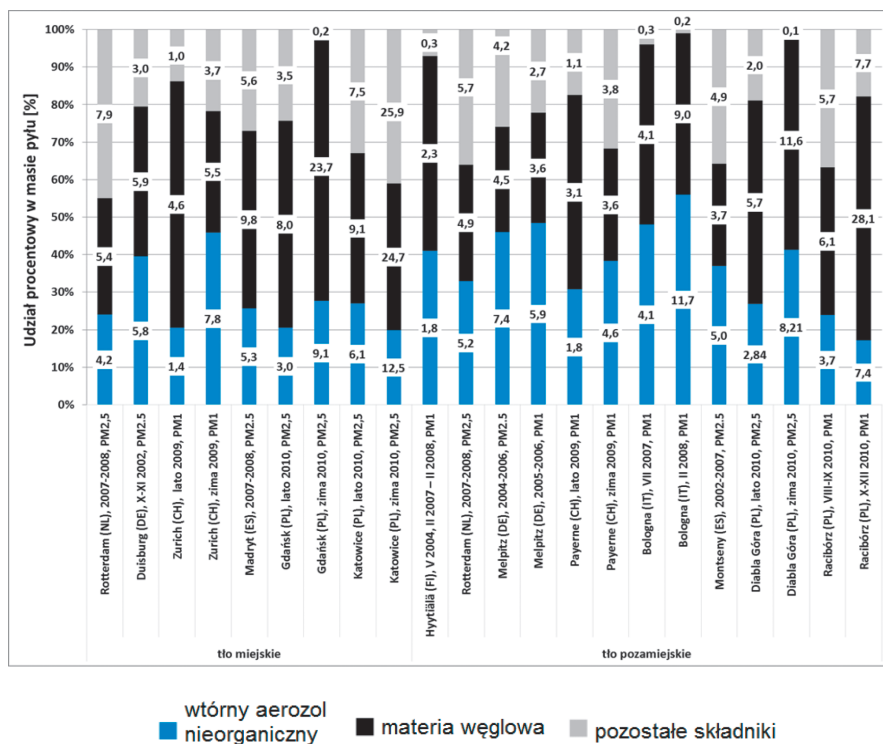
Tabela 5-1. Skład chemiczny PM<sub>2,5</sub> w kilku europejskich lokalizacjach miejskich. Opracowanie własne bazujące na zestawieniach danych w pracach Rogula-Kozłowska i in., 2014a i 2014b.

Miasto, okres uśredniania	materia węglowa (%)	wtórny aerozol nieorganiczny (%)	materia mineralna (%)	sól morską lub chlorek sodu (%)	pierwiastki śladowe (%)	reszta (%)
Duisburg, jesień	40	39,5	5,6	7,9	1,2	5,8
Praga, zima	59,7	34,6	2,5	1,1	0,47	1,63
Amsterdam, zima	28,4	39	2,6	10	0,32	19,68
Helsinki, wiosna	54,4	39,3	6,4	5,8	0,35	-
Ateny, lato	41,6	41,4	5,1	1,3	0,34	10,26
Barcelona, wiosna	28,6	38,7	4,4	6,0	0,57	21,73
Barcelona, rok	34	30	16	2	-	18
Zabrze, lato/zima	54,3/49,6	23,2/15,9	10,6/0,1	1,5/5,8	4,0/8,8	3,4/19,8
Racibórz, lato/zima	53,7/66,2	26,5/22,1	6,1/1,8	3,6/6,4	0,6/0,3	9,5/3,2

Skład chemiczny cząstek drobnych w atmosferze bardzo różni się od składu chemicznego cząstek grubych (Rys. 5-10). Cząstki drobne w powietrzu są fazą rozproszoną aerozolu atmosferycznego, który zazwyczaj ma odczyn kwaśny. Składają się one głównie ze związków tworzących wtórny aerozol nieorganiczny i materii węglowej (Rys. 5-11). Cząstki grube PM<sub>2,5-10</sub> to faza rozproszona aerozolu o odczynie zasadowym. Tworzą je w większości materiały mineralne/krystalne (takie jak krzem, żelazo, wapń, aluminium i ich tlenki), duże cząstki soli (m.in. pochodzenia morską) i szczątki roślinne zawarte w atmosferze (Hinds 1998; Seinfeld i Pandis, 2006). W obszarach miejskich połowa masy PM<sub>2,5-10</sub> zbudowana jest z materiału pochodzenia geologicznego (materii mineralnej/krystalnej), podczas gdy nie więcej niż 10% stężenia masowego PM<sub>2,5</sub> jest pochodzenia geologicznego (Rys. 5-10).



Rysunek 5-10. Stężenia składników PM<sub>2,5</sub> i PM<sub>2,5-10</sub> w obszarze miejskim. Ilustracja zaczerpnięta z pracy Roguli-Kozłowskiej i in. (2012).



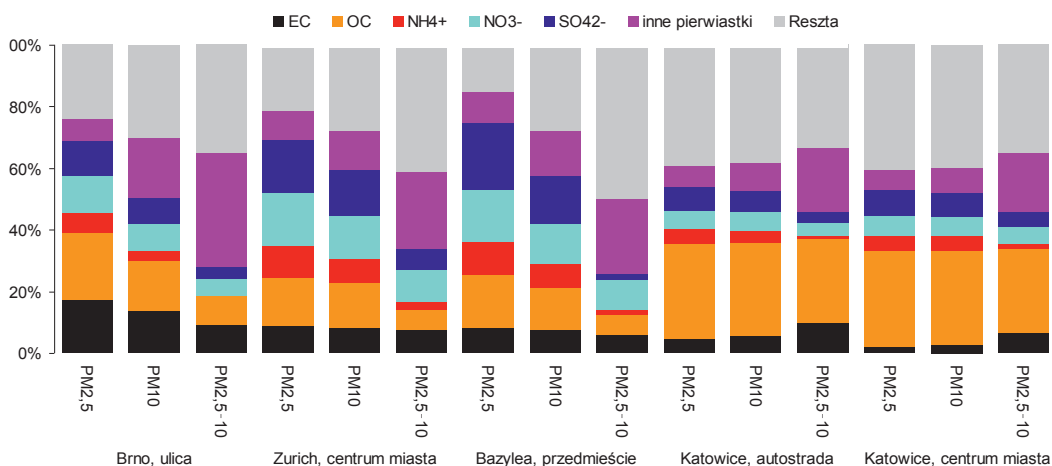
Rysunek 5-11. Skład drobnego pyłu (PM<sub>1</sub>, PM<sub>2,5</sub>) w różnych lokalizacjach w Europie. Ilustrację opracowała Barbara Błaszczak na podstawie danych zebranych w sprawozdaniu z realizacji pracy statutowej w IPIŚ PAN w 2014 r. (IPIŚ PAN, 2015).

Przyjmuje się, że z własności próbki PM zebranej na filtr w danym okresie i w danym miejscu można wnioskować o odpowiednich własnościach aerozolu atmosferycznego w tym okresie i w tym miejscu. Dotyczy to także składu chemicznego PM. Porównanie z wynikami innych metod (np. pomiary składu chemicznego aerozolu w czasie rzeczywistym) w zasadzie potwierdza słuszność tego założenia, artefakty występujące przy stosowaniu metod manualnych nie wpływają na wyniki pomiarów w sposób znaczący (Park i in., 2003; Hitzengerger i in., 2004; Hilka i in., 2014). Ponadto, metody manualne (filtracyjno-wagowe), jak na razie, są nie do zastąpienia, ponieważ jako jedyne dają możliwość badania wielu składników PM jednocześnie, bo w tej samej próbce PM.

Dostępne metody analityczne umożliwiają wyznaczenie grupy substancji chemicznych, których masa sumaryczna aproksymuje masę PM, wyznaczoną np. metodą wagową. Podstawowymi składnikami chemicznymi PM wyznaczanymi w celu rekonstrukcji masy PM są najczęściej:

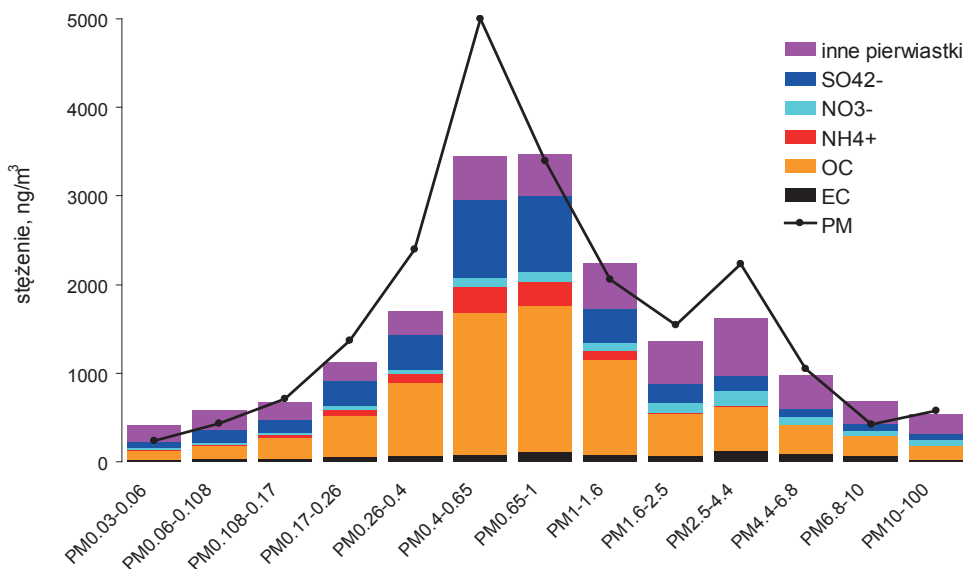
- dwie formy węgla: węgiel pierwiastkowy (EC) i węgiel organiczny (OC, węgiel pochodzący ze związków organicznych);
- jony główne pochodzące z rozpuszczalnych w wodzie związków, m.in.  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ ;
- pierwiastki, m.in. Al, Si, Mg, K, Ca, P, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Cd, Ba i Pb.

Rekonstrukcja masy PM w punkcie pomiarowym może być mniej lub bardziej dokładna; zazwyczaj masa wyznaczonych składników PM jest mniejsza od masy PM ponieważ PM zawiera zazwyczaj wiele substancji nieoznaczanych (Rys. 5-12). Czasem jednak, gdy masa oznaczanych substancji jest relatywnie duża, a metody ich oznaczania są niedokładne i przeszacowują masy niektórych z nich, uzyskuje się masę sumaryczną składników większą od masy PM (Rys. 5-13). Wynik rekonstrukcji masy PM, podobnie jak i skład chemiczny PM, jest różny dla różnych frakcji i różny dla różnych obszarów badań (Rys. 5-12 i 5-13).



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

Rysunek 5-12. Udział procentowy składników chemicznych i grup składników chemicznych (pierwiastki) w masie PM w różnych lokalizacjach, dla trzech frakcji PM. Opracowanie własne danych zaczerpniętych z publikacji Hüeglina i in. (2005) i Roguli-Kozłowskiej (2014).



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

Rysunek 5-13. Różnice w składzie chemicznym i rekonstrukcji masy różnych frakcji PM w obszarze miejskim (Zabrze). Ilustracja własna wykonana na bazie danych z raportu Roguli-Kozłowskiej i in. (2014c).

Choć nawet sumarycznie masa różnych pierwiastków śladowych może mieć niewielki udział w masie PM (Tab. 5-1), to ustalenie poziomów ich stężeń w powietrzu i w masie PM oraz poznanie relacji pomiędzy nimi (np. stosunku masowego, czy korelacji stężeń dobowych) stanowią niezbędne elementy charakterystyki chemicznej PM. Znajac je można nie tylko lepiej, niż bazując wyłącznie na stężeniach PM, ocenić wpływ PM na zdrowie człowieka i środowisko, ale również w mniej lub bardziej pewnym stopniu ocenić pochodzenie PM (Viana i in., 2008; Belis i in., 2013a; Calvo i in., 2013; Rogula-Kozłowska i in., 2013a; 2015).

Wymienione rosnąco pod względem masy molowej: wanad (V), chrom (Cr), mangan (Mn), żelazo (Fe), kobalt (Co), nikiel (Ni), miedź (Cu), cynk (Zn), arsen (As), kadm (Cd), bar (Ba) i ołów (Pb), to najczęściej występujące w emitowanym pyłe pierwiastki śladowe, stąd też ich zawartość w powietrzu jest badana najczęściej. Pierwiastki śladowe związane z drobnym pyłem w większości pochodzą ze spalania substancji zawierającej węgiel w silnikach samochodowych, elektrowniach, piecach hutniczych do wytapiania, spalarniach odpadów, paleniskach domowych (Chow, 1995; Kumar i in., 2013; Sanderson i in., 2014). Stężenia w powietrzu pierwiastków śladowych zawartych w PM<sub>2,5</sub> są uzależnione od emisji z wielu różnych źródeł, co powoduje że charakteryzują się czasowo-przestrzennym zróżnicowaniem (Tab. 5-2). Pierwiastki śladowe niesione z pyłem grubym pochodzą natomiast zarówno ze źródeł naturalnych (gleba, skorupa ziemiska, pustynie) jak też z erozji i ścierania różnych materiałów i budowli (nawierzchnie dróg, elementy karoserii i inne części samochodów takie jak okładziny hamulcowe, czy opony) i innych aktywności człowieka będących źródłem grubego pyłu, np. budów, remontów dróg, eksploatacji złóż i wyrobisk górniczych, itp. (Chow, 1995; Adachi i Tainosho, 2004; Seinfeld i Pandis, 2006; Thorpe i Harrison, 2008; Pant i Harrison, 2013). Stężenia w powietrzu pierwiastków śladowych związanych z pyłem (zarówno PM<sub>2,5-10</sub>, jak i PM<sub>2,5</sub>) są zróżnicowane przestrzennie, natomiast ich sezonowa zmienność w obszarach miejskich jest znacznie mniejsza dla pyłu grubego niż dla drobnego (Rogula-Kozłowska i in., 2012).



Tabela 5-2. Stężenia (ng/m<sup>3</sup>) najczęściej badanych pierwiastków związanych z drobnym pyłem PM<sub>2,5</sub> w powietrzu różnych europejskich miast.

Źródło	Miasto	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Cd	Ba	Pb
1	Navarra	-	*2,39	2,57	-	0,99	1,31	11,98	17,98	0,16	0,05	12,08	2,29
2	Barcelona	12,7	3,4	38	400	0,2	7,1	45,9	61	2	0,4	5,2	10,2
3	Huelva	3,4	1,6	4	200	0,2	2,3	31,2	37,3	5,1	0,6	19,7	10,8
4	Tito Scalo	-	47	9	195	3	16	8	420	-	2	-	34
5	Debrecen zima	-	-	7,9	353,8	-	-	15,5	38,4	-	-	-	30,2
	Debrecen lato	-	-	2,1	111,6	-	-	8	5,3	-	-	-	2,4
6	Londyn	1,49	-	0,352	5,04	-	0,803	1,56	7,73	0,524	0,061	-	2,44
7	Zonguldak	-	3,8	8	130	-	3	61	58	-	-	-	11,9
8	Los Barrios	-	6	-	-	0,3	8,5	-	44,7	-	-	-	-
9	Genoa	10	9	12	740	-	7	33	43	-	-	57	8
10	Zabrze zima	-	1,32	21,6	180,0	-	0,36	8,88	184,49	9,59	1,14	-	49,71
	Zabrze lato	-	0,32	16,71	150,0	-	0,21	8,14	65,99	0,00	1,23	-	23,74
11	Wrocław zima	-	4,3	23	215	-	4	40	227	4,9	-	-	81
	Wrocław lato	-	1,6	9	78	-	0,7	20	43	1,2	-	-	27
12	Katowice	0,5	1,8	8,8	157	0,4	0,4	8,2	90,3	2,1	2,3	4,2	35,1

\*Stężenia podano dla różnych okresów uśredniania, które opisane są w źródłowych publikacjach; jeżeli nie wskazano inaczej to są to stężenia uśrednione dla całego roku.

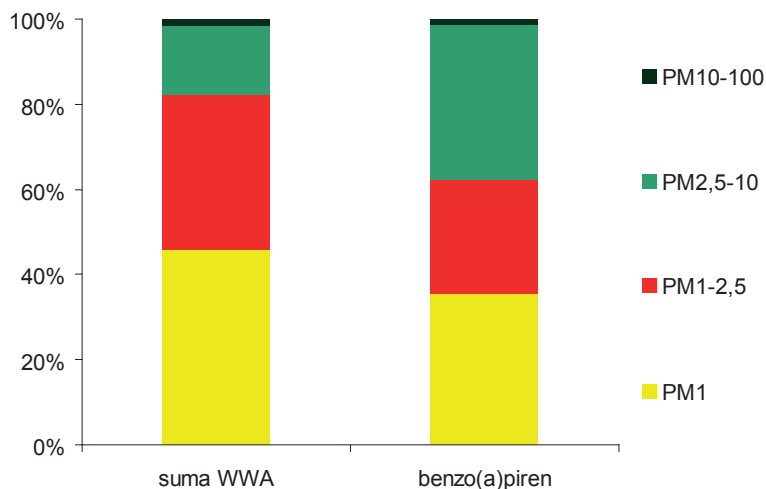
- (Aldabe i in., 2011)
- (Minguillón i in., 2012)
- (Fernández-Camacho i in., 2012)
- (Lettino i in., 2012)
- (Szoboszlai i in., 2012)
- (Sánchez-Jiménez i in., 2012)
- (Tecer i in., 2012)
- (Chen i in., 2013)
- (Cuccia i in., 2013)
- (Rogula-Kozłowska i in., 2012)
- (Zwoździak i in., 2013)
- (Rogula-Kozłowska i in., 2013)

Skład chemiczny PM determinuje takie właściwości fizyczne PM jak pole powierzchni, gęstość, a także własności optyczne i higroskopijność (Chow, 1995; Lai i in., 2009). Właściwości te odpowiadają za oddziaływanie aerozolu atmosferycznego na bilans promieniowania ziemskiego, opady atmosferyczne, procesy chmurowe, heterogeniczne reakcje chemiczne, a także zdrowie człowieka (Seinfeld i Pandis, 1998; Pöschl, 2005; Paasonen i in., 2013; Atkinson i in., 2015). Za oddziaływanie aerozolu atmosferycznego na zdrowie człowieka odpowiada jeszcze jedna, bezpośrednio związana ze składem chemicznym własność PM jaką jest zdolność i skuteczność zatrzymywania na powierzchni swoich cząstek różnych toksycznych par i gazów. Najintensywniej badaną i dość dobrze rozpoznaną grupą zanieczyszczeń, które związane są przede wszystkim na powierzchni cząstek PM w powietrzu jest grupa wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA). Stanowią one bardzo niewielki ułamek masy materii organicznej w PM jednak ze względu na zaklasyfikowanie B(a)P jako związku rakotwórczego dla ludzi (grupa 1 wg IARC), a 19 innych WWA jako związków o prawdopodobnym lub przypuszczalnym takim oddziaływaniu (grupy 2A i 2B wg IARC), rozpoznanie stężeń WWA w powietrzu i rozkładu ich masy pomiędzy frakcje PM jest istotnym elementem chemicznej charakterystyki pyłu zawieszonego (Ravindra i in. 2008).

W obszarze miejskim, w określonych warunkach atmosferycznych więcej niż 40% i 80% całkowitej, summarycznej masy 16 WWA<sup>4</sup> związanych z PM w powietrzu, stanowią WWA związane odpowiednio z cząstkami submikronowymi PM<sub>1</sub> i drobnymi PM<sub>2,5</sub> (Rys. 5-14). Rozkład masy najpopularniejszego przedstawiciela gru-

<sup>4</sup> Naftalen, Acenaftylen, Acenaften, Fluoren, Fenantren, Antracen, Fluoranten, Piren, Benzo(a)antracen, Chryzen, Benzo(b)fluoranten, Benzo(k)fluoranten, Benzo(a)piren, Dibenzo(a,h)antracen, Benzo(g,h,i)perylene, Indeno(1,2,3-c,d)piren.

py WWA – benzo(a)pirenu, uważanego za indikator zanieczyszczenia powietrza całą grupą WWA, jest nieco inny; ponad 60% jego całkowitej masy w powietrzu związane jest z PM<sub>2,5</sub> (Rys. 5-14).



Rysunek 5-14. Rozkład łącznej masy 16 WWA i benzo(a)pirenu związanych z PM w powietrzu pomiędzy frakcje PM w obszarze miejskim (Katowice). Opracowanie własne wyników z pracy Roguli-Kozłowskiej i in. (2015a).

Stężenia WWA związanych z PM w powietrzu podlegają bardzo wyraźnym wahaniom przestrzennym i sezonowym; zmiany te rzadko są proporcjonalne do zmian stężenia PM w powietrzu. Wpływają bowiem na nie nie tylko różnice w emisjach WWA w różnych obszarach i sezonach, ale też warunki meteorologiczne oraz skład frakcyjny i skład chemiczny PM różnych frakcji, np. zawartość węgla pierwiastkowego, soli i materii mineralnej (Rogula-Kozłowska, 2015b).

## 6. ODDZIAŁYWANIE PYŁU ZAWIESZONEGO NA ŚRODOWISKO

### 6.1. WPŁYW NA ZDROWIE LUDZI

*mgr inż. Krzysztof Skotak*

Zdrowie człowieka i jakość jego życia (ang. *well-being*) są ściśle powiązane ze stanem środowiska. Z jednej strony dobra jakość środowiska ma znaczący wpływ zarówno na kondycję fizyczną i psychiczną człowieka oraz na stan dobrobytu społecznego, zaś z drugiej jego degradacja i zanieczyszczenie może mieć istotny negatywny wpływ na zdrowie. W dziedzinie środowiskowych zagrożeń zdrowotnych, pomimo wielu działań prowadzonych w Europie w ostatnich dziesięcioleciach, zanieczyszczenie powietrza odgrywa znaczącą rolę. Pomimo pewnej poprawy jakości powietrza w ostatnich latach, zanieczyszczenie powietrza powoduje wciąż poważne skutki dla zdrowia, szczególnie widoczne w obszarach miejskich. Pomimo, iż w Unii Europejskiej (UE) wprowadzono szereg uregulowań prawnych mających na celu poprawę jakości powietrza, m.in. decyzję Parlamentu Europejskiego i Rady 1386/2013/UE w sprawie ogólnego unijnego programu działań w zakresie środowiska do 2020 r. (Decyzja 1386/2013/UE), prognozy dotyczące czynników ryzyka związanych z zanieczyszczeniem powietrza atmosferycznego dla zdrowia w najbliższych dziesięcioleciach są niepewne (EEA, 2015). Powodów takiego stanu rzeczy jest wiele, w tym przede wszystkim złożoność powiązań pomiędzy emisją zanieczyszczeń do atmosfery i wysokością obserwowanych stężeń w powietrzu. Dotyczy to zwłaszcza pyłu zawieszonego (EEA/JRC, 2013). Szacuje się, że zanieczyszczenie powietrza pyłem zawieszonym PM<sub>2,5</sub> odpowiada za blisko 0,5 mln przedwczesnych zgonów na Starym Kontynencie (ponad 400 tys. w 28 krajach UE), w tym za blisko 80% zgonów spowodowanych chorobami układu oddechowego i rakiem płuc (EEA, 2014). Badania Światowej Organizacji Zdrowia pokazują, że w Europie około 3% zgonów z powodu chorób układu krążenia i 5% zgonów związanych z rakiem płuc można przypisać narażeniu na pył zawieszony (Cohen i in., 2004). Najnowsze wyniki badań wskazują, że ciężar obciążenia chorobami związany z zanieczyszczeniem powietrza, w szczególności pyłem drobnym, może być nawet wyższy, klasyfikując pył PM<sub>2,5</sub> w gronie dziesięciu najbardziej istotnych z punktu widzenia zdrowia publicznego czynników ryzyka na świecie. Według tych badań oszacowano, że pył PM<sub>2,5</sub> odpowiada za około 3,1% straconych lata życia w skali globu (Lim i in., 2012). Już wiadomo, że przewidywany stopień poprawy jakości powietrza w Europie (gdzie celem jest doprowadzenie jakości powietrza do stanu nie szkodzącego zdrowiu do roku 2050) w powiązaniu z wpływem innych czynników, w tym zmianami klimatycznymi (patrz rozdział 6.2) nie wystarczy, aby zapobiec istniejącemu już zagrożeniu dla zdrowia i środowiska (EEA, 2015).

Badania statystyczne potwierdzają, że mieszkańcy Europy żyją coraz dłużej (średnia długość życia w UE przekroczyła 80 lat), ale oczekiwana długość życia bez niepełnosprawności, mierzona, jako lata zdrowego życia od chwili urodzenia, nie przekracza 62 lat. Bardzo szybko rośnie udział osób starszych w populacji generalnej, co nie pozostaje bez znaczenia w ocenie ryzyka związanego z jakością powietrza (jedną z grup najbardziej wrażliwych na zanieczyszczenie powietrza atmosferycznego są właśnie osoby starsze). Głównymi chorobami mającymi istotny wpływ na stan zdrowia i jakość życia mieszkańców Europy są choroby układu krążenia i układu oddechowego, rak, cukrzyca, otyłość i zaburzenia psychiczne (IHME, 2013). Podobnie jest w Polsce (PZH, 2012). Wiele z tych chorób jest ściśle związana z nieodpowiednią jakością powietrza atmosferycznego, zarówno w wyniku bezpośredniego narażenia przez drogi oddechowe, jak i pośrednio w wyniku narażenia na pył zawieszony i jego składniki osadzające się na roślinach oraz w glebie i akumulujące się w łańcuchu żywnościowym (WHO, 2006a).

Jest wiele źródeł zanieczyszczenia powietrza pyłem, mogących powodować problemy zdrowotne ludzi (patrz rozdział 3.1 i 3.3). Należą do nich przede wszystkim procesy spalania paliw kopalnych i biomasy

w celach grzewczych w gospodarstwach domowych, transport, energetyka zawodowa, przemysł i rolnictwo. Pamiętać należy również o źródłach naturalnych (m.in. emisjach zanieczyszczeń z wulkanów czy pożarów), aerozolu biologicznych (patrz rozdział 3.6) i o przemianach chemicznych zachodzących w atmosferze (patrz rozdział 3.5). Poprawna ocena źródeł emisji w ujęciu potencjalnego wpływu na zdrowie jest bardzo istotnym elementem w przypadku podejmowania określonych działań mających na celu ograniczenie poziomu ryzyka dla zdrowia (ochrony zdrowia publicznego). Przykładem takich analiz są podejmowane działania na obszarach zabudowanych (miejskich i podmiejskich), które z jednej strony mogą w znikomym stopniu przekładać się na redukcję poziomów na obszarach wiejskich (głównie ze względu na inny charakter pierwotnych źródeł emisji pyłu i jego resuspensji), zaś z drugiej (ze względu na procesy transportu zanieczyszczeń), muszą uwzględniać wysokość stężeń na obszarach wiejskich (EEA, 2014). Pomimo znacznej ilości badań naukowych ukierunkowanych na identyfikację źródeł emisji w ujęciu ich wpływu na zdrowie, obecnie nie ma wystarczających dowodów, by jednoznacznie przypisać określone skutki zdrowotne konkretnym źródłom (szczególnie w obszarach, gdzie istnieje kilka różnych źródeł emisji), pomimo iż, badania ukierunkowane na zdrowotną ocenę wpływu pyłu pochodzącego z tzw. niskiej emisji i komunikacji są dość dobrze udokumentowane. Wynika to głównie z braku jednolitych i specyficznych oraz unikatowych markerów, charakterystycznych dla danego typu źródeł oraz samego charakteru pyłu zawieszonego (WHO, 2007b; Stanek i in., 2011). Wyniki badań o charakterze epidemiologicznym pokazują, że w przypadku źródeł komunikacyjnych (szczególnie silników Diesla), bardzo dobrym markerem i dobrze skorelowanym ze skutkami zdrowotnymi są związki węgla (*black carbon*). Marker ten jednak nie uwzględnia pyłu drogowego, który pochodzi ze zużycia powierzchni dróg, hamulców, sprzęgieł i opon. Dobrymi markerami wpływu na zdrowie emisji z palenisk indywidualnych (głównie spalanie biomasy i węgla) są pył zawieszony i siarczany, dla energetyki – pył zawieszony (bez względu na rodzaj spalanej paliwa), nikiel dla przemysłu, siarczany i azotany dla pyłu wtórnego oraz cząstki grube (co najmniej o średnicy aerodynamicznej 2,5 µm) dla przenoszenia transgranicznego pyłu pustynnego (WHO, 2006a; 2013a). Dlatego szkodliwy wpływ pyłu zawieszonego na zdrowie wiązany jest nie tylko z wielkością cząstek, ale również z jego składem, toksycznym dla pojedynczych komórek organizmów żywych, w tym ze związkami węgla, metalami ciężkimi i związkami organicznymi (WHO, 2013c).

Wpływ pyłu zawieszonego w powietrzu na zdrowie był i nadal jest przedmiotem intensywnych badań naukowców z całego świata. Większość ich prac skupia się na znalezieniu związków pomiędzy wysokością stężenia pyłu zawieszonego w powietrzu, a występowaniem skutków zdrowotnych w zakresie chorób układu oddechowego i krążenia oraz zawałów serca. Badania te prowadzone są w ujęciu oceny krótko- i długookresowego narażenia (WHO, 2006a; 2006b; 2007; Janssen i in., 2012; Mustafić i in., 2012). **Krótkookresowe narażenie** (ekspozycja na wysokie stężenia w okresie od kilku godzin do kilku dni) powoduje najczęściej gwałtowną i ostrą reakcję organizmu najbardziej wrażliwych grup społeczeństwa, zaś **długookresowe** (narażenie na relatywnie niewielkie poziomy zanieczyszczeń w okresie wielu lat) wiąże się najczęściej z występowaniem skutków chorób przewlekłych (EEA, 2014). Niedawno Międzynarodowa Agencja Badań nad Rakiem IARC (ang. *International Agency for Research on Cancer*) uznała, że istnieją wystarczające i niezbitne dowody na to, iż narażenie ludzi na zanieczyszczenia powietrza ogółem oraz oddzielnie na pył zawieszony, powoduje raka płuc, tym samym zaliczając pył zawieszony do grupy 1 (IARC, 2013; Loomis i in., 2013). Do tej samej grupy (czynniki o potwierdzonym działaniu rakotwórczym dla ludzi), IARC zaliczyła także niektóre zanieczyszczenia zawarte w pyłe zawieszonym, a mianowicie: B(a)P i 4 metale ciężkie (As, Cd, Cr<sup>6+</sup> i Ni). Równocześnie do grup 2A i 2B (czynniki o prawdopodobnym (2A) i przypuszczalnym (2B) działaniu rakotwórczym dla ludzi) IARC zaliczyła 19 innych WWA (<http://monographs.iarc.fr>). Istnieje coraz więcej dowodów naukowych potwierdzających inne skutki zdrowotne, powodowane przez pył zawieszony, niż choroby układu krążenia i oddechowego oraz rak. Są to skutki wiązane ze spowolnieniem rozwoju płodu i ryzykiem przedwczesnego porodu oraz wielu konsekwencji zdrowotnych w dorosłym życiu (m.in. chorób układu nerwowego, alergii, astmy oraz cukrzycy) u dzieci narażonych na pył zawieszony i jego toksyczny skład w okresie prenatalnym oraz w okresie okołoporodowym (WHO, 2006a; WHO, 2013a, 2013c, EEA/JRC, 2013; EEA, 2014).

Z punktu widzenia zdrowia publicznego, wzrost poziomu zanieczyszczenia powietrza pyłem zawieszonym powoduje wymierne skutki w danej populacji (ATS, 2000). Potwierdzają to wyniki badań epidemiologicznych

wskazując jednoznacznie, iż w przypadku pyłu zawieszonego nie ma bezpiecznego dla zdrowia progu, poniżej którego nie obserwuje się negatywnych skutków zdrowotnych (WHO, 2006a; 2013a; 2013b; 2013c). Już przy niewielkim wzroście zawartości pyłu w powietrzu, zauważalny jest wzrost liczby osób z lekkimi objawami chorób (głównie układu krążenia i oddechowego oraz astmy), wzrost konsumpcji leków i wizyt u lekarzy lub lekarskich wizyt domowych oraz wyraźny wzrost dni absencji szkolnej i w pracy (dni ograniczonej działalności). Przy wyższych niż przeciętnie obserwowane poziomach zanieczyszczenia w powietrzu, odnotowuje się wzrost liczby wizyt ambulatoryjnych oraz hospitalizacji, a w przypadku ostrych reakcji organizmu nawet zgonów (WHO, 2006a; 2013a; Colais i in., 2012) – rysunek 6.1-1.



Rysunek 6.1-1. Piramida skutków zdrowotnych związanych ze wzrostem narażenia na zanieczyszczenie powietrza. Źródło: ATS, 2000.

Potwierdzają to liczne publikacje wyników badań epidemiologicznych ukierunkowane na ocenę liczby przedwczesnych zgonów i przypadków hospitalizacji, szczególnie w zakresie skutków zdrowotnych związanych z układem oddechowym i krążenia powodowanych narażeniem na bardzo wysokie stężenia pyłu PM<sub>2,5</sub>. Do najważniejszych wyników badań, ze względu na liczbę badanych osób oraz długoletni okres obserwacji, należą badania kohortowe prowadzone przez Amerykańskie Stowarzyszenie do Walki z Rakim, badania kanadyjskie oraz kilka projektów realizowanych w Azji i w Europie (w tym we Francji, Holandii, Niemczech, Danii, Włoszech i Norwegii) oraz Stanach Zjednoczonych (Kalifornia oraz badania prowadzone przez Amerykańską Agencję Środowiska US EPA (WHO, 2013a). Co ważne, pomimo odmiennych uwarunkowań środowiskowych, ekonomicznych i społecznych oraz zdrowotnych, uzyskane wyniki badań epidemiologicznych i toksykologicznych w Europie bardzo często są niemal identyczne z wynikami uzyskiwanymi w USA i Kanadzie, szczególnie w zakresie oceny poziomu ryzyka, identyfikacji źródeł oraz identyfikacji nowych biomarkerów. Badaniami kohortowymi objęto zarówno osoby starsze jak i dzieci oraz niemowlęta (WHO, 2013a). Wiele wyników badań epidemiologicznych i toksykologicznych opublikowanych w ostatniej dekadzie poświęconych było określeniu wpływu na zdrowie poszczególnych frakcji pyłu, potwierdzając w ten sposób istotną rolę składu chemicznego pyłu (w tym cząstek pierwotnych i wtórnych) oraz właściwości fizycznych (wielkości i liczby cząstek oraz ich powierzchni czynnej). Ostatnie badania wskazują na istotną rolę ultra drobnej frakcji pyłu i związków węgla w ocenie zdrowotnej (Janssen i in., 2012).

W ostatnich latach w ocenach wpływu pyłu zawieszonego na zdrowie różnicuje się pył w ujęciu wielkości jego cząstek – głównie pył PM<sub>10</sub> oraz PM<sub>2,5</sub> i coraz częściej ze względu na stosunkowo duży stosunek powierzchni do objętości - również PM<sub>1</sub> (patrz rozdział 2 i 5). Cząstki pyłu PM<sub>2,5</sub> podrażniają drogi oddechowe i przenikają do płuc, powodując zarówno interakcje fizyczne jak i chemiczne z tkankami płuc, wywołując podrażnienie lub uszkodzenia. Mniejsze cząstki (PM<sub>1</sub>) potrafią wnikać do pęcherzyków płucnych, skąd mogą dostać się do krwiobiegu (EEA/JRC, 2013; WHO, 2013c).

W celu ochrony zdrowia, ustalono wartości normatywne stężeń zanieczyszczeń powietrza (patrz rozdział 7). Populacyjna ocena narażenia na pył PM<sub>10</sub> i PM<sub>2,5</sub> w Europie odniesiona do normatywnych stężeń zanieczyszczeń wskazuje na znaczny poziom ryzyka zdrowotnego. Co trzeci mieszkaniec miast w krajach UE stale narażony jest na poziomy pyłu PM<sub>10</sub> przewyższające krótkookresowy (dobowy) poziom dopuszczalny, a sytuacja ta nie zmienia się od wielu lat. W przypadku długookresowego narażenia na pył PM<sub>2,5</sub>, co 7 mieszkaniec Europy wdycha powietrze nie spełniające kryteriów ustanowionych Dyrektywą CAFE (Dyrektywa 2008/80/WE; EEA, 2014). Szacuje się, że co najmniej w ośmiu państwach członkowskich UE, nie jest dotrzymany warunek ustanowiony dla krajowego celu redukcji narażenia (szczegóły dot. kryteriów i zasad obliczania wskaźnika średniego narażenia AEI znajdują się w rozdziale 11.1.5). Zdaniem WHO dotrzymanie obowiązujących w Europie norm nie gwarantuje w wystarczający sposób ochrony zdrowia ludzi. Ocena populacyjna na obszarach miejskich z uwzględnieniem zalecanych przez WHO poziomów dla Europy (WHO, 2006a) pokazuje, że odsetek ludności Europy narażonej na krótkookresowe stężenia pyłu PM<sub>10</sub> powyżej zalecanych poziomów wynosi ponad 60% (nierzadko powyżej 80% w zależności od miejsca), zaś w przypadku długookresowego narażenia na pył PM<sub>2,5</sub> – powyżej 90% – patrz rozdział 11.5 (WHO, 2013a; EEA, 2014).

Mechanizmy wpływu zanieczyszczenia powietrza na zdrowie człowieka nie są jeszcze w pełni poznane. Badania pokazują, że zanieczyszczenie powietrza w dłuższym okresie narażenia ma istotny wpływ na stopniowe osłabienie układu odpornościowego organizmu, a jego wpływ jest zdecydowanie bardziej widoczny u osób wrażliwych, np. leczących się na choroby przewlekłe (np. przewlekłą obturacyjną chorobę płuc – POChP), czy ze zdiagnozowanymi chorobami w bardzo zaawansowanym stadium (np. ostrym zapaleniem płuc). Wyniki te uzasadniają przyjętą teorię mechanizmu reakcji organizmu człowieka na wiele bodźców jednocześnie, gdy zanieczyszczenie powietrza staje się dodatkowym czynnikiem oddziaływującym negatywnie (nawet przy niewielkiej dawce), powodując łącznie z pozostałymi czynnikami gwałtowną reakcję danego układu organizmu i w konsekwencji konieczność hospitalizacji lub w drastycznym przypadku nawet śmierć (pomimo, iż wiele osób w danej populacji takich objawów może nie doświadczać). Stąd wielokrotnie bardzo trudno jest wyraźnie wskazać na zanieczyszczenie powietrza pyłem zawieszonym, jako przyczynę zgonu, pomimo, iż w praktyce może ono mieć decydujący wpływ na negatywną reakcję narządów człowieka prowadzącą do śmierci. Teorię tę potwierdzają wyniki badań zebrane w monografiach WHO i EEA (WHO, 2006a; 2013a; EEA/JRC, 2013). Poza osobami starszymi i chorymi, również dzieci i niemowlęta są szczególnie narażone na zanieczyszczenie powietrza pyłem zawieszonym, ponieważ ich układ odpornościowy, oddechowy i ośrodkowy układ nerwowy nie są jeszcze w pełni rozwinięte. W stosunku do dorosłych, dzieci często spędzają więcej czasu na zewnątrz pomieszczeń, a ze względu na mniejszą pojemność płuc również częściej oddychają, przez co wdychają – znacznie większą niż dorośli – ilość powietrza w stosunku do masy ich ciała (WHO, 2005).

Zdrowotne skutki związane z zanieczyszczeniem powietrza mogą być wyrażane ilościowo i jakościowo. Do najczęściej stosowanych miar obciążeń zdrowotno-środowiskowych należy liczba przedwczesnych zgonów ogółem (podawanych bez rozróżnienia konkretnej przyczyny), rozumianych jako przypadki, które by nie wystąpiły, gdyby jakość powietrza była lepsza, lub przedwczesne zgony w wyniku określonych chorób (najczęściej układu krążenia i oddechowego). Poza przedwczesnymi zgonami bardzo często za miarę skutków zdrowotnych uznaje się przypadki hospitalizacji (zachorowania wymagające pobytu w szpitalu ze względu na znaczne pogorszenie stanu zdrowia pacjentów obserwowane często podczas występowania sytuacji smogowych). Oba te wskaźniki, w celu zapewnienia porównywalności pomiędzy różnymi obszarami i populacjami, często przedstawia się jako wskaźniki względne przeliczone na 100 tys. mieszkańców lub jako udział zgonów w ogólnej liczbie ludności (lub zgonów ogółem). Wskaźniki umieralności wskazują na skrócenie długości życia, zaś zachorowalności na czas życia z dolegliwością lub niepełnosprawnością. Miarą łączącą oba te skutki jest opracowany w latach 90. tych XX w. przez Christophera Murray'a oraz Alana Lopeza i cały czas powszechnie stosowany przez WHO **wskaźnik DALY** (ang. *Disability Adjusted Life Years*) – lata życia skorygowane niesprawnością. DALY w praktyce jest sumą lat życia straconych w wyniku przedwczesnego zgonu YLL (ang. *Years of Life Lost*) oraz lat życia przeżytych w niesprawności YLD (ang. *Years Lost due to Disability*). Jeden DALY oznacza utratę jednego roku życia w zdrowiu (Wysocki i in., 2005). Obecnie, głównie w celu oszacowania ekonomicznych skutków zdrowotnych, często stosowanym wskaźnikiem jest liczba dni ograniczonej

aktywności **RADs** (ang. *Restricted Activity Days*). Wskaźnik ten określa liczbę dni spędzonych w łóżku, dni niezdolności do pracy i dni, w których ze względu na chorobę, działalność człowieka jest częściowo ograniczona (Ostro, 1987). Ze względu na brak powszechnego udostępniania danych zdrowotnych (w tym w ujęciu zmienności obszarowej, czy czasowej), w szczególności w zakresie hospitalizacji, kwantyfikacja skutków zdrowotnych jest często trudna do przeprowadzenia. Miarę tę stosuje się również rzadko, głównie ze względu na znacznie niższe szacowane koszty ekonomiczne, niż w przypadku zgonów, gdzie równocześnie sprawozdawczość medyczna jest znacznie lepszej jakości. Oba te wskaźniki są niezmiernie istotne i przydatne w ocenach skuteczności prowadzonych działań na szczeblu lokalnym i krajowym związanych z ochroną powietrza atmosferycznego. Podczas gdy te wskaźniki mają swoją istotną wymowę dla społeczeństwa w ujęciu ochrony zdrowia publicznego, liczba dni ograniczonej aktywności doskonale odzwierciedla ekonomiczny wpływ zanieczyszczenia powietrza zarówno na rozwój gałęzi gospodarki, jak i na aktywność „siły roboczej” oraz na możliwość generowania przychodu (WHO, 2013a).

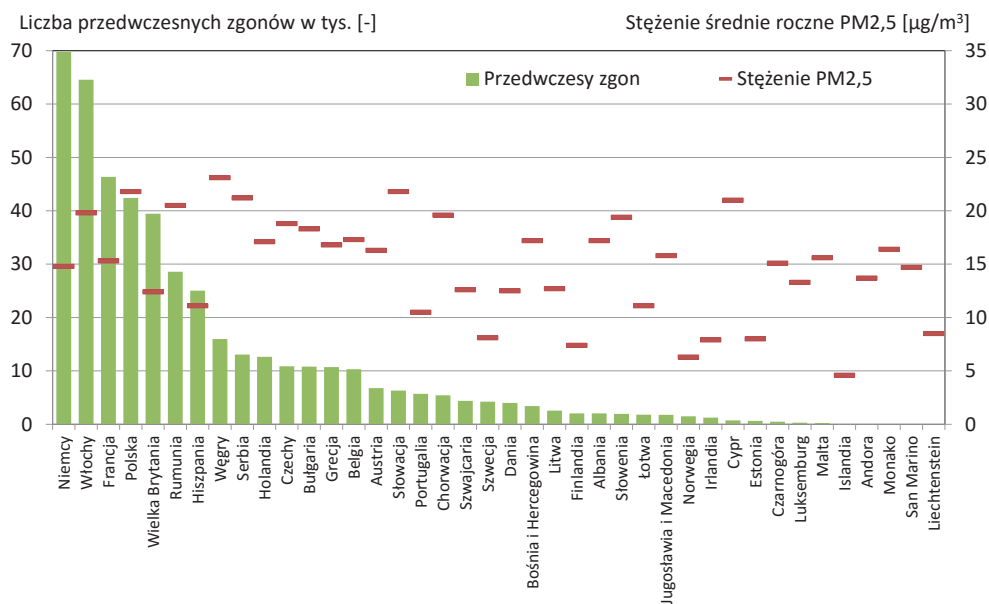
By umożliwić przedstawienie w sposób ilościowy i/lub jakościowy wpływu zanieczyszczenia powietrza pyłem zawieszonym na zdrowie w danej populacji, na podstawie badań naukowych określono dla krótko i długookresowego narażenia metodykę szacowania skutków wynikających ze wzrostu stężenia pyłu w powietrzu w ujęciu najbardziej prawdopodobnej liczby zachorowań i zgonów. Celem ilościowej oceny wpływu pyłu zawieszonego na zdrowie ludzi jest zapewnienie decydom informacji dotyczącej efektów podejmowanych przez nich działań w zakresie szeroko rozumianej ochrony powietrza atmosferycznego, w tym wdrażanych programów naprawczych, czy długoterminowych strategii i polityk oraz redukcji emisji, w tym liczenia kosztów (Ostro, 2004, Amann, 2013, EEA, 2014). Analizy takie zazwyczaj obejmują obszar kraju, regionu lub miasta.

Metodyka oceny ilościowej szacowania skutków zdrowotnych obejmuje cztery główne elementy: (1) ocenę poziomu narażenia, (2) ocenę narażonej populacji, (3) ocenę stanu zdrowia danej populacji oraz (4) ocenę korelacji pomiędzy narażeniem a efektem zdrowotnym (WHO, 2006). Podstawą oceny poziomu narażenia jest poprawne określenie wysokości stężeń pyłu zawieszonego w powietrzu wraz z jego zmiennością przestrzenną. W wielu przypadkach podstawą takich ocen są wyniki pomiarów pochodzących ze stacjonarnych i mobilnych stacji monitoringu, ale ze względu na relatywnie niewielką ich liczbę oraz problemy z określeniem reprezentatywności przestrzennej i ludnościowej, odniesienie stężeń do określonej grupy badanych osób obciążone może być znacznym poziomem niepewności. Dlatego też, wiele ocen wykonywanych jest z wykorzystaniem modelowania numerycznego oraz innych elementów analizy jak interpretacja zdjęć satelitarnych i lotniczych (Evans, 2013). Kolejnym elementem jest odpowiednie określenie liczby ludności narażonej na dany poziom zanieczyszczenia. W tym przypadku bardzo ważnym jest określenie nie tylko liczby osób, ale również struktury populacji z uwzględnieniem płci i grup wiekowych. Ma to istotne znaczenie, gdyż poziom ryzyka np. dla dzieci, osób starszych czy cierpiących na różne schorzenia i dolegliwości (często przewlekłe) w stosunku do osób w sile wieku jest różny. Najczęściej wykorzystywanymi danymi są dane demograficzne pochodzące ze spisów powszechnych i statystyki publicznej. Podobnie jak w przypadku poziomów zanieczyszczenia powietrza, również i tu istotne znaczenie ma precyzyjne określenie rozkładu przestrzennego gęstości zaludnienia, gdyż każde uogólnienie, szczególnie w ujęciu regionalnym, czy krajowym może być obciążone znaczną niepewnością. Trzecim elementem w systemie oceny skutków zdrowotnych jest określenie wskaźników zdrowotnych, np. współczynnika umieralności, czy hospitalizacji, z uwzględnieniem przyczyn zachorowania lub zgonu. Ze względu na to, iż wyniki badań epidemiologicznych zazwyczaj odnoszą się do poziomów względnego ryzyka (tj. szacowania odsetka zmian zdrowotnych przy zmianie poziomu zanieczyszczenia), najczęściej wykorzystuje się w tym elemencie tzw. bazowe wskaźniki ryzyka, takie jak np. wskaźnik liczby zgonów w populacji generalnej. Niepewność w tym przypadku związana jest nie tylko z trudnością oszacowania zmienności przestrzennej wskaźników zdrowotnych i odmienną charakterystyką zależną m.in. od indywidualnego narażenia, stylu życia, aktywności fizycznej czy diety, ale również z problemami sprawozdawczymi statystyk medycznych (w tym błędów w klasyfikacji chorób i ich przypisaniu do określonej przyczyny) oraz, ze względu na częsty brak danych lub stosowanie wskaźników pochodzących z innego obszaru (kraj, regionu czy miasta). Istotnym źródłem potencjalnych błędów, szczególnie w przypadku wykonywania analiz w ujęciu prognostycznym (np. przy ocenie opracowywanych scenariuszy zmian w przyszłości jak np. efektu przy redukcji emisji), jest ponadto określenie zmian

wskaźników zdrowotnych w czasie z uwzględnieniem projekcji demograficznych. Ostatnim elementem metodyki oceny skutków zdrowotnych jest określenie na podstawie badań epidemiologicznych zależności statystycznej – **funkcji dawka-odpowiedź** – pomiędzy poziomem zanieczyszczenia, a reakcją zdrowotną danej populacji, najczęściej wyrażonej poziomem ryzyka względnego (WHO, 2013b). Niepewność stosowania tych funkcji związana jest m.in. z metodyczną poprawnością ich wyznaczania (epidemiologiczną i statystyczną), zmienną charakterystyką funkcji w zależności od regionu badań (demografii i wskaźników socjoekonomicznych), okresem jej wyznaczenia (okres badań epidemiologicznych) i stosowania oraz zakresem stężeń, do których dana zależność się odnosi. Ze względu na to, iż metoda oceny skutków zdrowotnych jest metodą szacowania, uzyskane wyniki przedstawia się jako liczbę przedwczesnych zgonów czy przypadków hospitalizacji, czyli takich, które by nie wystąpiły, gdyby jakość powietrza była lepsza.

W ciągu ostatnich kilkunastu lat opublikowano setki wyników badań epidemiologicznych prowadzonych w ujęciu określenia funkcji dawka-odpowiedź. Zdecydowana większość z nich ukierunkowana była na ocenę zmian wskaźników zachorowalności i umieralności w populacji ogólnej w ujęciu zmian poziomów zanieczyszczenia powietrza. Analizy te, w szczególności prowadzone w oparciu o najbardziej wiarygodne długoletnie badania kohortowe, przy uwzględnieniu badań toksykologicznych (prowadzonych na komórkach i zwierzętach oraz rzadziej na ludziach), które pokazują dodatkowo mechanizmy biologiczne i subkliniczne, pozwoliły na oszacowanie i przyjęcie wartości ryzyka względnego. Ryzyko zgonu w populacji ogólnej wynosi przy wzroście stężenia o  $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$  w przypadku długookresowego narażenia odpowiednio: dla pyłu  $\text{PM}_{2,5}$  – 6,2%, dla  $\text{PM}_{10}$  – 4,0%, zaś przy narażeniu krótkookresowym: dla  $\text{PM}_{2,5}$  – 1,2% oraz dla  $\text{PM}_{10}$  – 0,6%. Badania naukowe umożliwiły dla zgonów i przypadków hospitalizacji określenie wskaźników ryzyka względnego również w przypadku chorób układu krążenia i oddechowego, astmy czy POChP (WHO, 2006a; WHO, 2013b; Hoek, 2013).

Szacunki efektów zdrowotnych związanych z zanieczyszczeniem powietrza pyłem  $\text{PM}_{2,5}$  dla Europy pokazują, że największa liczba przedwczesnych zgonów obserwowana jest w Niemczech i we Włoszech – ponad 60 tys. w każdym z tych krajów, głównie ze względu na dużo większą niż w innych krajach liczbę ludności (EEA, 2014). W Niemczech, Włoszech, Francji i w Polsce występuje blisko połowa przypadków w Europie (Rys. 6.1-2).



Rysunek 6.1-2. Liczba przedwczesnych zgonów ogółem w wyniku narażenia na pył  $\text{PM}_{2,5}$  w Europie w roku 2012. Źródło danych: EEA, 2014.

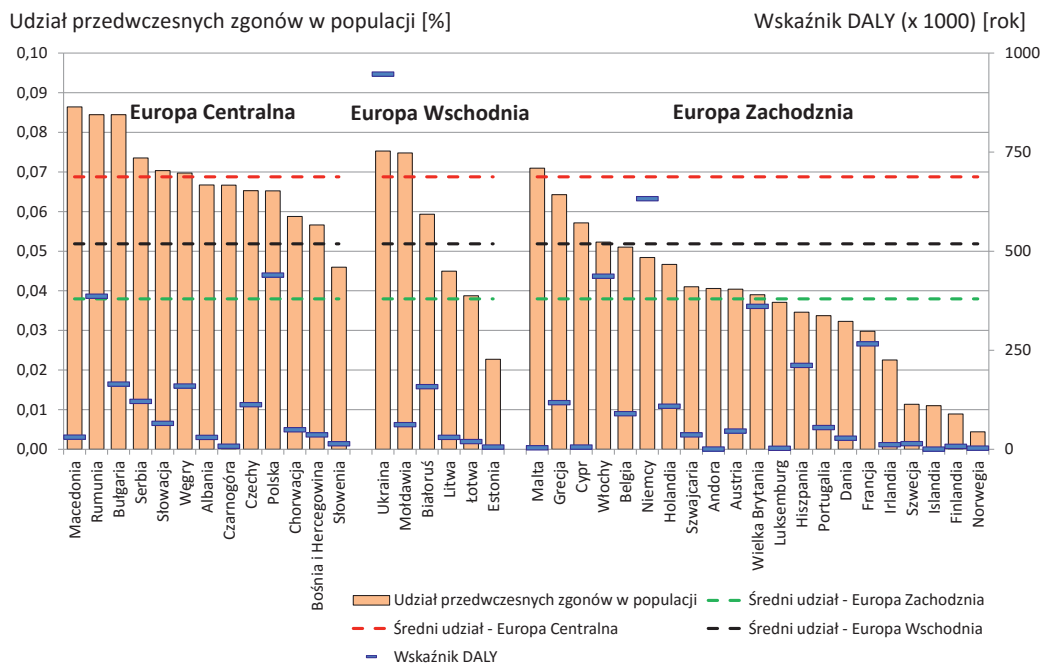


Zdrowotne ryzyko środowiskowe nie jest równomiernie rozłożone w społeczeństwach i w populacji. Istnieją mocne dowody naukowe wskazujące, że prawdziwe powody nierówności zdrowotnych są uwarunkowane nie tylko jakością środowiska, ale również przyczynami społecznymi, gospodarczymi i politycznymi, kształtującymi warunki życia ludzi i dobrego samopoczucia (CSDH, 2008). Istotną rolę w obserwowanych skutkach zdrowotnych powodowanych zanieczyszczeniem powietrza (definiowanych poziomem ryzyka i stopniem narażenia) odgrywają – poza zmiennym rozkładem wysokości stężeń (inne wysokości stężeń np. w miastach i na obszarach wiejskich oraz naturalnych) – również warunki społeczno-gospodarcze (m.in. poziom dochodu, wykształcenie, zatrudnienie) i demograficzne (jak wiek, płeć, rasa czy pochodzenie etniczne). Ważną rolę pełni ponadto styl życia (np. aktywność ruchowa) i wzorce konsumpcji (np. dieta) oraz, co ważniejsze, często nierówny podział w społeczeństwie kosztów i korzyści związanych z prowadzonymi działaniami i inwestycjami w ochronę środowiska. Dlatego też, poza działaniami zmierzającymi do poprawy jakości powietrza (w tym redukcji emisji), również zmniejszenie nierówności w zdrowiu (często wynikających z uwarunkowań socjoekonomicznych), jest dużym wyzwaniem stawianym przed decydentami poszczególnych krajów (WHO, 2012; EEA/JRC, 2013). Takie różnice występują zarówno między krajami jak i w obrębie krajów (co jest szczególnie widoczne w Polsce).

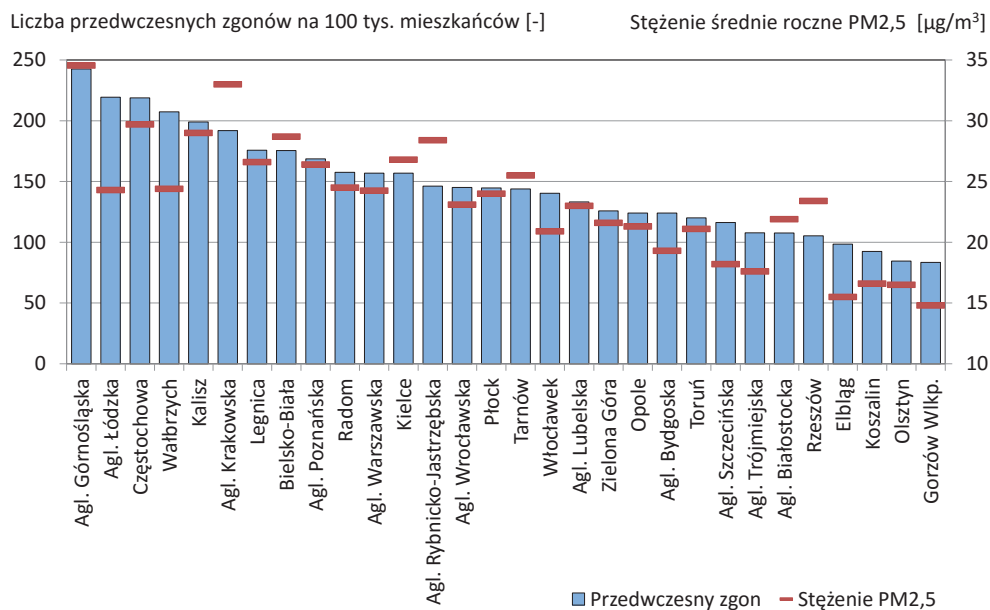
Badania prowadzone w ramach projektu Globalnej Analizy Obciążenia Chorobami GBoD (ang. *Global Burden of Disease*) pokazują, że w Europie udział przedwczesnych zgonów powodowanych zanieczyszczeniem powietrza pyłem PM<sub>2,5</sub> w poszczególnych regionach i krajach jest bardzo zróżnicowany. W Europie Centralnej udział ten jest o blisko 40% wyższy, niż średni dla całego kontynentu (wynoszący 0,05% populacji), a proporcjonalnie najmniej osób umiera przedwcześnie w wyniki złej jakości powietrza w Europie Zachodniej (Rys. 6.1-3). Najgorzej pod tym względem jest w Macedonii i Rumunii, gdzie udział zgonów w populacji całkowitej tych krajów jest o ponad 70% wyższy niż średni w Europie. Polska, obok Czarnogóry, Czech i Grecji, znajduje się wśród krajów, w których wspomniany udział jest znaczący (ponad 30% wyższy niż średnia dla kontynentu).

To samo badanie pokazuje, że w całej Europie pył PM<sub>2,5</sub> odpowiada za 7 mln 300 tys. DALY, z czego aż 44% na obszarze Europy Wschodniej (z czego ponad 60% w Rosji – blisko 2 mln). Zaledwie w pięciu krajach (Niemcy, Polska, Rumunia, Ukraina i Włochy), zamieszkałych przez 1/3 ludności Europy, obserwuje się połowę DALY oszacowanych dla Europy. Pomijając Ukrainę, najwięcej straconych lat życia obserwuje się w Niemczech i w Polsce. Niestety, różnica pomiędzy Polską a naszym sąsiadem nie jest 2-krotna, jak by to wynikało z liczby mieszkańców, lecz wynosi zaledwie 40% (Rys. 6.1-3).

Duże zróżnicowanie przestrzenne w skutkach zdrowotnych powodowanych zanieczyszczeniem powietrza pyłem zawieszonym obserwuje się nie tylko pomiędzy poszczególnymi krajami Europy, ale również w samych krajach. Odzwierciedlają to uzyskane wyniki oceny zdrowotnej (dla roku 2014) wpływu pyłu PM<sub>2,5</sub> przeprowadzonej dla aglomeracji i miast powyżej 100 tys. mieszkańców w Polsce (miasta, w których znajdują się stacje pomiarowe, dla których oblicza się wskaźnik średniego narażenia na pył PM<sub>2,5</sub> – patrz rozdział 11.1.5). Różnice w wartości współczynnika liczby przedwczesnych zgonów odniesionych do 100 tys. mieszkańców w miastach Polski dochodzą do 300%. Najwyższe wartości współczynnika zgonów (powyżej 200 osób na 100 tys. mieszkańców) obserwuje się dla aglomeracji Górnośląskiej i Łódzkiej oraz w Częstochowie i Wałbrzychu (pomimo znacznych, 30% różnic w wysokościach stężeń średnich rocznych pomiędzy obiema aglomeracjami oraz pomiędzy miastami), zaś najniższe (poniżej 100) w Gorzowie Wlkp., Olsztynie, Koszalinie i Elblągu (Rys. 6.1-4). Analiza skutków zdrowotnych w odniesieniu do wielkości populacji w tych obszarach pokazuje, że udział przedwczesnych zgonów w populacji generalnej danego miasta lub aglomeracji jest 2 krotnie wyższy (wynoszący średnio 0,15%) niż średni dla całego kraju podawany w badaniach projektu GBoD (0,07%). Najwyższy wskaźnik udziału zgonów obserwuje się w aglomeracji Górnośląskiej i Łódzkiej oraz w Częstochowie (ponad 0,21%), zaś najniższy w Gorzowie Wlkp. i Olsztynie (blisko 0,09%). W wymienionych aglomeracjach i miastach zamieszkiwanych przez blisko 11 mln. 246 tys. ludzi, oszacowana liczba przedwczesnych zgonów powodowanych pyłem PM<sub>2,5</sub> wyniosła w roku 2014 ponad 18,6 tys.



Rysunek 6.1-3. Udział przedwczesnych zgonów powodowanych długookresowym narażeniem na pył PM<sub>2,5</sub> w powietrzu atmosferycznym w populacji oraz wskaźnik DALY dla krajów europejskich. Źródło danych: Projekt Global Burden of Disease 2010, IHME, 2013.

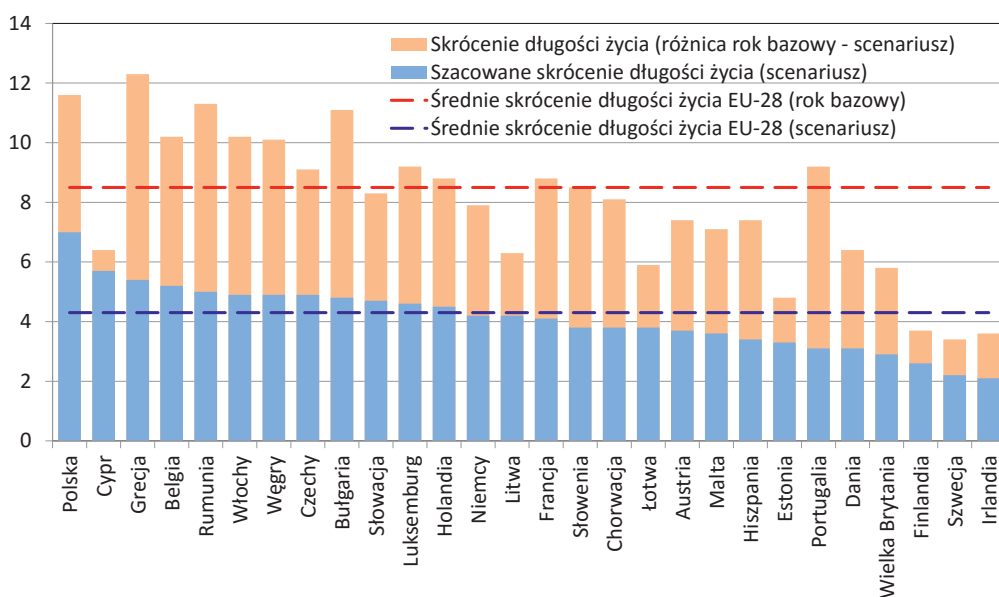


Rysunek 6.1-4. Szacowana liczba przedwczesnych zgonów ogółem w wyniku narażenia na pył PM<sub>2,5</sub> na tle stężeń średniego rocznego PM<sub>2,5</sub> w aglomeracjach i miastach powyżej 100 tys. mieszkańców w Polsce w roku 2014. Opracowanie własne.

Narażenie na pył PM<sub>2,5</sub> (w wyniku przedwczesnych zgonów) zmniejsza w konsekwencji statystyczną długość życia mieszkańców Europy średnio o blisko 9 miesięcy, a w najbardziej zanieczyszczonych miastach – nawet o 20 miesięcy (Medina, 2012; WHO, 2013a).

Opracowane dla Europy scenariusze związane z planowanymi redukcjami emisji pokazują, że realizacja planowanych działań wydłuży statystyczną długość życia w krajach UE przeciętnie o 4 miesiące, w stosunku do roku 2005, który w powyższych analizach został uznany jako bazowy (Rys. 6.1.-5). Aż w 14 krajach UE skrócenie długości życia zmniejszyło by się co najmniej o połowę (w Polsce o niecałe 40%). Największą różnicę pod kątem zdrowotnym na wprowadzeniu w życie planowanych zmian prawnych i ograniczeniu emisji odczują Grecja, Rumunia, Bułgaria i Portugalia (ponad 6 miesięcy), zaś najmniejszą kraje i tak będące obecnie w najlepszej sytuacji, czyli Cypr, Szwecja i Finlandia (1 miesiąc). W Polsce, przy przyjętych założeniach, skrócenie statystycznej długości życia wynikające z zanieczyszczenia powietrza pyłem PM<sub>2,5</sub> spadło by z ponad 11 do 7 miesięcy. Niestety, pomimo tak znacznej poprawy, planowane zmiany i tak sytuują Polskę jako kraj UE z największym wpływem zanieczyszczenia powietrza pyłem PM<sub>2,5</sub> na zdrowie (Amann M. i in., 2013).

Skrócenie oczekiwanej długości życia [mies.]



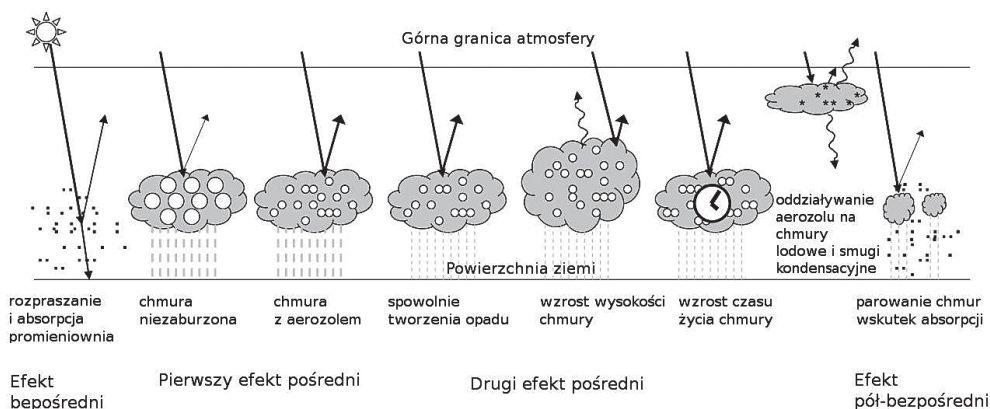
Rysunek 6.1-5. Skrócenie oczekiwanej długości życia w krajach Europy, w wyniku narażenia na pył PM<sub>2,5</sub> pochodzący ze źródeł antropogenicznych. Źródło danych: Amann M. i in., 2013.

Poziomy ryzyka związane z narażeniem na zanieczyszczenie powietrza są w dużej mierze poza wpływem i kontrolą człowieka, jako jednostki i wymagają podjęcia działań przez władze publiczne na szczeblu lokalnym, regionalnym, krajowym i międzynarodowym. By zmniejszyć ryzyko dla zdrowia publicznego związane z ilością pyłu zawieszonego w powietrzu atmosferycznym, często wymagane jest międzysektorowe podejście. Bez zaangażowania sektorów mających istotny wpływ na wielkość emisji pyłu i jego prekursorów do atmosfery, głównie transportu, mieszkalnictwa (rozproszony zabudowy jednorodzinnej oraz nierzadko wielorodzinnej w miastach), energetyki i przemysłu, nie da się w istotny sposób i w relatywnie krótkim okresie obniżyć stężeń pyłu zawieszonego w powietrzu do poziomów zalecanych przez WHO i tym samym zminimalizować obciążenia zdrowotne w Polsce i w Europie (EEA, 2015). Bez skutecznych i wspólnych działań oraz spójnych strategii, ryzyko związane z zanieczyszczeniem powietrza pyłem zawieszonym w Europie nadal będzie istotne, a koszty z nim związane bardzo wysokie.

## 6.2 WPŁYW NA KLIMAT

dr hab. Krzysztof Markowicz, profesor Uniwersytetu Warszawskiego

Aerozol atmosferyczny wpływa na system klimatyczny w sposób bezpośredni i pośredni. Pierwszy efekt polega na oddziaływaniu aerozolu na transfer promieniowania w atmosferze (głównie modyfikacji widma słonecznego), zaś drugi na oddziaływaniu na własności mikrofizyczne chmur (Rys. 6.2-1). Aerozol rozprasza i absorbuje promieniowanie słoneczne oraz promieniowanie ziemskie, przez co wpływa na bilans energii w systemie klimatycznym. Wysoka efektywność oddziaływania aerozolu z promieniowaniem słonecznym wynika z wielkości cząstek, których rozmiary są porównywalne z długością fali elektromagnetycznej. Oddziaływanie aerozolu na chmury jest związane z obecnością cząstek higroskopijnych, które pełnią w chmurach rolę tzw. jąder kondensacji. Cząstki te biorą udział w kondensacji heterogenicznej, która jest odpowiedzialna za powstawanie chmur. Obecność aerozolu higroskopijnego w atmosferze odgrywa więc istotną rolę w obiegu hydrologicznym. Aerozol higroskopijny wpływając na własności mikrofizyczne chmur w konsekwencji modyfikuje ich własności optyczne. W rezultacie aerozol bierze pośredni udział w kształtowaniu bilansu energetycznego, a tym samym warunków klimatycznych.



Rysunek 6.2-1. Mechanizmy oddziaływania aerozolu na klimat. Źródło: IPCC, 2007.

Oba główne efekty aerozolowe prowadzą do redukcji energii promienistej pochłanianej przez system klimatyczny, co w konsekwencji skutkuje niższą temperaturą powietrza przy powierzchni ziemi względem sytuacji, gdy w atmosferze nie ma aerozolu. Pomimo znanych mechanizmów oddziaływania aerozolu na klimat dokładne oszacowanie ilościowe obu efektów aerozolowych jest obciążone dużym błędem. Stosunkowo niski stan wiedzy ma temat wpływu aerozolu na klimat jest odzwierciedleniem, w głównej mierze, niejednorodności rozkładu i zmiennością własności fizycznych aerozolu wywołaną zróżnicowaniem czasoprzestrzennym źródeł emisji oraz procesów transportu i depozycji aerozolu. Dodatkowa niepewność oszacowania oddziaływania aerozolu na system klimatyczny wynika z niedostatecznej ilości pomiarów wysokiej jakości.

### 6.2.1 WYMUSZANIE RADIACYJNE

Wpływ aerozolu na system klimatyczny podobnie jak innych czynników, może być określony poprzez wymuszanie radiacyjne. Wielkość ta jest zdefiniowana przez zmianę bilansu radiacyjnego w systemie klimatycznym wywołaną działaniem jednego lub wielu czynników (np. naturalnych lub antropogenicznych). Dodatnie wymuszanie radiacyjne oznacza, że dane zaburzenie prowadzi do wzrostu energii absorbowanej przez system, a tym samym do ocieplania klimatu, zaś ujemne do ochładzania klimatu. Wymuszanie radiacyjne aerozolu  $\Delta F$  jest zdefiniowane następująco:

$$\Delta F = (F^{\downarrow} - F^{\uparrow})_a - (F^{\downarrow} - F^{\uparrow})_p \quad (6.2-1)$$

gdzie:  $F^{\downarrow}$  oraz  $F^{\uparrow}$  oznaczają strumienie radiacyjne promieniowania odgórnego (promieniowanie idące w dół) i oddolnego (promieniowanie idące w górę). Pierwszy nawias (indeks a) opisuje różnicę strumieni w przypadku, gdy w atmosferze występuje aerozol, zaś drugi (indeks p) różnicę strumieni w przypadku atmosfery pozbawionej aerozolu.

**Wymuszanie radiacyjne** najczęściej definiuje się na górnej granicy atmosfery i wówczas odnosi się do zmiany bilansu energii w całej kolumnie pionowej powietrza. Wymuszanie radiacyjne jest wielkością, która pozwala oszacować nowy stan termodynamiczny systemu klimatycznego. Zmiana temperatury przy powierzchni ziemi pomiędzy stanem zaburzonym oraz pierwotnym (z i bez aerozolu) wyrażona jest wzorem:

$$\Delta T = \alpha \Delta F \quad (6.2-2)$$

gdzie  $\alpha$  oznacza współczynnik wrażliwości klimatycznej wyrażany w  $[K/(W/m^2)]$ . Parametr ten opisuje odpowiedź systemu na zaburzenia uwzględniając występujące w nim sprzężenia zwrotne.

Do wyznaczenia współczynnika wrażliwości klimatycznej stosuje się modele klimatu GCM (ang. *Global Climate Model*). Zakładając pewien typ zaburzenia w modelu klimatu szacuje się równowagową wartość temperatury powietrza, którą ustala się po odpowiednio długim czasie symulacji. Znając odpowiadającą mu wartość wymuszania radiacyjnego wyznacza się parametr  $\alpha$ . Oszacowany w ten sposób współczynnik wrażliwości klimatycznej wykazuje pewną zmienność w zależności od użytego modelu. Wynika to w głównej mierze z różnic w parametryzacjach tzw. procesów podskalowych. Szczególnie ważnym przypadkiem są procesy związane z rozwojem i zanikiem chmur i opadów. Pomimo różnic pomiędzy modelami klimatu przyjmuje się, że współczynnik wrażliwości na zmiany klimatyczne przybiera wartości w przedziale  $0,6-0,8 K/(W/m^2)$ . Najnowsze wyniki badań bilansu energetycznego Ziemi ukazują, że system klimatyczny nie jest w stanie równowagi. W ostatnich latach bilans energii jest dodatni i zawiera się prawdopodobnie w przedziale  $0,5-0,9 W/m^2$  (Trenberth i in., 2009; Hansen i in., 2011). Dodatnia wartość bilansu energii jest zgodna z obserwowanym w ostatnich dziesięcioleciach wzrostem średniej temperatury powietrza przy powierzchni ziemi (IPCC, 2013). Niezerowy bilans energii jest konsekwencją wymuszeń (zaburzeń) jakie działają na system klimatyczny, jak również miarą bezwładności systemu. Jeśli system klimatyczny ma dużą bezwładność (jak w przypadku Ziemi) to zaburzenie, które miało miejsce jakiś czas temu będzie powodowało niezerowy bilans energii przez wiele lat. W drugim skrajnym przypadku, gdy system klimatyczny ma niewielką bezwładność wówczas system osiąga nowy stan równowagi bardzo szybko po ustaniu wymuszenia.

Oba efekty aerozolowe prowadzą w skali globu do ujemnego wymuszania radiacyjnego na poziomie ok.  $-1,2 W/m^2$  (IPCC, 2013). Wielkość ta jednak wykazuje duże zróżnicowanie przestrzenne związane ze źródłami zanieczyszczeń, ale również własnościami optycznymi powierzchni ziemi oraz własnościami termodynamicznymi chmur. Wyznaczenie wymuszania radiacyjnego aerozolu nie jest proste, gdyż w atmosferze aerozol jest zawsze obecny, co utrudnia oszacowanie bilansu energii w przypadku referencyjnym (bez aerozolu). Jedną z metod bazuje na wyznaczaniu warunków bez aerozolu przy użyciu modelu transferu promieniowania w atmosferze (Markowicz i in., 2002). Inne podejście zakłada wyznaczenie wymuszania radiacyjnego przy różnych grubościach optycznych (Satheesh i Ramanathan, 2000) i ekstrapolację wyników do grubości optycznej równej zero. W przypadku wymuszania radiacyjnego dla efektu pośredniego sytuacja jest jeszcze bardziej skomplikowana. W tym przypadku na ogół korzysta się z modeli dynamicznych z wbudowaną mikrofizyką chmurową (Morrison i Grabowski, 2011; Jarecka i in., 2011). Wykorzystanie w tym przypadku jedynie obserwacji jest praktycznie niemożliwe, bo wymagałoby to porównywania własności optycznych chmur, które z jednej strony zawierają różne ilości aerozolu, zaś z drugiej tworzą się w identycznych warunkach termodynamicznych. Sytuacje takie w atmosferze ziemskiej praktycznie nie występują.

## 6.2.2. BEZPOŚREDNI WPŁYW AERAZOLU NA KLIMAT

Wpływ bezpośredni aerozolu na klimat jest związany z procesami rozpraszania i absorpcji promieniowania na stałych lub ciekłych cząstkach zanieczyszczeń. Obecność aerozolu w atmosferze prowadzi do redukcji promieniowania słonecznego dochodzącego do powierzchni ziemi. Wpływ aerozolu na bilans energii na górnej granicy atmosfery jest bardziej skomplikowany i może prowadzić zarówno do dodatniego jak i ujemnego wymuszania radiacyjnego. Rozważmy fragment powierzchni ziemi, który ma zerowe albedo (dobrym przybliżeniem jest powierzchnia oceanu, której albedo wynosi ok. 2%) oraz przypadek atmosfery z oraz bez aerozolu. W pierwszym przypadku promieniowanie słoneczne rozpraszane przez atmosferę w przestrzeń kosmiczną ma niewielkie natężenie, bo jedynie niewielka część promieniowania słonecznego jest rozproszona wstecznie na molekułach powietrza. W drugim przypadku warstwa aerozolu zwiększa promieniowanie rozproszone wstecznie. Tym samym system klimatyczny rozprasza w przestrzeń kosmiczną więcej energii w przypadku, gdy w atmosferze występuje aerozol. Mówimy wówczas o wzroście albedo planetarnego i o ujemnym wymuszaniu radiacyjnym. Drugi skrajny przypadek to powierzchnia ziemi pokryta śniegiem. Załóżmy, że albedo śniegu wynosi 100% (w rzeczywistości jest nieco mniejsze). W tym przypadku pojawiający się aerozol powoduje spadek promieniowania rozproszonego w przestrzeń kosmiczną. Wynika to z faktu, że większość fotonów pokonuje warstwę aerozolu dwukrotnie, w drodze do powierzchni ziemi i po odbiciu od niej. Tym samym nawet niewielka zawartość aerozolu absorbującego prowadzi do pochłaniania promieniowania i w konsekwencji do redukcji promieniowania rozpraszanego w przestrzeń kosmiczną. W tym przypadku albedo planetarne maleje, a wymuszanie radiacyjne związane z obecnością aerozolu jest dodatnie. Pomimo, że przedstawiony model jest bardzo prosty to jednak wyniki są zgodne z bardziej realistycznymi obliczeniami oraz z wynikami obserwacji satelitarnych. To, z jakim efektem mamy do czynienia oraz jaka jest bezwzględna wartość wymuszania radiacyjnego zależy nie tylko od własności optycznych aerozolu, ale również od albedo powierzchni ziemi. Wymuszanie radiacyjne aerozolu na górnej granicy atmosfery  $\Delta F$  może być w pierwszym przybliżeniu wyznaczone na podstawie uproszczonego wzoru (Seinfeld i Pandis, 2006):

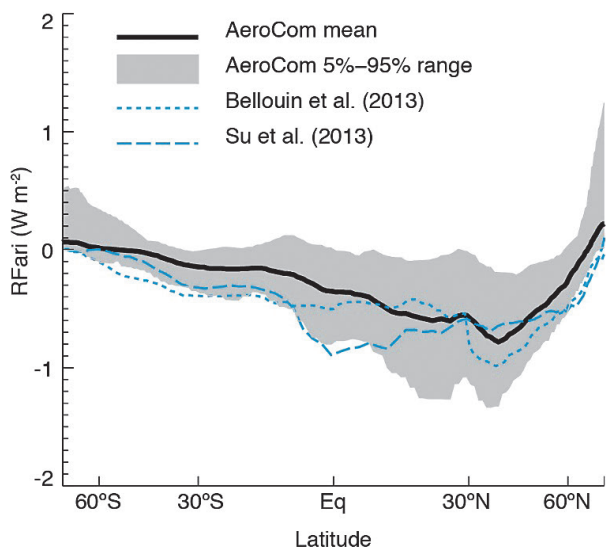
$$\Delta F = -F_0 [\omega\beta(1 - R)^2 - 2R(1 - \omega)] \quad (6.2-3)$$

gdzie:  $F_0$  oznacza stałą słoneczną w  $[W/m^2]$ ,  $\tau$  to grubość optyczna aerozolu,  $\beta$  jest ułamkiem liczby fotonów rozpraszanych wstecznie,  $\omega$  to albedo pojedynczego rozpraszania, zaś  $R$  oznacza albedo powierzchni ziemi.

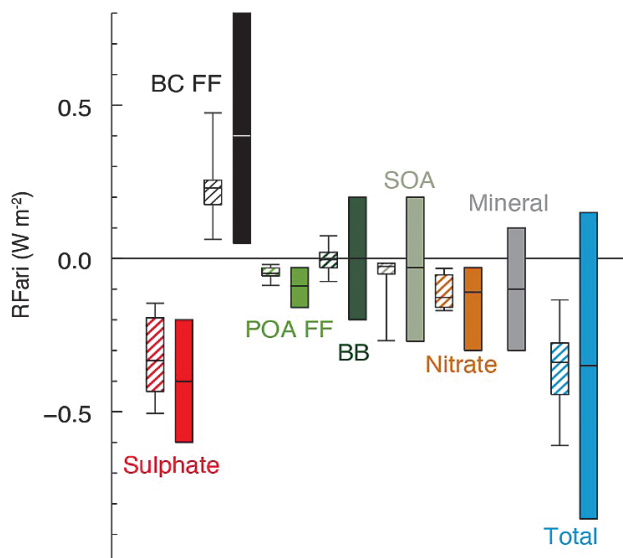
Wymuszanie radiacyjne jest proporcjonalne do grubości optycznej aerozolu, która definiuje zawartość aerozolu w pionowej kolumnie atmosfery. **Grubość optyczna aerozolu** jest iloczynem współczynnika ekstynkcji, czyli osłabienia promieniowania związanego z absorpcją i rozpraszaniem światła oraz grubości geometrycznej warstwy aerozolu. Wyznaczanie wymuszania radiacyjnego aerozolu w przypadku efektu bezpośredniego wymaga prowadzenia pomiarów grubości optycznej w skali globu. Rozwijany intensywnie monitoring jakości powietrza znajdującego się przy powierzchni ziemi jest w tym przypadku mało użyteczny, gdyż o efektach klimatycznych decyduje rozkład aerozolu w całej pionowej kolumnie atmosfery. Kolejną wielkością optyczną, która decyduje o wymuszaniu radiacyjnym jest albedo pojedynczego rozpraszania, definiowane, jako iloraz współczynnika rozpraszania i współczynnika ekstynkcji. Innymi słowy albedo pojedynczego rozpraszania opisuje prawdopodobieństwo rozproszenia fotonów podczas przejścia przez warstwę powietrza. Możemy przyjąć, że na średnio 10 fotonów oddziaływujących z aerozolem ok. 9 jest rozpraszanych, a tylko 1 absorbowany, co oznacza, że albedo pojedynczego rozpraszania wynosi 0,9. Niewielka zmiana tej wielkości może zmienić znak wymuszania radiacyjnego, a tym samym lokalny wpływ na klimat (Satheesh i Ramanathan, 2000; Markowicz i in., 2002). Krytyczna wartość albedo pojedynczego rozpraszania, przy którym wymuszanie radiacyjne jest zerowe wynosi:

$$\omega_c = \frac{2R}{2R + \beta(1 - R)^2} \quad (6.2-4)$$

Wielkość ta jest funkcją współczynnika odbicia powierzchni ziemi  $R$  oraz stosunku ilości fotonów rozpraszanych wstecznie. Jeśli rzeczywiste albedo pojedynczego rozpraszania jest większe od wartości krytycznej to wymuszanie radiacyjne jest ujemne, jeśli zaś mniejsze to wymuszanie radiacyjne przyjmuje wartości dodatnie. Pomimo, że wzory 6.2-3 i 6.2-4 opisują sytuację uproszczoną, to jednak wyniki uzyskane za ich pośrednictwem są jakościowo zgodne z obliczeniami uzyskanymi na podstawie precyzyjnych modeli transferu promieniowania w atmosferze. Z uproszonych wzorów wynika, że wymuszanie radiacyjne jest funkcją własności optycznych aerozolu i podłoża ziemi, a w szczególności zależy od relacji pomiędzy współczynnikiem absorpcji i rozpraszania aerozolu. Skutkiem tego jest zróżnicowany rozkład czasoprzestrzenny wymuszania radiacyjnego aerozolu. Uśredniony przekrój południkowy wykazuje duży gradient pomiędzy półkulą południową a północną. Najwyższe wartości bezwzględne wymuszania radiacyjnego występują ok. 40 °N (Rys. 6.2-2), co jest związane z lokalizacją największych źródeł emisji (południowo-wschodnia Azja, Europa, Ameryka Północna). Powyżej tej szerokości wymuszanie szybko maleje bo maleje strumień promieniowania słonecznego docierający od słońca ( $F_0$ ) i maleje gęstość zaludnienia. W obszarach polarnych aerozol prowadzi bardzo często do dodatniego wymuszania radiacyjnego, które wzmacnia efekt cieplarniany (Rys. 6.2-2). Na podstawie wyników symulacji numerycznych przeprowadzonych w ramach projektu AeroCOM II Myhre i in. (2013) pokazali, że średnie globalne wymuszenie radiacyjne aerozolu w przypadku efektu bezpośredniego wynosi  $-0,35 \text{ W/m}^2$  (Rys. 6.2-3). Największy ujemny przyczynek do tej wartości wnoszą siarczany ( $-0,34 \text{ W/m}^2$ ), azotany ( $-0,12 \text{ W/m}^2$ ), wtórny aerozol organiczny ( $-0,08 \text{ W/m}^2$ ) oraz węgiel organiczny ( $-0,05 \text{ W/m}^2$ ). Zbliżony do zera wkład ma aerozol emitowany podczas pożarów biomasy, zaś dodatni ( $0,23 \text{ W/m}^2$ ) związki sadzy emitowane podczas spalania paliw kopalnych. Podobne wyniki zostały opublikowane w 5 raporcie IPCC (2013). Jedyna istotna różnica dotyczy cząstek silnie absorbujących emitowanych z paliw kopalnych. W tym przypadku wymuszanie radiacyjne jest znacząco wyższe i wynosi  $0,4 \text{ W/m}^2$ . Różnica ta wynika z faktu, że w przypadku raportu IPCC wzięto również pod uwagę dane obserwacyjne, które istotnie różnią się do wyników symulacji numerycznych. Zmiany czasowe wymuszania radiacyjnego w okresie 1980-2000 zostały pokazane na rysunku 6.2-4. Z przedstawionych danych wynika, że największe zmiany czasowe powoduje aerozol pochodzenia wulkanicznego. Może on być przyczyną chwilowych wymuszeń radiacyjnych porównywalnych co do wartości bezwzględnej do gazów cieplarnianych. Skutkiem tego są znaczne spadki średniej globalnej temperatury powietrza (Markowicz i in., 2010), które w krótkim okresie czasu (kilka lat) mogą wynosić kilka dziesiątych stopnia. Wysoka aktywność wulkaniczna obserwowana w latach 1960-1991, w połączeniu z wysokimi emisjami antropogenicznymi, przyczyniła się do powstania zjawiska globalnego zaciemnienia (ang. *global dimming*) (Liepert, 2002). W tym okresie zaobserwowano spadek natężenia promieniowania słonecznego dochodzącego do powierzchni ziemi w wielu rejonach świata. Począwszy od lat 90-tych XX wieku w wielu rozwiniętych krajach świata obserwuje się zjawisko przeciwne. Globalne pojaśnienie, bo o nim tu mowa (ang. *global brightening*), jest wzrostem ilości promieniowania słonecznego dochodzącego do powierzchni ziemi, związanym z redukcją aerozolu w atmosferze (Wild i in., 2005). Znaczny wpływ na to ma redukcja emisji pyłu pierwotnego i prekursorów cząstek wtórnych w Europie i USA, ale również spadek aktywności wulkanicznej po wybuchu Pinatubo w 1991 r.

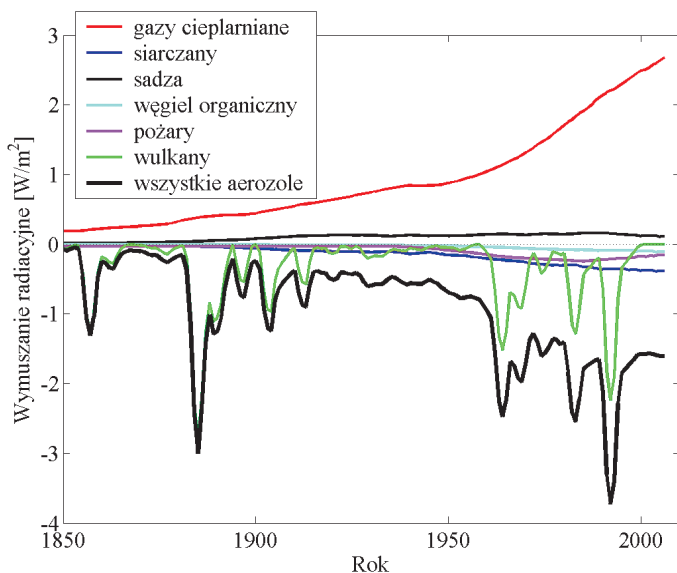


Rysunek 6.2-2. Przekrój południkowy bezpośredniego wymuszania radiacyjnego aerozolu antropogenicznego dla okresu 1850-2000. Linia czarna przedstawia średnią z modeli projektu AeroCOM II, zaś kolorem szarym zaznaczono 5 i 95 percentyl. Pozostałe krzywe, niebieska kropkowana i przerywana linia, oznaczają wyniki uzyskane odpowiednio przez Bellouin i in. (2013) oraz Su i in. (2013). Źródło: IPCC, 2013.



Rysunek 6.2-3. Bezpośrednie wymuszanie radiacyjne dla różnych typów aerozolu antropogenicznego dla okresu 1750-2010. Kreskowane słupki odpowiadają średnim wynikom symulacji wykonanych w ramach projektu AeroCOM II, zaś pozostałe słupki oznaczają średnie i 90% błędy wymuszeń radiacyjnych oszacowane w ramach pracy nad 5 raportem IPCC, (2013) kolejno dla: siarczanów (Sulphate), węgla cząsteczkowego emitowanego podczas spalania paliw kopalnych (BC FF), organicznego aerozolu emitowanego podczas spalania paliw kopalnych i biopaliw (POA FF), aerozolu emitowanego podczas pożarów (BB), azotanów (Nitrate), aerozolu mineralnego (Mineral) oraz zbiorczo dla wszystkich typów aerozolu. Źródło: IPCC, 2013.





Rysunek 6.2-4. Średnie globalne wymuszenie radiacyjne w okresie 1850-2008 (zmodyfikowany za Myhre i in. 2001).

Wpływ silnie absorbujących cząstek na bilans energii jest obecnie źródłem największych niepewności w szacowaniu oddziaływania bezpośredniego na klimat. Wynika to z faktu, że o ile w przypadku aerozolu słabo absorbującego rozkład pionowy aerozolu w pierwszym przybliżeniu nie ma wpływu na wymuszenie radiacyjne, to w przypadku cząstek sadzy wysokość ma istotne znaczenie (Meloni i in., 2005). Badania prowadzone przy użyciu modeli klimatu z wyidealizowanym aerozolem absorbującym pokazują, że odpowiedź systemu klimatycznego, opisywana przez średnią temperaturę przy powierzchni ziemi, zależy od wysokości, na której znajduje się warstwa absorbująca promieniowanie słoneczne (Cook i Highwood, 2004). Przy założeniu jednorodnego rozkładu cząstek sadzy w modelu klimatu Ban-Weiss i in. (2011) pokazali, że ze wzrostem wysokości, na której znajdują się cząstki sadzy, maleje temperatura przy powierzchni ziemi oraz zmniejsza się opad. Aerozol absorbujący znajdujący się blisko powierzchni ziemi ogrzewa, a zawieszony blisko tropopauzy ochładza najniższe warstwy atmosfery, a głównym powodem takiego oddziaływania są efekty chmurowe. Koch i Del Genio (2010) uważają, że wpływ tego aerozolu na klimat zależy od jego wysokości względem chmur. W przypadku, gdy aerozol znajduje się w chmurze powoduje zmniejszenie zachmurzenia, gdy poniżej podstawy chmury wzmacnia konwekcję i zwiększa zachmurzenie. Natomiast, gdy aerozol absorbujący znajduje się powyżej wierzchołka chmury prowadzi to do stabilizacji stratyfikacji, co zwiększa (w przypadku stratocumulusa) lub zmniejsza (dla cumulusa) pokrycie chmurami.

Pomiary profili pionowych aerozolu absorbującego w atmosferze są bardzo skomplikowane i nie prowadzi się ich rutynowo w ramach monitoringu. Z tego względu jedynym źródłem informacji w tym przypadku są modele rozprzestrzeniania się zanieczyszczeń. Z dotychczasowych badań wynika, że profile koncentracji masy cząstek sadzy różnią się znacznie pomiędzy modelami (Samset i in., 2014). Prowadzi to do bardzo dużych niepewności w oszacowaniu wymuszenia radiacyjnego aerozolu absorbującego. Szczególnie duże różnice notowane są w rejonach polarnych, gdzie ze względu na małą gęstość stacji meteorologicznych i dużą odległość od źródeł zanieczyszczeń, przewidywanie transportu i procesów depozycji jest obciążone dużymi błędami. W Polsce znajomość zmienności pionowej aerozolu absorbującego jest niewielka i pochodzi głównie z symulacji numerycznych. Od 2013 r. rozpoczęto, w ramach sieci aerozolowej Poland-AOD, nieregularne pomiary profili współczynnika absorpcji przy użyciu samolotów bezałogowych, które mają za zadanie dostarczyć informacji o rozkładzie pionowym cząstek sadzy w rejonie aglomeracji miejskich i w obszarach nieurbanizowanych.

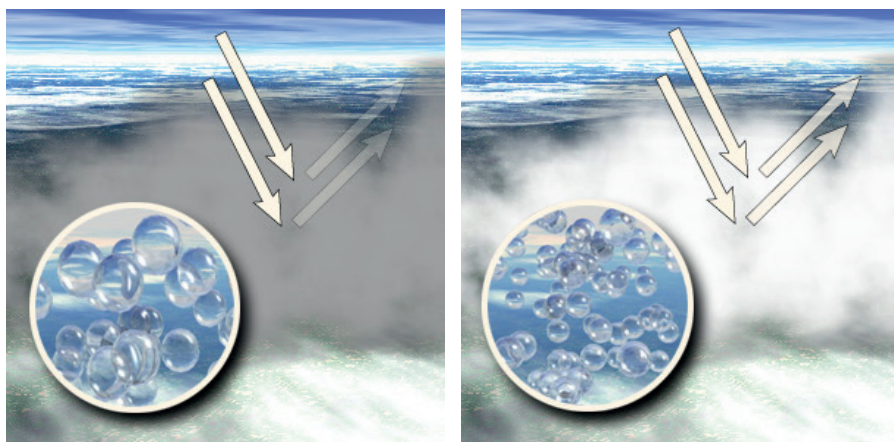
### 6.2.3 POŚREDNI WPŁYW AEROZOLU NA KLIMAT

W oddziaływaniu pośrednim aerozolu na klimat wyróżniamy dwa efekty (Rys. 6.2-1). Pierwszy, zwany także efektem Twomey'a, związany jest z oddziaływaniem aerozolu higroskopijnego, który tworzy tzw. jądra kondensacji, na widmo wielkości kropeł chmurowych (Twomey, 1977). W przypadku braku aerozolu kondensacja zachodzi dopiero przy bardzo wysokiej wilgotności względnej, sięgającej 400%, takie warunki nie są obserwowane w atmosferze ziemskiej. Wysoka wilgotność potrzebna do inicjalizacji kondensacji w atmosferze pozbawionej aerozolu wynika, zgodnie z prawem Kelvina, z bardzo wysokiego napięcia powierzchniowego małych kropełek wody. Substancje chemiczne, z których składa się aerozol higroskopijny (w szczególności sole) obniżają ciśnienie pary nasyconej, co ułatwia kondensację pary wodnej. W typowych chmurach kondensacja rozpoczyna się przy wilgotności względnej bliskiej 100%. Rozważmy dwie chmury tworzące się w identycznych warunkach termodynamicznych, ale różniące się koncentracją aerozolu higroskopijnego. Niech pierwsza chmura rozwija się w powietrzu czystym, zaś druga w powietrzu silnie zanieczyszczonym. Ponieważ chmury różnią się liczbą jąder kondensacji - w pierwszej powstanie mniej kropełek chmurowych niż w drugiej. Konsekwencją tego stanu rzeczy będzie różnica pomiędzy wielkościami kropeł. Kropleki w chmurze czystej będą większe niż w chmurze zanieczyszczonej, gdyż ilość skondensowanej pary wodnej w obu przypadkach jest w pierwszym przybliżeniu identyczna. Różnice we własnościach mikrofizycznych mają swoje odzwierciedlenie we własnościach optycznych obu chmur. Grubość optyczna chmury jest odwrotnie proporcjonalna do promienia kropeł chmurowych zgodnie ze wzorem:

$$\tau = \frac{3}{2} \frac{wh}{\rho r} \quad (6.2-5)$$

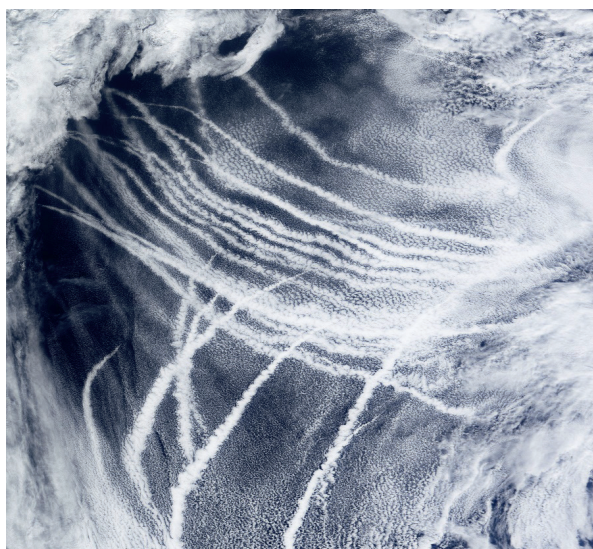
gdzie:  $w$  jest wodnością (masa skondensowanej wody w jednostce objętości) w  $[g/m^3]$ ,  $r$  jest promieniem kropelki wody w  $[m]$ ,  $h$  jest wysokością chmury w  $[m]$ ,  $\rho$  jest gęstością wody w  $[g/m^3]$ .

Tym samym chmura składająca się z większej ilości kropełek (więcej aerozolu) posiada większą grubość optyczną, co przekłada się na większe albedo. Chmura w zanieczyszczonym powietrzu będzie więc odbijała więcej promieniowania słonecznego (będzie jaśniejsza) niż chmura z mniejszą ilością aerozolu (Rys. 6.2-5). Wynik ten jest zaskakujący, ponieważ spodziewać się raczej należało, że to chmura zanieczyszczona aerozolem powinna być ciemniejsza, jako że część cząstek absorbuje światło słoneczne. Okazuje się jednak, że absorpcja ma mniejsze znaczenie, a chmura głównie rozprasza światło. Im więcej cząstek, na których może nastąpić rozpraszanie światła tym jaśniejsza powinna być chmura. Efekt ten został wielokrotnie potwierdzony na podstawie zdjęć satelitarnych, na których zaobserwowano jasne ślady w chmurach, poniżej których wcześniej przepływały statki (Rys. 6.2-6). Konsekwencją tego faktu jest ujemne wymuszanie radiacyjne dla pierwszego efektu pośredniego.



Rysunek 6.2-5. Wpływ chmur zawierających duże i małe ilości jąder kondensacji na wielkość kropeł oraz albedo chmury. Źródło: <http://terra.nasa.gov/FactSheets/Aerosols/>.

Kolejny efekt pośredni, zwany efektem Albrechta, związany jest z czasem życia chmur (Albrecht, 1989; Lohmann i Feichter, 2005). W chmurach wodnych głównym mechanizmem odpowiedzialnym za powstanie kropeł deszczu jest ich koagulacja, czyli łączenie w wyniku zderzeń. W przypadku kropeł małych (promień mniejszy niż 10-15  $\mu\text{m}$ ), jakie występują w chmurach silnie zanieczyszczonych, efektywność łączenia się małych kropełek wody w większe krople jest niska ze względu na duże napięcie powierzchniowe. W tym przypadku kropelki zamiast łączyć się zdecydowanie częściej odbijają się od siebie. Skutkuje to bardzo powolnym wzrostem rozmiarów kropeł i spowolnieniem powstawania kropeł opadowych o rozmiarach powyżej 100  $\mu\text{m}$ , a w skrajnym przypadku całkowitym brakiem opadu. Tak więc w przypadku chmur tworzących się w środowisku silnie zanieczyszczonym ich czas życia jest dłuższy i tym samym dłuższe oddziaływanie na system klimatyczny niż w przypadku chmur występujących w bardzo czystym powietrzu. Dodatkowo, chmury silnie zanieczyszczone rozbudowują się wyżej (Pawłowska i in., 1999; IPCC, 2007), co ma wpływ na bilans energii w zakresie podczerwonym.



Rysunek 6.2-6. Obraz satelitarny śladów statków na zachodnim Pacyfiku uzyskany przy użyciu detektora MODIS umieszczonego na satelicie Terra. Wyemitowane przez przybliżające statki aerozole higroskopijne zmieniły własności optyczne niskich chmur Stratocumulus. Źródło: NASA.

Aerozol oddziałuje również na chmury lodowe, ponieważ niektóre cząstki, jako jądra zamrażania, mogą zapoczątkowywać proces krystalizacji. Wpływ wysokich chmur lodowych na klimat jest inny niż chmur niskich (Penner i in., 2005). O ile w przypadku chmur wodnych wzrost albedo jest równoznaczny z ujemnym bilansem energetycznym to w przypadku wysokich chmur lodowych sytuacja jest bardziej skomplikowana. Generalnie wysokie chmury lodowe ogrzewają klimat gdyż intensywniej zatrzymują promieniowania termiczne ziemi niż osłabiają promieniowanie słoneczne docierające do powierzchni ziemi. Tym samym wzrost grubości optycznej chmur w skutek obecności aerozolu skutkuje dodatnim wymuszaniem radiacyjnym. W przypadku, gdy chmury wysokie stają się grube optycznie ich wpływ na klimat jest podobny do chmur niskich (Markowicz i Witek, 2011a).

Innym przykładem oddziaływania aerozolu na chmury są smugi kondensacyjne, które pojawiają się w górnej troposferze za samolotami odrzutowymi. Chmury te powstają w procesie resublimacji pary wodnej emitowanej przez silniki samolotów w obecności cząstek stałych. Warunkiem niezbędnym do powstania smugi kondensacyjnej jest odpowiednio zimne i wilgotne powietrze, tak, aby mieszanina powietrza wylotowego z silników oraz powietrza otaczającego była mieszaniną nasyconą parą wodną. Z tego powodu smugi pojawiają się w górnej troposferze, gdzie panuje odpowiednio niska temperatura oraz wysoka wilgotność względna. Gdy powietrze ma wysoką wilgotność względną wówczas powstająca smuga będzie bardzo wolno parowała (sublimowała), a więc jej czas życia może być liczony w minutach a nawet godzinach. Niejednokrotnie obserwowane są przypadki, że smugi rozwijają się przez wiele godzin dając początek chmur wysokich rodzaju cirrus. W tym przypadku, ze względu na wysoką wilgotność pojawiają się chmury naturalne, które mieszają się z chmurami sztucznymi. W przypadku, gdy powietrze jest suche smugi kondensacyjne nie występują lub są bardzo krótkie. Kryształy lodu nie zdążą urosnąć do dużych rozmiarów, gdyż następuje ich szybka sublimacja podczas mieszania z powietrzem otaczającym smugę. Wpływ smug kondensacyjnych na klimat jest związany z ich oddziaływaniem na bilans radiacyjny planety. Ze względu na fakt, że smugi występują w obszarze występowania chmur wysokich powodują one dodatnie wymuszanie radiacyjne. Średnia wartość wymuszania radiacyjnego przez smugi kondensacyjne wynosi ok.  $0,01 \text{ W/m}^2$  (Chen i Gettelman, 2013) i jest bardzo niska. Jednakże w Europie Zachodniej i w niektórych rejonach USA jej wartość może sięgać ponad  $0,3 \text{ W/m}^2$  co nie jest wielkością zaniedbywalną z punktu widzenia całkowitego wymuszania radiacyjnego. Wpływ smug kondensacyjnych na klimat obarczony jest, podobnie jak efekt pośredni, bardzo dużą niepewnością. Jest to związane z brakiem wiedzy na temat struktury mikrofizycznej oraz własności optycznych kryształów lodu. Założenia różnego kształtu kryształów prowadzą do błędów w oszacowaniu wymuszania radiacyjnego na poziomie 50% (Markowicz i Witek, 2011b).

Kolejny rodzaj oddziaływania aerozolu na klimat zwany jest efektem pół-bezpośrednim (ang. *semi-direct effect*). Jest on obserwowany w chmurach w obecności silnie absorbującego aerozolu. W tym przypadku promieniowanie słoneczne jest pochłaniane wewnątrz kropelek wody lub kryształów lodu, które ogrzewając się zaczynają odparowywać. Skutkuje to redukcją wielkości kropelek lub kryształów, a w dalszym etapie częściowym lub całkowitym ich zanikiem (Ackerman i in., 2000). Efekt pół-bezpośredni prowadzi do dodatniego wymuszania radiacyjnego.

Przedstawiony powyżej proces oddziaływania aerozolu na chmury jest bardzo uproszczony. W rzeczywistości procesy fizyczne zachodzące w chmurach są bardziej skomplikowane, jednak mechanizmy oddziaływania aerozol-chmura są stosunkowo dobrze poznane. Głównym problemem jest niewystarczająca reprezentacja procesów mikrofizycznych w modelach klimatu. Wynika to w głównej mierze z rozdzielczości przestrzennej modelu i zakresu skal (od centymetrów do setek kilometrów) w jakich odbywają się istotne z punktu widzenia systemu klimatycznego procesy fizyczne w atmosferze. Dla przykładu, procesy mieszania, czyli wciągania powietrza z otoczenia chmury, które zachodzą w skali metrów wpływają na widomo kropek chmurowych (Jarecka i in., 2013), a tym samym na albedo chmury i wymuszanie radiacyjne. Procesy mikrofizyczne w takiej skali mogą być modelowane przy użyciu technik LES (ang. *large-eddy simulation*), które ograniczają się zazwyczaj do jednej lub kilku chmur. Tymczasem modele GCM pracują obecnie w rozdzielczości kilkudziesięciu kilometrów.

## 6.3 WPŁYW NA EKOSYSTEMY

dr inż. Magdalena Reizer

Depozycja atmosferyczna cząstek pyłu w ekosystemach odbywa się za pomocą zarówno suchych, jak i mokrych procesów, poprzez trzy główne drogi: (1) depozycję mokrą; (2) depozycję suchą; oraz (3) depozycję przez mgłę i kropelki chmurowe (Grantz i in., 2003).

Mokra depozycja (wymywanie) zanieczyszczeń z atmosfery może zachodzić poprzez ich absorpcję w chmurach (ang. *in-cloud scavenging*) lub poprzez ich pochłanianie przez kropelki wypadające z chmur w postaci deszczu, śniegu, mżawki lub gradu i przenoszenie ich wraz z opadem do powierzchni Ziemi (wymywanie podchmurowe, ang. *below-cloud scavenging*) (Juda-Rezler, 2006). 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).

Sucha depozycja (suche osiadanie) jest znacznie wolniejszym procesem niż depozycja mokra. Podczas suchego osiadania cząstki pyłu poddawane są działaniu wielu mechanizmów, między innymi dyfuzji turbulencyjnej, sedymentacji, ruchom Browna, sile bezwładności, migracji elektrycznej, termoforezie (przemieszczanie się cząstek w kierunku spadku gradientu temperatury ośrodka dyspersyjnego – powietrza) i dyfuzjoforezie (przemieszczanie się cząstek pyłu na skutek różnicy ich stężeń w dwóch punktach ośrodka). Prędkość depozycji zależy od wielu czynników, między innymi od warunków meteorologicznych (prędkość wiatru, wilgotność względna), właściwości cząstek pyłu (wielkość i kształt) oraz właściwości podłoża (pokrycie terenu, aerodynamiczna szorstkość podłoża) (Amodio i in., 2014). Suche osiadanie jest procesem oddziałującym w sposób ciągły i na wszystkie odsłonięte powierzchnie. W trakcie występowania opadów prędkość mokrej depozycji jest większa od prędkości suchej depozycji nawet o cztery rzędy wielkości.

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. Sucha depozycja jest najbardziej skuteczna dla większych cząstek pyłu, natomiast dla pyłu drobnego, zwłaszcza dla aerozolu wtórnego, a także pierwiastków śladowych (Cd, Cr, Pb, Ni, V) największą rolę odgrywa proces depozycji mokrej (Grantz i in., 2003).

Pyły mogą oddziaływać na roślinność zarówno w sposób bezpośredni – poprzez depozycję na powierzchni liści, jak i pośredni – przez zmianę chemizmu gleby. Negatywne skutki oddziaływania pyłu zależą przede wszystkim od jego składu chemicznego, ponieważ wraz z pyłem do ekosystemów przenikają m.in. azotany i siarczany oraz ich związki, metale ciężkie, związki organiczne i kationy zasadowe (głównie Ca, Mg i K). Cząstki pyłu, które są pod względem chemicznym obojętne, wpływają na rośliny tylko w sposób mechaniczny, natomiast te, które są aktywne chemicznie mogą wykazać bezpośredni wpływ na fizjologię liści lub wpływać na chemizm podłoża (Bell i Treshow, 2004).

Większość efektów bezpośrednich obserwowana jest w silnie zanieczyszczonych obszarach. Wielkość depozycji zanieczyszczeń pyłowych na powierzchniach liści zależy przede wszystkim od szorstkości ich powierzchni oraz od ich wilgotności. Szorstkie powierzchnie zwiększają tempo depozycji, a także mogą utrudniać usunięcie zdeponowanych cząstek pyłu przez opad. Zwiększenie szorstkości może zależeć od kształtu liści i obecności włosków. Także rośliny z drobno podzielonymi listkami, jak na przykład mchy, stanowią bardzo szorstkie i skuteczne w wychwytywaniu cząstek pyłu powierzchnie. Jednak największą szorstkością powierzchni i w związku z tym największą skutecznością wychwytywania pyłu charakteryzują się korony drzew leśnych. Wielkość depozycji zależy również od czasu utrzymywania się liści – długo żyjące liście mają więcej czasu na akumulację zdeponowanych zanieczyszczeń (Bell i Treshow, 2004). A zatem zimozielone lasy iglaste, nie zrzucające liści na zimę, wykazują największą wrażliwość na działanie zanieczyszczeń powietrza.

Rozmiar szparek liści waha się od 8  $\mu\text{m}$  do 10  $\mu\text{m}$ , zatem cząstki pyłu o średnicach zastępczych zbliżonych do średnicy szparek mogą je zatykać, natomiast mniejsze cząstki mogą przedostawać się do wnętrza tkanek liści. Większe cząstki nie przenikają przez szparki, ale ich depozycja na liściach może mieć wpływ na przebieg fotosyntezy i innych procesów metabolicznych roślin, poprzez blokowanie dostępu promieniowania słonecznego. Liście większości roślin (oprócz mchów i porostów) są chronione kutykulą (nabłonkiem), w związku z czym potencjalne oddziaływanie pyłów jest mniejsze w przypadku cząstek pyłu osiadających na powierzchni liści niż cząstek penetrujących w ich głąb. W związku z tym, że wiele liści ma aparaty szparkowe na spodniej stronie, zablokowanie otworu lub przedostanie się pyłu przez szparkę wymaga wystąpienia turbulencji wokół i pod powierzchnią liści (Bell i Treshow, 2004). Cząstki które przenikają przez aparaty szparkowe do tkanek mezofilu, mogą powodować wzrost temperatury liści oraz zmianę ilości chlorofilu i składników mineralnych w liściach (US EPA, 2009).

Pyły, podobnie jak inne zanieczyszczenia powietrza, zaliczają się do tzw. czynników usposabiających lub/i wyzwalających choroby roślin. Ich oddziaływanie zmniejsza odporność roślin na stresy biotyczne, jak choroby grzybowe, wirusowe, patogeny i szkodniki (Juda-Rezler, 2006).

Najważniejsze efekty środowiskowe związane z depozycją pyłu występują jednak w glebie. W strefie korzeniowej pyły wpływają głównie na wzrost bakterii i grzybów biorących udział w obiegu składników odżywczych oraz pobieraniu składników pokarmowych przez rośliny. Większość metali ciężkich w glebie jest trwale związana w związkach organicznych i nieorganicznych, w formach trudno dostępnych dla roślin przy obojętnym i zasadowym odczynie gleby. Dopiero w wyniku obniżenia pH gleby stają się one dostępne dla korzeni roślin. Część metali zdeponowanych w glebie może być wymywana bezpośrednio do wód podziemnych. Zwiększona depozycja kationów zasadowych może natomiast neutralizować negatywne skutki zakwaszenia gleb i wód powierzchniowych (Grantz i in., 2003).

Liczne badania potwierdziły wpływ depozycji zanieczyszczeń pyłowych na zmianę składu chemicznego gleby i w konsekwencji zmiany w obrębie składu gatunkowego zbiorowisk roślinnych. Przykładem mogą być wrzosowiska w Wielkiej Brytanii. Charakteryzowały się one niskim pH (3-4) i obecnością typowych krzewów wrzosowatych. Emisje zanieczyszczeń pyłowych z pobliskich kamieniołomów spowodowały podwyższenie pH, wycofanie się tych gatunków, a także wpłynęły negatywnie na bezkręgowce zamieszkujące wrzosowiska (Bell i Treshow, 2004).

Niektóre gatunki roślin zdolne do usuwania cząstek pyłu z atmosfery mogą być wykorzystywane do poprawy jakości powietrza. Najczęściej wykorzystywane są w tym celu drzewa o gęstym ulistnieniu, zwłaszcza szybko rosnące zimozielone gatunki zapewniające całoroczną ochronę (Bell i Treshow, 2004).

Depozycja zanieczyszczeń pyłowych jest także przyczyną zanieczyszczenia wód powierzchniowych i podziemnych. Kationy zasadowe wchodzące w skład pyłów deponowanych w wodach powierzchniowych, podobnie jak w przypadku gleby, mogą przeciwdziałać ich ewentualnemu zakwaszeniu. Najbardziej niebezpieczne dla środowiska wodnego, podobnie jak dla pozostałych elementów środowiska, są metale ciężkie zawarte w pyłach. W wodach powierzchniowych metale akumulują się w osadach dennych i organizmach żywych, dostając się do łańcucha pokarmowego, a ich stężenie wzrasta ze wzrostem poziomu troficznego (LaBrecque i in., 2004; Thevenon i in., 2011).

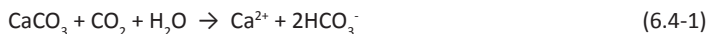
## 6.4. WPŁYW NA MATERIAŁY

*dr inż. Magdalena Reizer*

Depozycja pyłu na powierzchni materiałów budowlanych, w tym także zabytków i pomników, prowadzi do ich uszkodzeń zarówno fizycznych, jak i estetycznych, powodując zarówno wymierne straty finansowe, jak i niewymierne straty dziedzictwa kulturowego ludzkości (Juda-Rezler, 2006). Materiały budowlane – metale, kamienie, cement, farby – ulegają naturalnej degradacji w wyniku biodeterioracji lub działania czynników

meteorologicznych (wiatru, wilgotności, temperatury, promieniowania słonecznego). Jednak zanieczyszczenia powietrza, w tym także pył, przyspieszają korozję metali oraz niszczenie materiałów wykonanych z kamienia. Dotyczy to zwłaszcza żelaza i stali oraz wapienia, marmuru i cementu.

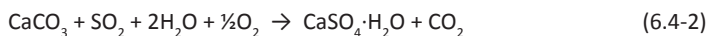
W wyniku naturalnego wietrzenia skał, takich jak wapień, marmur czy dolomit, węglan wapnia ( $\text{CaCO}_3$ ), z którego są one zbudowane, ulega rozpuszczeniu w „czystej” wodzie opadowej zawierającej  $\text{CO}_2$ :



Wodorowęglan wapnia ( $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ ), powstający w wyniku reakcji 6.4-1, jest około 100 razy bardziej rozpuszczalny w wodzie niż węglan wapnia. Przy pH opadu powyżej 4 naturalny rozpad węglanu wapnia stanowi główny proces niszczenia materiałów budowlanych, stanowiąc nawet 70% uszkodzeń nowych materiałów (Harris, 2001).

Głównym zanieczyszczeniem przyspieszającym naturalny proces wietrzenia skał wapiennych są związki siarki, które rozpuszczone w opadach, tworzą słaby kwas siarkawy ( $\text{H}_2\text{SO}_3$ ) i mocny kwas siarkowy ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). W wyniku reakcji obu kwasów z kamieniem wapiennym powstaje siarczyn wapnia ( $\text{CaSO}_3$ ) oraz siarczan wapnia ( $\text{CaSO}_4$ , gips), tworzące na powierzchni budowli powłokę, która naturalnie ma barwę białą. Jednak w atmosferze zawierającej zanieczyszczenia, cząstki pyłu wnikają w tę powłokę, tworząc charakterystyczną czarną skorupę (ang. *black crust*) (Harris, 2001).

Czynnikiem determinującym powstawanie gipsu jest woda, bowiem w przypadku jej braku tworzy się tylko  $\text{CaSO}_3$  i nie zachodzi powstawanie skorupy. Powstające uszkodzenia budowli z kamienia wapiennego wynikają jednak przede wszystkim z reakcji powstawania gipsu:



która jest katalizowana przez obecne w pyłe zawieszonym pierwiastki śladowe (m.in. Fe, V, Cr, Ni, Pb) oraz cząstki sadzy (Rodríguez-Navarro i Sebastian, 1996). Powstający w wyniku reakcji 6.4-2 uwodniony gips ma postać krystaliczną. Jeśli powierzchnia kamienia nie jest obmywana przez opady, na osłoniętych częściach elewacji, gromadzi się warstwa, która z czasem czernieje w wyniku depozycji zanieczyszczeń pyłowych. Wraz ze wzrostem grubości skorupy, powstają złuszczenia i zaczyna ona odpadać od kamienia, pogarszając walory estetyczne budowli. W przypadku, gdy powierzchnia kamienia jest obmywana przez opady, dochodzi do wymywania gipsu, który jest 100 razy bardziej rozpuszczalny w wodzie niż  $\text{CaCO}_3$  (Harris, 2001). W konsekwencji prowadzi to do zatarcia kształtów i konturów rzeźb i nieodwracalnego uszkodzenia budowli i pomników (Rys. 6.4-1).



Rysunek 6.4-1. Gotyckie zakończenia rynny dachowej (tzw. gargulce) z Katedry Notre-Dame w Paryżu: a) odrestaurowane, b) uszkodzone w wyniku wymywania gipsu (zdjęcie: M. Reizer).

Depozycja pyłu zawieszonego na powierzchni metali przyspiesza ich korozję poprzez jeden z następujących mechanizmów (Ameur-Boudabbous i in., 2014):

- efekty zróżnicowanego napowietrzenia poszczególnych fragmentów powierzchni – na fragmentach powierzchni, do których dostęp tlenu jest swobodny, zachodzą reakcje depolaryzacji tlenowej (katodowe), a korozyjne ubytki metalu pojawiają się w ich pobliżu (anodowe utlenianie metalu);
- zwiększenie przewodności warstwy powierzchniowej wilgoci powstałej w wyniku rozpuszczenia substancji jonowych zawartych w cząstkach pyłu;
- promowania utleniania  $\text{SO}_2$  do kwasu siarkowego w wyniku aktywności katalitycznej pierwiastków śladowych zawartych w pyłe.

Depozycja pyłów wpływa także na trwałość farb i lakierów, powodując ich przebarwienia, utratę połysku, powstawanie pęcherzy i łuszczenie. Zanieczyszczenia pyłowe wpływają jednocześnie na szybsze brudzenie się materiałów budowlanych i powłok malowanych. Zwiększona częstotliwość czyszczenia lub malowania zabrudzonych powierzchni stanowi znaczne obciążenie ekonomiczne oraz prowadzi do szybszego zużywania materiałów (US EPA, 2009).

Pyły drobne przenikają do wnętrza budynków, w tym także dziedzictwa kulturowego, nie tylko przez otwory, ale także poprzez pęknięcia w ścianach i wloty filtrów. Większe cząstki są deponowane na powierzchniach zbiorów muzealnych i bibliotecznych. Natomiast cząstki submikronowe przedostając się w przerwy pomiędzy książkami, a następnie wnikając w przerwy między stronami, mogą deponować się na wewnętrznych powierzchniach książek (Smolík i in., 2013).



## 7. PRZEPISY PRAWNE

dr inż. Barbara Toczko

Stan zanieczyszczenia powietrza pyłem zawieszonym zależy głównie od wielkości i przestrzennego rozkładu emisji powierzchniowej, emisji ze źródeł punktowych i mobilnych, jak również przepływów transgranicznych i przemian fizyko-chemicznych zachodzących w atmosferze. Procesy te mają wpływ zarówno na kształtowanie się tzw. tła zanieczyszczeń będącego wynikiem ustalania się stanu równowagi dynamicznej w dalszej odległości od źródeł emisji, jak również mają wpływ na zasięg występowania podwyższonych stężeń pyłu zawieszonego w rejonie bezpośredniego oddziaływania źródeł. 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 emisję 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.

### 7.1 PUŁAPY EMISJI ZANIECZYSZCZEŃ

W ramach Konwencji w sprawie transgranicznego zanieczyszczenia powietrza na dalekie odległości<sup>5</sup> zawartej pod auspicjami Europejskiej Komisji Gospodarczej ONZ (EKG ONZ), w protokole z 1999 r. w sprawie przeciwdziałania zakwaszeniu, eutrofizacji i powstawaniu ozonu w warstwie przyziemnej (protokół z Göteborga) dla poszczególnych krajów określone zostały pułapy emisji do powietrza podstawowych zanieczyszczeń gazowych, będących jednocześnie prekursorami pyłu wtórnego (SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, NH<sub>3</sub> 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 SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, NH<sub>3</sub> i NMLZO, a także określono pułap emisji dla pyłu PM<sub>2,5</sub> (Decision EB, 2012). Nowe cele redukcyjne powinny zostać osiągnięte do 2020 r.

W Komisji Europejskiej (KE) trwają prace nad nową dyrektywą ustanawiającą jeszcze bardziej ambitne cele w zakresie całkowitej redukcji emisji ww. zanieczyszczeń do osiągnięcia do roku 2030, prace te prawdopodobnie zakończą się w roku 2016.

Tabela 7-1. Pułapy emisji zanieczyszczeń określone dla Polski w protokole z Göteborga.

Termin osiągnięcia pułapu	SO <sub>2</sub> [Gg/rok]	NO <sub>x</sub> [Gg/rok]	NH <sub>3</sub> [Gg/rok]	NMLZO [Gg/rok]	pył PM <sub>2,5</sub> [Gg/rok]
2010	1 397	879	468	800	-
2020	501,84	606,20	267,30	444,75	111,72

<sup>5</sup> 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)*.

## 7.2 STANDARDY EMISYJNE

Jednym ze skutecznych instrumentów zapobiegania zanieczyszczeniu powietrza ze źródeł przemysłowych oraz z transportu są normy emisyjne. Mając powyższe na uwadze na poziomie Unii Europejskiej (UE) określone zostały zarówno standardy emisji zanieczyszczeń do powietrza z dużych instalacji jak i normy emisyjne dla pojazdów silnikowych.

W celu ograniczenia skutków emisji zanieczyszczeń dla zdrowia ludzi i dla środowiska oraz dotrzymania przez kraje członkowskie krajowych pułapów emisji oraz poziomów dopuszczalnych zanieczyszczeń w powietrzu 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, str. 17), określono m.in. nowe, znacznie zaostrzone, standardy emisji dla instalacji energetycznego spalania paliw o nominalnej mocy cieplnej  $\geq 50$  MW dla pyłu (pył całkowity bez podziału na frakcje) i jego prekursorów ( $\text{SO}_2$  i  $\text{NO}_x$  w przeliczeniu na dwutlenek azotu). Na przykład dla istniejących źródeł opalanych węglem kamiennym, które zostały oddane do użytkowania przed dniem 29 marca 1990 r., o nominalnej mocy cieplnej od 50 do 100 MW, z dniem 1 stycznia 2016 r. standardy emisyjne dla pyłu zmniejszają się ze  $100 \text{ mg/m}_u^3$  na  $30 \text{ mg/m}_u^3$ , dwutlenku siarki z  $1500 \text{ mg/m}_u^3$  na  $400 \text{ mg/m}_u^3$ , a tlenków azotu z  $600 \text{ mg/m}_u^3$  na  $300 \text{ mg/m}_u^3$ . Standardy podane są w miligramach substancji na metr sześcienny gazów odlotowych, odniesionych do warunków umownych, czyli w temperaturze 273,15 K, pod ciśnieniem 101,3 kPa i po odliczeniu zawartości pary wodnej w gazach odlotowych, przy znormalizowanej zawartości  $\text{O}_2$  wynoszącej 6 % dla paliw stałych, 3 % dla obiektów energetycznego spalania innych niż turbiny gazowe i silniki gazowe wykorzystujących paliwa płynne i gazowe, oraz 15 % dla turbin i silników gazowych. 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  $< 5$  MW. Jednocześnie w dniu 25 listopada 2015 r. uchwalona została dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) 2015/2193 w sprawie ograniczenia emisji niektórych zanieczyszczeń do powietrza ze średnich obiektów energetycznego spalania (Medium Combustion Plant Directive zwana dyrektywą MCP) (Dz. Urz. UE L 313 z 28.11.2015, str. 1), w której ustanowiono na poziomie europejskim dopuszczalne poziomy emisji dla instalacji spalania paliw o nominalnej mocy cieplnej  $\geq 1$  MW i  $< 50$  MW. Poziomy te są znacznie ostrzejsze aniżeli standardy określone dotychczas w przepisach polskich. Dyrektywa MCP zobowiązuje państwa UE do transpozycji jej przepisów do grudnia 2017 r.

Obowiązujące w UE normy emisji spalin definiują wymagania w odniesieniu do silników samochodów osobowych i dostawczych (Euro 6) oraz ciężarowych i autobusów (Euro VI). Mechanizm działania norm Euro polega na implementacji granicznych wartości emisji spalin, które muszą spełnić pojazdy lub silniki samochodów ciężarowych, aby otrzymać homologację niezbędną do poruszania się po drogach UE. 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).

Normy Euro 6 w zakresie homologacji nowych pojazdów osobowych i dostawczych zaczęły obowiązywać od 1 września 2014 r., od 1 września 2015 r. normy te obowiązują również w zakresie rejestracji oraz sprzedaży nowych typów pojazdów. W porównaniu z normami Euro 5 dopuszczalne poziomy emisji zostały zmniejszone w odniesieniu do samochodów z silnikiem o zapłonie samoczynnym (Diesla), normy dla samo-

chodów o zapłonie iskrowym (benzynowych) pozostały bez zmian. Redukcje te dotyczą przede wszystkim emisji tlenków azotu i pyłu.

Tabela 7-2. Normy emisji spalin dla samochodów osobowych i dostawczych.

Norma	Termin wejścia w życie	Rodzaj silnika	CO	HC	NMHC	NO <sub>x</sub>	HC+NO <sub>x</sub>	PM
<b>Dopuszczalna emisja dla samochodów osobowych i samochodów dostawczych o masie ≤1305 kg w [g/km]</b>								
Euro 5	Wrzesień 2009	Diesel	0,500	-	-	0,180	0,230	0,005
Euro 6	Wrzesień 2014	Diesel	0,500	-	-	0,080	0,170	0,005
Euro 5	Wrzesień 2009	Benzynowy	1,000	0,100	0,068	0,060	-	0,005
Euro 6	Wrzesień 2014	Benzynowy	1,000	0,100	0,068	0,060	-	0,005
<b>Dopuszczalna emisja dla samochodów dostawczych o masie 1305 - 1760 kg w [g/km]</b>								
Euro 5	Wrzesień 2010	Diesel	0,630	-	-	0,235	0,295	0,005
Euro 6	Wrzesień 2015	Diesel	0,630	-	-	0,105	0,195	0,005
Euro 5	Wrzesień 2010	Benzynowy	1,810	0,130	0,090	0,075	-	0,005
Euro 6	Wrzesień 2015	Benzynowy	1,810	0,130	0,090	0,075	-	0,005
<b>Dopuszczalna emisja dla samochodów dostawczych o masie 1760 - 3500 kg w [g/km]</b>								
Euro 5	Wrzesień 2010	Diesel	0,740	-	-	0,280	0,350	0,005
Euro 6	Wrzesień 2015	Diesel	0,740	-	-	0,125	0,215	0,005
Euro 5	Wrzesień 2010	Benzynowy	2,270	0,160	0,108	0,082	-	0,005
Euro 6	Wrzesień 2015	Benzynowy	2,270	0,160	0,108	0,082	-	0,005

Normy Euro VI dla samochodów ciężarowych w przeciwieństwie do norm Euro 6 w zakresie homologacji nowych pojazdów osobowych i dostawczych są określone nie dla pojazdów, a dla silników i określają one graniczne wartości emisji zanieczyszczeń zarówno dla silników pracujących w warunkach ustalonych (ESC) jak i w warunkach niustalonych (ETC). Normy emisji spalin Euro VI dla nowo rejestrowanych samochodów ciężarowych i autobusów obowiązują od 31 grudnia 2013 r.

Tabela 7-3. Normy Euro VI emisji spalin dla silników samochodów ciężarowych.

Warunki pracy silnika	Rodzaj silnika	CO [mg/KWh]	THC [mg/KWh]	NMHC [mg/KWh]	CH <sub>4</sub> [mg/KWh]	NO <sub>x</sub> [mg/KWh]	NH <sub>3</sub> [ppm]	Masa cząstek stałych [mg/KWh]
ESC	silnik o zapłonie samoczynnym	1500	130	-	-	400	10	10
ETC	silnik o zapłonie samoczynnym	4000	160	-	-	400	10	10
ETC	silnik o zapłonie iskrowym	4000		160	500	400	10	10

## 7.3 NORMY JAKOŚCI POWIETRZA DLA PYŁU ZAWIESZONEGO

Mając na uwadze negatywny wpływ pyłu zawieszonego na zdrowie ludzi, wiele krajów oraz UE ustanowiła cele dotyczące stężeń tego zanieczyszczenia w powietrzu atmosferycznym. Szczególna uwaga jest obecnie zwrócona na drobne frakcje pyłu i ich wpływ na zdrowie ludzi. Do tej pory nie określono progu, poniżej którego pył zawieszony PM<sub>10</sub> i PM<sub>2,5</sub> nie stanowiłby zagrożenia, dlatego też zanieczyszczenie to traktuje się odmiennie niż pozostałe i wiele krajów posiada normy jakości powietrza dla PM. W prawodawstwie UE normowane są również wybrane metale ciężkie i benzo(a)piren znajdujące się w pyłe zawieszonym.

Na poziomie UE normy jakości powietrza, w tym normy dla pyłu zawieszonego PM<sub>10</sub> i PM<sub>2,5</sub> oraz wybranych zanieczyszczeń zawartych w pyłe PM<sub>10</sub> zostały określone w dyrektywie Parlamentu Europejskiego i Rady 2008/50/WE z dnia 21 maja 2008 r. w sprawie jakości powietrza i czystsze powietrza dla Europy (Dz. Urz. UE L 152 z 11.06.2008, str.1) i 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 (Dz. Urz. UE L 23 z 26.01.2005, str.3). 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<sub>2,5</sub>, 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).

Normy określone w ww. rozporządzeniu obowiązują na terenie całej UE, z wyjątkiem poziomu informowania i poziomu alarmowego dla pyłu zawieszonego PM<sub>10</sub>, które na poziomie unijnym nie zostały określone.

Dla pyłu PM<sub>10</sub> i PM<sub>2,5</sub> oraz ołowiu w pyłe PM<sub>10</sub> obowiązują poziomy dopuszczalne, natomiast dla arsenu, kadmu, niklu i benzo(a)pirenu zawartych w pyłe PM<sub>10</sub> - poziomy docelowe. Dla pyłu PM<sub>2,5</sub> określony został jednocześnie pułap stężenia ekspozycji oraz cel redukcji narażenia - normy te odnoszą się do obszarów tła miejskiego w miastach powyżej 100 tys. mieszkańców i w aglomeracjach<sup>6</sup>.

Definicje poszczególnych norm jakości powietrza, o których mowa powyżej, zostały transponowane do prawodawstwa polskiego ustawą z dnia 27 kwietnia 2001 r. – Prawo ochrony środowiska (Dz. U. z 2013 r., poz. 1232 z późn. zm.) zwaną dalej ustawą Poś (Ustawa Poś, 2001), i tak:

- **poziom dopuszczalny** jest to stężenie substancji, które ma być osiągnięte w określonym terminie i które po tym terminie nie powinno być przekraczane; poziomy dopuszczalne są standardami jakości powietrza, co oznacza iż poziomy te muszą być osiągnięte w określonym czasie przez środowisko jako całość lub jego poszczególne elementy przyrodnicze;
- **poziom docelowy** jest to stężenie substancji, które ma być osiągnięte w określonym czasie za pomocą ekonomicznie uzasadnionych działań technicznych i technologicznych. Poziomy docelowe ustalono w celu unikania, zapobiegania lub ograniczania szkodliwego wpływu substancji na zdrowie ludzi lub środowisko jako całość;
- **poziom informowania** jest to stężenie substancji w powietrzu, powyżej którego istnieje zagrożenie zdrowia ludzkiego wynikające z krótkotrwałego narażenia na działanie zanieczyszczeń wrażliwych grup ludności, w przypadku którego, niezbędna jest natychmiastowa i właściwa informacja;
- **pułap stężenia ekspozycji** jest to stężenie substancji w powietrzu wyznaczone na podstawie wartości krajowego wskaźnika średniego narażenia, w celu ograniczenia szkodliwego wpływu danej substancji na zdrowie ludzi, które ma być osiągnięte w określonym terminie; pułap stężenia ekspozycji jest standardem jakości powietrza i został określony jedynie dla pyłu PM<sub>2,5</sub>;
- **krajowy cel redukcji narażenia** jest to procentowe zmniejszenie krajowego wskaźnika średniego narażenia dla roku odniesienia, w celu ograniczenia szkodliwego wpływu danej substancji na zdrowie ludzi, które ma być osiągnięte w określonym terminie; cel ten został określony jedynie dla pyłu PM<sub>2,5</sub>.

<sup>6</sup> Aglomeracja - oznacza miasto lub grupę miast o liczbie mieszkańców przekraczającej 250 000.

Ponadto, w prawodawstwie polskim dla czterech zanieczyszczeń, w tym dla pyłu PM10 jest określony **poziom alarmowy** – jest to poziom substancji w powietrzu, którego nawet krótkotrwałe przekroczenie może powodować zagrożenie dla zdrowia ludzi.

**Krajowy wskaźnik średniego narażenia (WK)** nie jest normą jakości powietrza, ale służy do oceny dotrzymania ww. norm dla pyłu zawieszonego PM2,5: pułapu stężenia ekspozycji i krajowego celu redukcji narażenia i jest zdefiniowany jako średni poziom substancji w powietrzu wyznaczony na podstawie pomiarów przeprowadzonych na obszarach tła miejskiego w miastach o liczbie mieszkańców większej niż 100 tysięcy i aglomeracjach na terenie całego kraju. Sposób obliczania **WK** określa rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 13 września 2012 r. w sprawie sposobu obliczania wskaźników średniego narażenia oraz sposobu oceny dotrzymania pułapu stężenia ekspozycji (Dz. U. z 2012 r., poz. 1029). Rozporządzenie to określa również sposób liczenia wskaźników średniego narażenia dla poszczególnych miast powyżej 100 tys. mieszkańców i aglomeracji o liczbie mieszkańców większej niż 250 tysięcy.

Tabela 7-4. Normy jakości powietrza dla pyłu zawieszonego oraz zanieczyszczeń oznaczanych w tym pyłe, określone w prawie polskim. Źródło: RMŚ 2012c i RMŚ 2012a.

Nazwa zanieczyszczenia	Okres uśredniania wyników pomiarów	Nazwa wartości normowanej	Wartość <sup>8)</sup> [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]	Termin osiągnięcia
Pył zawieszony PM10	24 godziny	poziom dopuszczalny	50 <sup>1)2)</sup>	2005
	rok kalendarzowy	poziom dopuszczalny	40 <sup>1)</sup>	2005
	24 godziny	poziom informowania	200 <sup>3)4)</sup>	2012
	24 godziny	poziom alarmowy	300 <sup>3)</sup>	2012
Pył zawieszony PM2,5	rok kalendarzowy	poziom docelowy	25 <sup>1)</sup>	2010
	rok kalendarzowy	poziom dopuszczalny	25 <sup>1)</sup>	2015 (faza I)
	rok kalendarzowy	poziom dopuszczalny	20 <sup>1)</sup>	2020 (faza II)
	trzy lata kalendarzowe <sup>5)</sup>	pułap stężenia ekspozycji	20 <sup>1)</sup>	2015
	trzy lata kalendarzowe <sup>5)</sup>	krajowy cel redukcji narażenia	18 <sup>1)</sup>	2020
Ołów (Pb) <sup>6)</sup>	rok kalendarzowy	poziom dopuszczalny	0,5	2005
Arsen (As) <sup>6)</sup>	rok kalendarzowy	poziom docelowy	6 ng/m <sup>3</sup>	2013
Nikiel (Ni) <sup>6)</sup>	rok kalendarzowy	poziom docelowy	20 ng/m <sup>3</sup>	2013
Kadm (Cd) <sup>6)</sup>	rok kalendarzowy	poziom docelowy	5 ng/m <sup>3</sup>	2013
Benzo(a)piren <sup>7)</sup>	rok kalendarzowy	poziom docelowy	1 ng/m <sup>3</sup>	2013

<sup>1)</sup> Stężenie pyłu o średnicy aerodynamicznej ziaren do 10  $\mu\text{m}$  (PM10) i 2,5  $\mu\text{m}$  (PM2,5) mierzone metodą wagową z separacją frakcji lub metodami uznany za równorzędne.

<sup>2)</sup> Dopuszczalna częstość przekraczania normy w roku kalendarzowym – 35 razy

<sup>3)</sup> Stężenie pyłu o średnicy aerodynamicznej ziaren do 10  $\mu\text{m}$  (PM10) mierzone urządzeniami do pomiarów automatycznych z zastosowaniem metod równoważnych metodzie referencyjnej

<sup>4)</sup> Wartość progowa informowania społeczeństwa o ryzyku wystąpienia przekroczenia poziomu alarmowego dla pyłu PM10.

<sup>5)</sup> Od 2012 r. trzyletnia średnia krocząca uśredniona ze wszystkich punktów pomiarowych prowadzących pomiary wskaźnika średniego narażenia na pył PM2,5.

<sup>6)</sup> Suma metalu i jego związków w pyłe zawieszonym PM10.

<sup>7)</sup> Całkowita zawartość benzo(a)pirenu w pyłe zawieszonym PM10.

<sup>8)</sup> Poziomy dla pyłu zawieszonego w powietrzu ustala się w warunkach rzeczywistych

Dla pyłu PM<sub>2,5</sub>, dla każdego roku z lat 2010-2014, określony został margines tolerancji, czyli wartość, o którą można było przekroczyć poziom dopuszczalny (25 µg/m<sup>3</sup>) bez konieczności podejmowania działań określonych w przypadku przekroczenia tego poziomu. Margines ten w roku 2012 wynosił 4 µg/m<sup>3</sup> i sukcesywnie malał, by w latach 2013-2014 osiągnąć wartość 1 µg/m<sup>3</sup> (RMŚ, 2012c).

**Światowa Organizacja Zdrowia** (WHO) przyjmując, iż nie ma bezpiecznego dla zdrowia stężenia pyłu zawieszonego w powietrzu, zaleca dla pyłów zawieszonych dużo niższe wartości stężeń niż normy UE określone w dyrektywach, zarówno w odniesieniu do dopuszczalnego krótkotrwałego jak i długotrwałego narażenia na pył zawieszony.

Tabela 7-5. Zalecenia WHO w odniesieniu do stężeń dla pyłu zawieszonego w powietrzu (WHO, 2006a).

Zanieczyszczenie	Okres uśredniania wyników pomiarów	Zalecane stężenia, które nie powinny być przekraczane [µg/m <sup>3</sup> ]
Pył zawieszony PM <sub>10</sub>	24 godziny	50
Pył zawieszony PM <sub>10</sub>	rok kalendarzowy	20
Pył zawieszony PM <sub>2,5</sub>	24 godziny	25
Pył zawieszony PM <sub>2,5</sub>	rok kalendarzowy	10

W **Szwajcarii** normy jakości powietrza dla pyłu PM<sub>10</sub> są bardzo zbliżone do zaleceń WHO, określono tam standardy jakości powietrza w odniesieniu do średniego rocznego stężenia pyłu zawieszonego PM<sub>10</sub> na poziomie 20 µg/m<sup>3</sup> oraz 24 godzinnego stężenia pyłu zawieszonego PM<sub>10</sub> na poziomie 50 µg/m<sup>3</sup>, poziom ten może być przekroczony tylko raz w roku. W Szwajcarii nie ma standardów dla pyłu PM<sub>2,5</sub>.

Normy jakości powietrza w odniesieniu do pyłu zawieszonego w wielu krajach poza europejskich są również nieco ostrzejsze niż określone w dyrektywach UE. W **Stanach Zjednoczonych Ameryki Północnej** dla pyłu PM<sub>10</sub> obowiązuje jedynie norma 24 godzinna na poziomie 150 µg/m<sup>3</sup>, przy czym liczba dni z przekroczeniami tej wartości liczona jako średnia trzyletnia nie może być większa od 1. Dla pyłu PM<sub>2,5</sub> obowiązują natomiast trzy normy (<https://www.epa.gov/laws-regulations>):

- dla rocznego okresu uśredniania, w odniesieniu do ochrony zdrowia ludzi, w tym grup szczególnie narażonych takich jak dzieci, astmatycy i osoby starsze - obowiązuje norma na poziomie 12 µg/m<sup>3</sup>;
- dla rocznego okresu uśredniania, w odniesieniu do ochrony roślin, zwierząt, budynków - obowiązuje norma na poziomie 15 µg/m<sup>3</sup>;
- dla 24-godzinnego okresu uśredniania, zarówno w odniesieniu do ochrony zdrowia ludzi, zwierząt i roślin obowiązuje norma na poziomie 35 µg/m<sup>3</sup>, przy czym liczba dni z przekroczeniami tej wartości liczona jako średnia trzyletnia nie może być większa od 7.

W **Kanadzie** od 2015 r. obowiązują nowe normy jakości powietrza dla pyłu PM<sub>2,5</sub>. Normę średnią 24 godzinną ustanowiono na poziomie 28 µg/m<sup>3</sup>, przy czym liczba dni z przekroczeniami tej wartości liczona jako średnia trzyletnia nie może być większa od 7, a średnią roczną liczoną jako średnią w okresie trzech kolejnych lat – na poziomie 10 µg/m<sup>3</sup>.

W **Australii** dla pyłu zawieszonego obligatoryjna jest jedynie norma 24 godzinna dla pyłu zawieszonego PM<sub>10</sub> na poziomie 50 µg/m<sup>3</sup>, która może być przekraczana jedynie przez 5 dni w roku. Dodatkowo zalecana jest norma dla pyłu zawieszonego PM<sub>2,5</sub> na poziomie 8 µg/m<sup>3</sup> w odniesieniu do średniej rocznej i 25 µg/m<sup>3</sup> w odniesieniu do średniej 24 godzinnej.

W **Chinach** natomiast obowiązywały normy jakości powietrza dla pyłu zawieszonego dużo mniej rygorystyczne niż w UE i były one uzależnione od typu obszaru. Odrębne normy ustanowiono tam dla obszarów

będących rezerwatami przyrody, uzdrowiskami oraz innymi obszarami wymagającymi specjalnej ochrony (klasa I), miejskich obszarów mieszkaniowych, handlowych oraz obszarów wiejskich (klasa II) oraz obszarów przemysłowych i o dużym natężeniu ruchu samochodowego (klasa III). Mając jednak na uwadze konieczność skuteczniejszej ochrony środowiska oraz zdrowia ludzi od 1 stycznia 2016 r. w Chinach weszły w życie nowe zastrzone standardy jakości powietrza dla pyłu PM10 i wprowadzone zostały normy dla pyłu zawieszony PM2,5. Jednocześnie zmniejszona została liczba klas obszarów poprzez połączenie klasy II i III. Szczegółowe informacje na temat chińskich norm jakości powietrza przedstawiono w tabeli 7-6.

Tabela 7-6. Normy jakości powietrza dla pyłu zawieszony w Chińskiej Republice Ludowej.

Typ obszaru	Okres uśredniania wyników pomiarów	Wartość normy dla pyłu zawieszony PM10 [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]	Wartość normy dla pyłu zawieszony PM2,5 [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]	Rok obowiązywania normy
rezerваты przyrody, uzdrowiska oraz inne obszary wymagające specjalnej ochrony (klasa I)	24 godziny	50	-	do 2016 r.
	24 godziny	150 stężenie maksymalne	-	do 2016 r.
	24 godziny	50	35	od 2016 r.
	rok kalendarzowy	40	15	od 2016 r.
miejskie obszary mieszkaniowe, handlowe oraz obszary wiejskie (klasa II)	24 godziny	150	-	do 2016 r.
	24 godziny	500 stężenie maksymalne	-	do 2016 r.
obszary przemysłowe, obszary o dużym natężeniu ruchu samochodowego (klasa III)	24 godziny	250	-	do 2016 r.
	24 godziny	700 stężenie maksymalne	-	do 2016 r.
miejskie obszary mieszkaniowe, handlowe, obszary wiejskie, przemysłowe, obszary o dużym natężeniu ruchu samochodowego (klasa II i III)	24 godziny	150	75	od 2016 r.
	rok kalendarzowy	70	35	od 2016 r.

## 7.4 PRZEPISY W ZAKRESIE POMIARÓW I OCEN JAKOŚCI POWIETRZA

Monitoring jakości powietrza w Polsce obejmujący pomiary, oceny i prognozy prowadzony jest w ramach Państwowego Monitoringu Środowiska (PMŚ), a zakres informacji wytwarzanych w ramach tego systemu określa ustawa Poś – art. 25 i 26 (Ustawa Poś, 2001). Informacje wytwarzane w ramach monitoringu jakości powietrza, w tym informacje o zanieczyszczeniu powietrza pyłem zawieszonym oraz zanieczyszczeniami zawartymi w pyłe, wspomagają działania na rzecz ochrony powietrza poprzez systematyczne informowanie zarówno organów administracji rządowej jak i samorządowej oraz społeczeństwa o jakości powietrza, dotrzymywaniu norm jakości środowiska określonych przepisami oraz obszarach występowania przekroczeń tych norm

Corocznie wojewódzkie inspektoraty ochrony środowiska dokonują oceny jakości powietrza w strefach<sup>7</sup> pod kątem ochrony zdrowia ludzi. Wśród 11 zanieczyszczeń podlegających ocenie są: pył zawieszony PM10 i pył zawieszony PM<sub>2,5</sub>, a także zanieczyszczenia oznaczane w PM10 takie jak: metale ciężkie (ołów, kadm, nikiel i arsen) i benzo(a)piren. Oceny jakości powietrza pod kątem zanieczyszczenia pyłem PM10 i PM<sub>2,5</sub> są prowadzone wg zasad i kryteriów określonych w dyrektywie w sprawie jakości powietrza i czystszej powietrza dla Europy (Dyrektywa 2008/50/WE) natomiast oceny zanieczyszczenia powietrza zanieczyszczeniami oznaczanymi w pyłe wykonywane są wg zasad i kryteriów określonych w dyrektywie w sprawie arsenu, kadmu, niklu, rtęci i wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych w otaczającym powietrzu (Dyrektywa 2004/107/WE). Obydwie te dyrektywy zostały transponowane do prawodawstwa polskiego

Przepisy ogólne dotyczące zasad i kryteriów oceny jakości powietrza, a także organów odpowiedzialnych za ich wykonywanie zostały określone w ustawie Poś w art. 85-95.

Zgodnie z art. 89 ust.1 wojewódzcy inspektorzy ochrony środowiska, w terminie do dnia 30 kwietnia każdego roku, dokonują oceny zanieczyszczenia powietrza w danej strefie za rok poprzedni. Ocena ta obejmuje m.in. pył zawieszony PM10 (pod kątem dotrzymania poziomu dopuszczalnego dla dobowego i rocznego okresu uśredniania) pył zawieszony PM<sub>2,5</sub> (pod kątem dotrzymania poziomu dopuszczalnego dla rocznego poziomu uśredniania na poziomie 25 µg/m<sup>3</sup> (faza I – do osiągnięcia do roku 2015))<sup>8</sup>, benzo(a)piren (pod kątem dotrzymania poziomu docelowego dla rocznego okresu uśredniania) oraz metale: arsen, kadm, nikiel i ołów (pod kątem dotrzymania poziomu docelowego dla rocznego okresu uśredniania).

Oceny jakości powietrza dokonuje się osobno dla każdego zanieczyszczenia na obszarze każdej z 46 stref obejmujących obszar całego kraju. Szczegółowy podział Polski na strefy określa rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 2 sierpnia 2012 r. w sprawie stref, w których dokonuje się oceny jakości powietrza (Dz. U. z 2012 r., poz. 914).

Wyniki oceny jakości powietrza, zgodnie z art. 89 ust. 6, wojewódzki inspektor ochrony środowiska przekazuje właściwemu zarządowi województwa, który z kolei jest zobligowany do opracowania i uchwalenia programu ochrony powietrza (POP), mającego na celu osiągnięcie norm jakości powietrza na obszarze strefy na której przekroczenia takie miały miejsce.

Przepisy szczegółowe dotyczące zasad wykonywania ocen jakości powietrza, w tym ocen pod kątem pyłu zawieszonego PM10 i PM<sub>2,5</sub> oraz zanieczyszczeń oznaczanych w pyłe zawieszonym PM10, określa rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 13 września 2012 r. w sprawie dokonywania oceny poziomów substancji w powietrzu (Dz. U. z 2012 r., poz. 1032).

<sup>7</sup> Zgodnie z art. 87 ust. 2 ustawy Poś strefę stanowi:

- aglomeracja o liczbie mieszkańców większej niż 250 tysięcy;
- miasto o liczbie mieszkańców powyżej 100 tysięcy;
- pozostały obszar województwa, niewchodzący w skład miast powyżej 100 tysięcy mieszkańców oraz aglomeracji.

<sup>8</sup> Roczna ocena zanieczyszczenia powietrza pyłem zawieszonym PM<sub>2,5</sub> za rok 2015 i oceny następne zostaną poszerzone o ocenę dotrzymania poziomu dopuszczalnego dla rocznego poziomu uśredniania na poziomie 20 µg/m<sup>3</sup> (faza II – do osiągnięcia w roku 2020).



Prawem określone są również terminy przekazywania wyników pomiarów i ocen jakości powietrza oraz zakres i sposób ich przekazywania przepisy w tym zakresie określone zostały rozporządzeniem Ministra Środowiska z dnia 10 września 2012 r. w sprawie zakresu i sposobu przekazywania informacji dotyczących zanieczyszczenia powietrza (Dz. U. z 2012 r., poz. 1034).

Na potrzeby ustalenia odpowiedniego sposobu oceny jakości powietrza m.in. pod kątem pyłu zawieszonego i zanieczyszczeń oznaczanych w tym pyłe, w poszczególnych strefach, zgodnie z art. 88 ust. 2 ustawy Poś wojewódzki inspektor ochrony środowiska dokonuje przynajmniej co 5 lat klasyfikacji stref, odrębnie pod kątem stężeń każdego zanieczyszczenia, wyodrębniając m.in. strefy, w których:

- przekroczony jest poziom dopuszczalny lub docelowy,
- przekroczony jest górny próg oszacowania<sup>9</sup>, przy czym poziom dopuszczalny lub docelowy jest dotrzymany,
- przekroczony jest dolny próg oszacowania<sup>10</sup>, przy czym górny próg oszacowania jest dotrzymany
- dolny próg oszacowania nie jest przekroczony.

Wyniki tej oceny decydują o metodach oceny stanowiących podstawę do rocznej oceny jakości powietrza, w tym o gęstości sieci pomiarowej.

Główny Inspektor Ochrony Środowiska zgodnie z art. 90 ust 6 ustawy Poś sprawuje nadzór nad ustaleniem przez wojewódzkiego inspektora ochrony środowiska sposobu oceny jakości powietrza, o której mowa w art. 88, oraz dokonywaniem oceny jakości powietrza i klasyfikacji stref.

Zarówno wyniki ocen jakości powietrza, wyniki pomiarów jak i meta-dane dotyczące pomiarów, stacji i stanowisk pomiarowych są corocznie przekazywane na poziom europejski do KE oraz do Europejskiej Agencji Środowiska (EEA). Przepisy związane z wypełnianiem obowiązków sprawozdawczych wynikających z prawa wspólnotowego określa decyzja KE 2011/850/UE z dnia 12 grudnia 2011 r. ustanawiająca zasady stosowania dyrektyw 2004/107/WE i 2008/50/WE Parlamentu Europejskiego i Rady w odniesieniu do systemu wzajemnej wymiany informacji oraz sprawozdań dotyczących jakości otaczającego powietrza (Dz. Urz. UE L 335 z 17.12.2011, str. 86) oraz wytyczne KE do tej decyzji (*Guidance on the Commission Implementing Decision laying down rules for Directives 2004/107/EC and 2008/50/EC of the European Parliament and of the Council as regards the reciprocal exchange of information and reporting on ambient air - Decision 2011/850/EU*).

System ocen jakości powietrza pod kątem pyłu zawieszonego w Polsce został szerzej omówiony w rozdziale 10.

<sup>9</sup> Górny próg oszacowania oznacza stężenie zanieczyszczenia w powietrzu, powyżej którego do oceny jakości powietrza stosuje się pomiary stałe lub kombinację pomiarów stałych i technik modelowania lub pomiarów wskaźnikowych.

<sup>10</sup> Dolny próg oszacowania oznacza stężenie zanieczyszczenia w powietrzu, poniżej którego do oceny jakości powietrza wystarczające jest stosowanie technik modelowania lub obiektywnego szacowania.

## 8. MONITORING PYŁU ZAWIESZONEGO W ATMOSFERZE

### 8.1. METODY POMIARU STĘŻENIA PYŁU ZAWIESZONEGO

*inż. Tomasz Frączkowski*

Monitoring jakości powietrza w Polsce prowadzony jest w ramach Państwowego Monitoringu Środowiska (PMŚ). Jednym z elementów badań zanieczyszczeń powietrza są pomiary stężeń pyłu zawieszonego PM10 i PM2,5. Pomiary te wykonywane są zgodnie z metodyką określoną w dyrektywie w sprawie jakości powietrza i czystszej powietrza dla Europy (Dyrektywa 2008/50/WE) oraz w rozporządzeniu Ministra Środowiska z dnia 13 września 2012 r. w sprawie dokonywania oceny poziomów substancji w powietrzu (RMŚ, 2012d). Zgodnie z tymi dokumentami pomiary stężeń pyłu zawieszonego PM10 i PM2,5, ze względu na swoją specyfikę, prowadzone mogą być za pomocą metod referencyjnych jak i za pomocą równoważnych metod ciągłych.

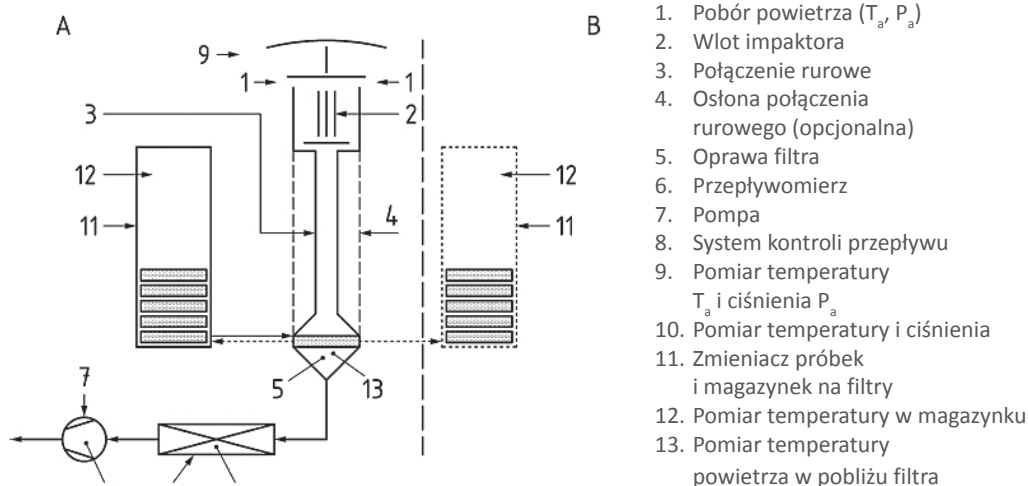
#### 8.1.1. POMIARY REFERENCYJNE PYŁU ZAWIESZONEGO PM10 I PM2,5

Europejskie standardy pomiarów referencyjnych pyłu zawieszonego PM10 i PM2,5 zostały zawarte w normie PN-EN 12341:2014 Powietrze atmosferyczne – Standardowa grawimetryczna metoda pomiarowa do określania stężeń masowych frakcji PM10 lub PM2,5 pyłu zawieszonego. Zgodnie z wymaganiami normy pomiar odbywa się za pomocą poborników (Rys. 8.1-1), w których powietrze zasysane jest ze stałą prędkością nominalną, wynoszącą 2,3 m<sup>3</sup>/h, przez głowicę separacyjną (Rys. 8.1-2). Właściwa frakcja pyłu osadza się na filtrze, który jest ekspozycyjny przez 24 godziny. Masa pyłu na filtrze określana jest poprzez proces ważenia filtrów przed i po ekspozycji filtra.

Kluczowe czynniki, które mogą mieć wpływ na otrzymywane wyniki i które są przedmiotem postępowania opisanego w przytoczonej normie:

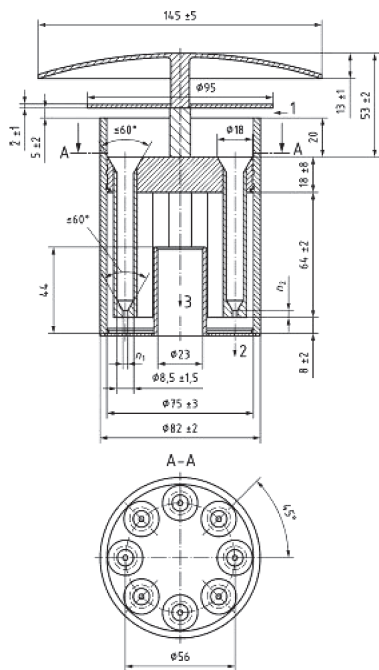
- różnice w projektowaniu i budowie głowic separacyjnych;
- wartość prędkości przepływu próbki;
- straty osadzania pyłu w rurze pomiędzy wlotem a filtrem;
- niekontrolowane straty w rurze pomiędzy wlotem a filtrem oraz na filtrze ze względu na parowanie wody i pół-lotnych cząstek pyłu w dowolnym czasie pomiędzy gromadzeniem a ważeniem;
- zmiany w wadze filtrów lub pyłu spowodowane np. absorpcją wody i pół-lotnych cząstek, błędnym dodaniem lub stratą materiału, elektrycznością statyczną.

Schemat sekwencyjnego systemu poboru pyłu PM10/PM2,5 przedstawiono na rysunku 8.1-1.



Rysunek 8.1-1. Schemat standardowego pobornika. Źródło: PN-EN 12341:2014.

### Najważniejsze elementy sekwencyjnego pobornika pyłu PM10/PM2,5:



Wszystkie wymiary podano w mm. Tolerancja wszystkich wymiarów podanych bez tolerancji wynosi odpowiednio:  $\pm 0,2$  mm lub  $\pm 0,5^\circ$

1. Pobór powietrza
  2. Odwodnienie dla impaktora wody
  3. Przepływ do filtra
- n1 Wewnętrzna średnia dyszy:  
dla PM2,5  $2,6 \pm$  tolerancja wykonania  
dla PM10  $6,5 \pm$  tolerancja wykonania
- n2 Długość dyszy:  
dla PM2,5  $3,7 \pm 0,1$   
dla PM10  $7,0 \pm 0,1$

Rysunek 8.1-2. Schemat głowicy poboru dla pyłu PM10 i PM2,5 dla przepływu  $2,3 \text{ m}^3/\text{h}$ . Źródło: PN-EN 12341:2014.

(zdjęcie: T. Frączkowski)

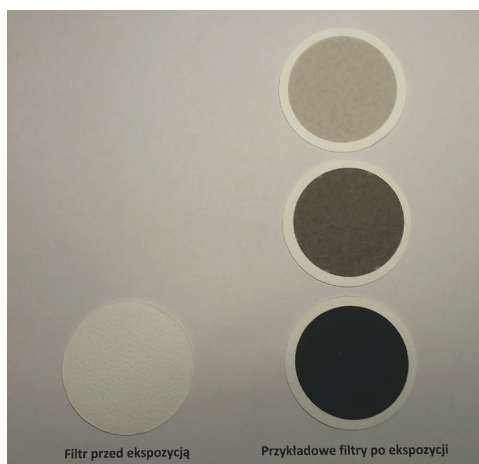
**Głowica separująca** – jednym z najważniejszych elementów pobornika pyłowego, wpływających na prawidłowy pomiar pyłu o zadanej średnicy, jest dobranie odpowiedniej głowicy separującej (Rys. 8.1-2). Głowica powinna być wykonana z materiałów inertnych, niekorozyjnych, elektrycznie przewodzących takich jak np. stal nierdzewna, anodowane aluminium lub stop aluminium.

Dla prawidłowej selekcji frakcji PM10 i PM2,5 kluczowe jest utrzymywanie w poborniku przepływu na nominalnej wartości 2,3 m<sup>3</sup>/h.

**Rura połączeniowa** – rura połączeniowa pomiędzy wlotem a oprawką filtra powinna być wykonana w taki sposób, by minimalizować straty depozycji pyłu zawieszonego przez procesy kinetyczne, jak również straty spowodowane procesami cieplnymi, chemicznymi bądź elektrostatycznymi.

**Oprawka filtra i filtr** – zastosowana w poborniku pyłowym oprawka filtra powinna być wykonana z materiału inertnego, nie podlegającego korozji – mogą tu być zastosowane zarówno materiały takie jak stal nierdzewna czy anodowane aluminium, jak również oprawki wykonane z odpowiedniego tworzywa sztucznego (poliwęglan, polioksymetylen, politetrafluoroetylen (PTFE, najbardziej znana marka to teflon™)). Konstrukcja oprawki powinna być wykonana w taki sposób, by zainstalowany w niej filtr miał odpowiednią powierzchnię ekspozycji, przez którą przechodzi pobierana próbka powietrza (od 34 do 44 mm).

Filtry stosowane w pomiarach pyłu zawieszonego mogą być wykonane z materiałów takich jak: włókno szklane, włókno kwarcowe, PTFE lub PTFE pokryte włóknem szklanym. W pomiarach prowadzonych w ramach PMŚ przyjęto do stosowania filtry kwarcowe.



Rysunek 8.1-3. Przykłady filtrów z włókna kwarcowego przed i po ekspozycji

(zdjęcie: T. Frączkowski).

**System kontroli przepływu** – utrzymywanie odpowiedniego przepływu w poborniku jest niezwykle istotne dla właściwej selekcji frakcji pyłu, która przechodzi przez głowicę separującą. Znajomość przepuszczonej przez filtr ilości powietrza jest również istotna ze względu na możliwość wyliczenia stężenia pyłu zawieszonego pobranego przez pobornik. Przepływ w poborniku powinien być utrzymywany na stałym poziomie wynoszącym 2,3 m<sup>3</sup>/h – chwilowa wartość przepływu nie powinna odbiegać od nominalnej o więcej niż 5%.

### Najważniejsze zagadnienia dotyczące procesu ważenia

Prawidłowy pobór pyłu zawieszonego, wykonywany za pomocą poborników referencyjnych, stanowi pierwszy etap określania jego stężenia w powietrzu atmosferycznym. Drugim etapem, równie ważnym jak pobór próbki, jest proces ważenia filtrów.

#### Pokój wagowy

Ze względu na konieczność dotrzymania wymagań jakościowych w procesie ważenia (przez cały okres kondycjonowania i ważenia filtrów), w pokoju wagowym muszą być dotrzymane bardzo rygorystyczne warunki:

- temperatura panująca w pokoju wagowym – w zakresie od 19 do 21°C, mierzona, jako średnia godzinowa;

- wilgotność panująca w pokoju wagowym – od 45 do 50%, mierzona, jako średnia godzinowa;
- niepewność czujnika temperatury<sup>11</sup> – mniejsza lub równa 0,2°C;
- niepewność czujnika wilgotności<sup>11</sup> – mniejsza lub równa 2%;
- rozdzielczość wagi – mniejsza lub równa 10 µg;
- niepewność kalibracji wagi<sup>11</sup> – mniejsza lub równa 25 µg dla zakresu od 0 do 200 mg;

Warunki środowiskowe panujące w pokoju wagowym muszą być rejestrowane w trybie ciągłym w celu potwierdzenia spełnienia zakładanych wymogów.

### Kondycjonowanie i ważenie filtrów przed poborem

Przed przystąpieniem do poboru prób w pobornikach pyłowych, używane do tego celu filtry, muszą zostać jednoznacznie oznaczone (w celu łatwego zidentyfikowania), a następnie poddane procesowi kondycjonowania w pokoju wagowym. Pierwszy etap kondycjonowania polega na umieszczeniu filtrów w pokoju wagowym (w którym muszą być dotrzymane warunki klimatyczne podane powyżej) na okres co najmniej 48 godzin; po tym czasie należy wykonać pierwsze ważenie filtrów. Po zważeniu filtry ponownie kondycjonuje się w pokoju wagowym przez okres przynajmniej 12 godzin, po czym ponownie się je waży. Różnica mas pomiędzy dwoma ważeniami nie może być większa niż 40 µg. Jeśli ważony filtr, lub partia filtrów nie spełniają tego warunku mogą być albo odrzucone, jako nieprzydatne do procesu poboru próby, lub też poddane ponownemu kondycjonowaniu przez okres, co najmniej 24 godzin. Po dodatkowym kondycjonowaniu filtry ponownie waży się i oblicza różnicę wagi pomiędzy drugim a trzecim ważeniem – w tym wypadku różnica również nie może przekraczać 40 µg. W wypadku niedotrzymania tego warunku filtry są odrzucane, jako nieprawidłowe.

Masę filtrów czystych podaje się jako średnią z dwóch ważeń.

### Pobór próby

Zważone filtry pakuje się do oprawek i pojemnika transportowego i dostarcza na miejsce wykonywania pomiarów, gdzie instaluje się je w pobornikach pyłowych. Niezwykle istotne jest, by podczas pakowania filtry były jednoznacznie oznaczone i przypisane do konkretnej oprawki – ma to na celu wyeliminowanie błędów wynikających z nieprawidłowego określenia dnia poboru próby.

Po wyeksponowaniu filtry, z pobranym pyłem zawieszonym, transportowane są do laboratorium. W celu uniknięcia zabrudzenia filtra oraz zminimalizowania strat substancji lotnych i półlotnych zgromadzonych na filtrze, transport filtrów powinien odbywać się w odpowiednich warunkach, np. w pojemnikach chłodzonych.

### Kondycjonowanie i ważenie filtrów po ekspozycji

Po dostarczeniu wyeksponowanych filtrów do laboratorium umieszcza się je w pokoju wagowym i poddaje kondycjonowaniu przez okres przynajmniej 48 godzin. Po tym czasie filtry waży się po raz pierwszy. Następnie filtr jest kondycjonowany powtórnie w okresie czasu od 24 do 72 godzin i ponownie ważony. Różnica mas pomiędzy pierwszym a drugim ważeniem nie może być większa niż 60 µg. Podobnie jak w etapie przygotowywania filtrów, jeśli różnica mas na filtrze/filtrach jest większa od zakładanych 60 µg filtry można odrzucić i uznać wartości za nieprawidłowe, lub poddać je ponownemu kondycjonowaniu przez okres przynajmniej 24 godzin. W wypadku ponownego kondycjonowania filtr/filtry waży się trzeci raz i oblicza różnicę wagi z drugiego i trzeciego ważenia. Jeśli różnice ważenia nadal są większe niż 60 µg filtry są odrzucane, a wyniki unieważnione.

Masę filtrów wyeksponowanych podaje się, jako średnią z dwóch ważeń.

<sup>11</sup> Dla poziomu prawdopodobieństwa 95%.

## Przedstawianie wyników

Wyniki stężenia pyłu zawieszonego w powietrzu oblicza się za pomocą wzoru:

$$c = \frac{m_f - m_u}{\varphi_a \cdot t} \quad (8.1-1)$$

gdzie:  $c$  – koncentracja [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ];  $m_f$  – masa filtra z pyłem [ $\mu\text{g}$ ];  $m_u$  – masa filtra czystego [ $\mu\text{g}$ ];  $\varphi_a$  – przepływ w warunkach rzeczywistych [ $\text{m}^3/\text{h}$ ];  $t$  – czas poboru [h].

### 8.1.2. POMIARY CIĄGŁE PYŁU ZAWIESZONEGO PM10 I PM2,5

W PMŚ dopuszcza się wykonywanie pomiarów pyłu zawieszonego PM10 i PM2,5 metodami ciągłymi, przy pomocy mierników automatycznych, pod warunkiem, że metody te mają wykazaną w stosunku do metody referencyjnej równoważność. Dodatkowo, wykonując pomiary pyłu zawieszonego PM10 i PM2,5 za pomocą metod ciągłych, należy wykonywać cykliczne porównania z metodą referencyjną w celu ustalenia współczynnika korelacji – zarówno dla sezonu letniego, jak też zimowego.

Metoda pomiarów ciągłych pyłu zawieszonego nie posiada na chwilę obecną normy, do której można by odnosić techniki pomiarowe. Stosowanym dokumentem, w oparciu, o który wykonuje się pomiary ciągłe pyłu zawieszonego PM10 i PM2,5, jest Specyfikacja Techniczna CEN/TS 16450 „Ambient Air – Automated measuring systems for the measurement of the concentration of particulate matter (PM10; PM2,5)”. Specyfikacja ta opisuje trzy metody stosowane w automatycznych miernikach pyłowych:

#### Pomiar metodą wagi oscylacyjnej

Fracja mierzonego pyłu (PM10 lub PM2,5) uzależniona jest od zastosowanej głowicy separacyjnej. Pomiar masy pyłu zgromadzonego na filtrze odbywa się poprzez redukcję drgań elementu oscylującego umieszczonego pod filtrem. Koncentracja pyłu jest pochodną zmiany masy na jednostkę czasu i przepływu próbki.

#### Tłumienie promieniowania $\beta$

Fracja mierzonego pyłu (PM10 lub PM2,5) uzależniona jest od zastosowanej głowicy separacyjnej. Mierzony pył osadza się na filtrze bądź taśmie filtracyjnej, która, w określonych odstępach czasu, prześwietlana jest przez promieniowanie  $\beta$  o małym natężeniu. Zwiększone obciążenie pyłem powoduje osłabienie poziomu promieniowania mierzonego przez detektor. Osłabienie to jest proporcjonalne do zwiększającej się masy pyłu.

#### Rozpraszanie światła

Metoda ta wykorzystuje technikę rozpraszania światła do zliczania cząstek pyłu zawieszonego. Pomiar pyłu odbywa się na zasadzie mierzenia frakcji rozproszenia światła w określonym kierunku i wprowadzania sygnału określonego przez wielkość i stężenie cząstek zawieszonych w powietrzu w strumieniu próbki. Stężenie masowe cząstek stałych (pyłu zawieszonego) obliczane jest poprzez przekształcenie liczby cząstek zmierzonych w jednostce czasu na masę w jednostce objętości, stosując dedykowaną regresję wielokrotną lub z ustalonych gęstości cząstek.

Pomimo, iż metody te nie są uważane za referencyjne, są one jedynym źródłem informacji o dobowym rozkładzie pyłu zawieszonego w powietrzu, który przekazywany jest w sposób bezpośredni do wiadomości społeczeństwa za pomocą stron internetowych. Dlatego też pomiary te w sposób szczególny wymagają dużej dbałości o zachowanie wszelkich procedur postępowania i jakości produkowanych danych.

## 8.2 ZAPEWNIANIE JAKOŚCI WYNIKÓW POMIARÓW PYŁU ZAWIESZONEGO

*inż. Tomasz Frączkowski*

Podmiot prowadzący pomiary pyłu zawieszonego PM<sub>10</sub> i PM<sub>2,5</sub> na potrzeby PMŚ, zobowiązany jest wykonywać je zgodnie z warunkami określonymi w dyrektywie w sprawie jakości powietrza i czystszy powietrza dla Europy (Dyrektywa 2008/50/WE) oraz w rozporządzeniu Ministra Środowiska z dnia 13 września 2012 r. w sprawie dokonywania oceny poziomów substancji w powietrzu (RMŚ, 2012d), a także przestrzegać wszystkich wymagań związanych z zapewnieniem wysokiej jakości wyników pomiarów.

Przytoczone powyżej rozporządzenie MŚ wskazuje na dwa podstawowe warunki, które muszą być spełnione, by zagwarantować dokładność pomiarów i zgodność z celami dotyczącymi jakości danych:

- wszystkie pomiary w zakresie oceny jakości powietrza ustanowione w odniesieniu do górnych i dolnych progów oszacowania (patrz rozdz. 7.4) powinny mieć zapewnioną spójność pomiarową do wzorców wyższego rzędu, zgodnie z wymogami określonymi w sekcji 5.6.2.2 normy PN-EN ISO/IEC 17025:2005;
- instytucje obsługujące sieci i poszczególne punkty pomiarowe powinny posiadać wdrożone systemy zapewniania i kontroli jakości, które gwarantują okresowe przeglądy zapewniające dokładność urządzeń pomiarowych, a także mają ustalone procedury zapewniania/kontroli jakości pomiarów w zakresie zbierania danych i przygotowywania sprawozdań.

Wszystkie wykonywane badania obarczone są pewnym elementem niepewności, który powinien zostać rozpoznany i oszacowany. Przytoczone powyżej Dyrektywa 2008/50/WE i rozporządzenie MŚ dopuszczają wykonywanie badań pyłu zawieszonego z niepewnością nie większą niż 25%. Metoda szacowania niepewności badań pyłu zawieszonego zawarta została w normie PN-EN 12341:2014 Powietrze atmosferyczne – Standardowa grawimetryczna metoda pomiarowa do określania stężeń masowych frakcji PM<sub>10</sub> lub PM<sub>2,5</sub> pyłu zawieszonego. Każdy podmiot wykonujący badania powinien indywidualnie oszacować wartość niepewności, tak, by uzyskać pewność, iż mieści się ona w dopuszczalnych przez prawo granicach.

Dla utrzymania odpowiedniej jakości badań decydujące znaczenie mają wszystkie sprawdzenia, wzorcowania czy kalibracje, którym podlegają urządzenia pomiarowe. W wypadku urządzeń do pomiarów pyłu zawieszonego sprawdzeniu i kalibracji podlega przede wszystkim przepływ, który musi mieć odpowiednią wartość (2,3 m<sup>3</sup>/h) i być utrzymywany, bez względu na stopień zapełnienia filtra/taśmy pyłem, na odpowiednim, stałym poziomie. Stała wartość przepływu ma kluczowe znaczenie dla procesu właściwej separacji frakcji pyłu (PM<sub>10</sub> i PM<sub>2,5</sub>). Sprawdzeń tych dokonuje się przy użyciu wzorcowanych przepływomierzy.

Dodatkowymi elementami, które podlegają sprawdzeniom w pobornikach i miernikach pyłowych są czujniki temperatury i ciśnienia.

Bardzo ważnym czynnikiem, z punktu widzenia zapewnienia jakości w pomiarach referencyjnych pyłu zawieszonego PM<sub>10</sub> i PM<sub>2,5</sub>, jest stosowanie filtrów kontrolnych. Stosowane są dwa rodzaje filtrów kontrolnych:

- filtry kontrolne stosowane w pokoju wagowym – filtry te służą do oceny wpływu środowiska w pokoju wagowym na masę filtrów. Zostają one wyeksponowane w pokoju wagowym, a ich masy są rejestrowane podczas każdej sesji ważenia – ich masa pomiędzy kolejnymi ważeniami nie może zmieniać się o więcej niż 40 µg;
- filtry kontrolne stosowane w terenie (tzw. ślepe terenowe) – filtry te eksponowane są w poborniku pyłowym wraz z pozostałymi filtrami i podlegają takim samym zasadom jak filtry, na które pobierane są próby pyłu. Różnica mas dla ślepego filtra terenowego przed i po ekspozycji nie może być większa niż 60 µg.

W celu zwiększenia nadzoru nad wykonywanymi badaniami pyłu zawieszonego Krajowe Laboratorium Referencyjne i Wzorcujące Głównego Inspektoratu Ochrony Środowiska co dwa lata organizuje porówna-

nia międzylaboratoryjne, w których udział biorą wszystkie laboratoria dostarczające dane na potrzeby PMŚ. Ze względu na różnice w stężeniach, jakie obserwowane są w sezonach letnim (niskie stężenia) i zimowym (wysokie stężenia), badania te podzielone zostały na dwa etapy, z których pierwszy odbywa się w miesiącach letnich, drugi zaś w porze jesienno-zimowej. Porównania te mają za zadanie wykazanie czy poborniki referencyjne i procedury stosowane w każdej z sieci pomiarowych wypełniają stawiane im cele i czy system pomiarowy funkcjonuje prawidłowo.



Rysunek 8.2-1. Badania porównawcze dla pomiarów pyłu PM10 i PM2,5 (zdjęcie: A. Pindel).

Oprócz wyżej wymienionych warunków, dla zachowania odpowiedniej jakości pomiarów pyłu zawieszono muszą być spełnione także inne kryteria, które zostały wymienione w rozdziale 8.1. Dotyczy to zwłaszcza wypełniania wymogów normy PN-EN 12341:2014 i Specyfikacji Technicznej CEN/TS 16450 „Ambient Air – Automated measuring systems for the measurement of the concentration of particulate matter (PM10; PM2,5)”.

### 8.3. METODY POMIARU STĘŻENIA SKŁADNIKÓW OZNACZANYCH W PYLE ZAWIESZONYM

dr inż. Anna Degórska

Metody pomiaru stężenia składników oznaczanych w pyłe zawieszonym, stosowane przez laboratoria wykonujące te badania, opisane są w normach i przewodnikach europejskich, a ich uszczegółowienie stanowią metodyki, procedury i instrukcje stosowane przez poszczególne jednostki. Dla niektórych badanych składników rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 13 września 2012 r. w sprawie dokonywania oceny poziomów substancji w powietrzu (RMŚ, 2012d) wskazuje metodę referencyjną, jaką powinny być wykonywane oznaczenia.

#### Metale ciężkie w pyłe PM10 (arsen, kadm, nikiel, ołów)

Dokumenty odniesienia w pomiarach metali ciężkich w pyłe stanowią: norma PN-EN 14902:2010 „Jakość powietrza atmosferycznego. Standardowa metoda oznaczania Pb, Cd, As i Ni we frakcji PM10 pyłu zawieszono-



nego” oraz opracowana na jej podstawie „Metodyka oznaczania arsenu, kadmu, niklu i ołowiu w pyłe zawieszonym PM10” zatwierdzona do stosowania w laboratoriach przez Główny Inspektorat Ochrony Środowiska.

Pomiary metali ciężkich w pyłe PM10 wykonywane w ramach Państwowego Monitoringu Środowiska obejmują następujące etapy postępowania laboratoryjnego:

- dzielenie filtrów – filtry małe o średnicy 47 mm dzielone są na połowę (jedna połówka przeznaczona do oznaczania metali), z filtrów dużych o średnicy 150 mm wycinany jest fragment (1/8 lub krążek o średnicy 47 mm);
- łączenie w tygodniową próbkę 7 połówek filtrów o średnicy 47 mm lub 7 części filtrów o średnicy 150 mm;
- mineralizacja przy użyciu mineralizatora mikrofalowego (odczynniki: woda destylowana, kwas azotowy, nadtlenuk wodoru);
- oznaczenie techniką atomowej spektrometrii absorpcyjnej z piecem grafitowym (GFAAS, ang. *Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry*) lub techniką spektrometrii mas ze wzbudzeniem w indukowanej plazmie (ICP-MS, ang. *Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometry*). Zasada pomiaru techniką GFAAS opiera się na zjawisku absorpcji promieniowania o specyficznej długości fali przez wolne atomy oznaczanego pierwiastka (wytwarzane przez atomizer, który stanowi kuweta grafitowa). Technika ICP-MS umożliwia identyfikację zjonizowanych cząsteczek rozdzielanych w polu magnetycznym na podstawie stosunku ich masy do ładunku. Próbka zasysana jest przez układ nebulizera, utworzony aerozol przenoszony jest przez gaz nośny, a następnie w gorącej plazmie ulega jonizacji. Jony kierowane są do kwadrupolowego analizatora, gdzie następuje ich rozdział według ładunku i masy. Detektorem jest powielacz elektronowy.

### Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne w pyłe PM10

Dokumentem odniesienia w tych pomiarach jest norma PN-EN 15549:2011 „Jakość powietrza. Standardowa metoda oznaczania stężenia benzo(a)pirenu w powietrzu atmosferycznym”.

Pomiary WWA w pyłe PM10 wykonywane w ramach Państwowego Monitoringu Środowiska obejmują następujące etapy postępowania laboratoryjnego:

- dzielenie filtrów – filtry małe o średnicy 47 mm dzielone są na połowę (jedna połówka przeznaczona do oznaczania WWA), z filtrów dużych o średnicy 150 mm wycinany jest fragment (1/8 lub krążek o średnicy 47 mm);
- łączenie w tygodniową próbkę 7 połówek filtrów o średnicy 47 mm lub 7 części filtrów o średnicy 150 mm;
- ekstrakcja (ciągła, w aparacie Soxhleta, przyspieszona ekstrakcja rozpuszczalnikiem, ultradźwiękowa lub mikrofalowa);
- oznaczenie techniką wysokosprawnej chromatografii cieczowej (HPLC, ang. *High-Performance Liquid Chromatography*) lub techniką chromatografii gazowej – spektrometrii mas (GC-MS, ang. *Gas Chromatography – Mass Spectrometry*). Techniki te polegają na rozdzieleniu substancji znajdującej się w mieszaninie niesionej przez fazę ruchomą (ciecz lub gaz) dzięki wymianie między fazą ruchomą a fazą stacjonarną, wypełniającą kolumnę chromatograficzną (ciecz lub ciało stałe). W chromatografii cieczowej fazą ruchomą jest ciecz, a w chromatografii gazowej – gaz. W technice GC-MS do identyfikacji substancji rozdzielonych techniką chromatografii gazowej używa się jako detektora spektrometru masowego.

### Aniony w pyłe PM2,5 ( $\text{SO}_4^{2-}$ , $\text{NO}_3^-$ , Cl<sup>-</sup>)

Dokumenty odniesienia przy badaniu anionów zawartych w pyłe stanowią: Raport techniczny CEN/TR 16269:2011 „Ambient air – Guide for the measurement of anions and cations in PM2,5” oraz „EMEP Manual for Sampling and Analysis”.

Pomiary anionów w pyłe PM2,5 wykonywane w ramach Państwowego Monitoringu Środowiska obejmują następujące etapy postępowania laboratoryjnego:

- dzielenie filtrów – z filtrów dużych o średnicy 150 mm wycinany jest fragment (1/8 lub krążek o średnicy 47 mm);
- łączenie w tygodniową próbkę 7 części filtrów o średnicy 150 mm;
- ekstrakcja (np. łaźnia ultradźwiękowa w wodzie dejonizowanej);
- oznaczenie techniką chromatografii jonowej, która jest oparta na rozdziale substancji na kolumnach jonowymiennych. Procesy rozdziału wykorzystują reakcję wymiany jonowej, a standardowy detektor stanowi konduktometr. Fazą stacjonarną są wymiennicze jonowe – jonity (substancje wielkocząsteczkowe o budowie jonowej, które posiadają zdolność do wymiany własnych jonów na inne jony występujące w roztworze), a fazą ruchomą rozcieńczone roztwory kwasów, zasad oraz soli. Aniony w formie kwasowej po rozdzielaniu na kolumnach są wykrywane w detektorze przewodności elektrolitycznej. Identyfikacja poszczególnych jonów na chromatografii opiera się na czasie ich retencji, porównywanym z roztworami wzorcowymi.

### Kationy w pyłe PM<sub>2,5</sub> (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>)

Dokumenty odniesienia przy pomiarach zawartości kationów w pyłe stanowią: Raport techniczny CEN/TR 16269:2011 *“Ambient air – Guide for the measurement of anions and cations in PM<sub>2,5</sub>”* oraz *“EMEP Manual for Sampling and Analysis”*.

Pomiary kationów w pyłe PM<sub>2,5</sub> wykonywane w ramach Państwowego Monitoringu Środowiska obejmują następujące etapy postępowania laboratoryjnego:

- dzielenie filtrów – z filtrów dużych o średnicy 150 mm wycinany jest fragment (1/8 lub krążek o średnicy 47 mm);
- łączenie w tygodniową próbkę 7 części filtrów o średnicy 150 mm;
- ekstrakcja (np. łaźnia ultradźwiękowa w wodzie dejonizowanej);
- oznaczenie techniką chromatografii jonowej lub techniką plazmowej spektrometrii atomowej (ICP-OES, ang. *Inductively Coupled Plasma - Optical Emission Spectrometry*); NH<sub>4</sub><sup>+</sup> - oznaczenie metodą spektrofotometryczną. Zastosowanie odpowiednich wymienniczy jonowych umożliwia wykonanie oznaczeń kationów metodą chromatografii jonowej, opisaną wcześniej dla anionów. Technika ICP-OES wykorzystuje emisję przez szereg pierwiastków (wzbudzonych w wysokiej temperaturze) charakterystycznych dla danego pierwiastka linii spektralnych, które odpowiadają przejściu z wyższych poziomów energetycznych na niższe. Wzbudzenie o wysokiej temperaturze uzyskuje się dzięki indukcyjnie wzbudzonej plazmie argonowej o temperaturze ok. 10000 K. Metoda spektrofotometryczna polega na przeprowadzeniu oznaczanego składnika w substancję barwną. Pomiar stężenia wykorzystuje absorpcję światła o określonej długości fali przy przechodzeniu przez zabarwioną próbkę. Wielkość absorpcji jest proporcjonalna do stężenia oznaczanej substancji.

### Węgiel organiczny i elementarny w pyłe PM<sub>2,5</sub>

Dokumenty odniesienia w badaniach zawartości węgla w pyłe stanowią: Raport techniczny CEN/TR 16269 *“Ambient air – Guide for the measurement of elemental carbon (EC) and organic carbon (OC) deposited on filters”* i *“EMEP Manual for Sampling and Analysis”*.

Pomiary węgla organicznego i elementarnego w pyłe PM<sub>2,5</sub> wykonywane w ramach Państwowego Monitoringu Środowiska obejmują następujące etapy postępowania laboratoryjnego:

- wycinanie z filtrów fragmentów prostokątnych o powierzchni 1-1,5 cm<sup>2</sup>;
- oznaczenie metodą termooptyczną (z korektą TOT).

Do badań materii węglowej (EC, OC) w powietrzu stosuje się następujące metody:

- metoda termiczna z korektą optyczną transmitancji TOT (ang. *Thermal Optical Transmittance*) lub refleksyjności TOR (ang. *Thermal Optical Reflectance*) – służy do wyznaczania udziału OC i EC w próbkach PM pobieranych na filtry kwarcowe. Metoda ta jest metodą referencyjną, polegającą na termicznym rozkładzie próbki pobranej na filtr kwarcowy i badaniu gazowych produktów uwalnianych z podgrzewa-

nej próbki, przekonwertowanych katalitycznie do metanu lub dwutlenku węgla. Proces przebiega w kontrolowanym reżimie temperaturowym i w zmiennym środowisku gazowym (obojętnym i utleniającym).

- metoda bazująca na absorpcji światła, wykorzystywana w etalometrach; polega na pomiarze w czasie rzeczywistym osłabienia wiązki światła transmitowanej przez filtr, na którym osadzone są cząstki pyłu; metodę tę stosuje się również w innych przyrządach, takich jak PSAP (ang. *Particle Soot Absorption Photometer*) i MAAP (ang. *Multi Angle Absorption Photometer*); pozwala ona na pomiar koncentracji węgla cząsteczkowego, wyrażanego jako **BC (EBC)** (patrz rozdział 8.4);

## 8.4. METODY POMIARU OPTYCZNYCH WŁAŚCIWOŚCI AEROZOLU ATMOSFERYCZNEGO

*dr hab. Krzysztof Markowicz, profesor Uniwersytetu Warszawskiego*

Monitoring własności optycznych aerozolu atmosferycznego jest istotny z punktu widzenia szacowania wpływu aerozolu na system klimatyczny. Współczesny monitoring obejmuje naziemne i satelitarne systemy pomiarowe oparte o techniki teledetekcyjne oraz naziemne metody in-situ. Rozwój sieci obserwacyjnych został zapoczątkowany w latach 80-tych XX wieku. Obecnie najbardziej rozwiniętą siecią pomiarową jest AERONET (ang. *AERosol RObotic NETwork*) koordynowany przez NASA (*National Aeronautics and Space Administration*), w skład której wchodzi ok. 500 stacji pomiarowych rozmieszczonych na całym świecie. AERONET jest siecią wyposażoną w **fotometry słoneczne** CIMEL, które służą do pomiarów spektralnych bezpośredniego oraz rozproszonego promieniowania słonecznego. Standardowy przyrząd wyposażony jest w 9 kanałów o długościach fali: 340, 380, 440, 500, 675, 870, 940, 1020 oraz 1640 nm umieszczonych na ruchomej głowicy słonecznej (ang. *sun tracker*), która umożliwia ustawienie detektorów w kierunku tarczy słonecznej lub w dowolnym kierunku nieboskłonu. Na podstawie pomiarów natężenia promieniowania bezpośredniego  $F_{\lambda}$  mierzonego przez fotometry słoneczne wyznaczana jest grubość optyczna atmosfery  $\tau_{\lambda}$  (wielkość bezwymiarowa) zgodnie ze wzorem Lamberta-Beera:

$$F_{\lambda} = F_{\text{o}\lambda} \exp(-m\tau_{\lambda}) \quad (8.4-1)$$

gdzie:  $F_{\text{o}\lambda}$  jest natężeniem promieniowania słonecznego dochodzącego do górnej granicy atmosfery (spektralna stała słoneczna) w  $[\text{W}/\text{m}^2]$ , zaś  $m$  oznacza bezwymiarową masę optyczną atmosfery.



Rysunek 8.4-1. Fotometr słoneczny CIMEL zainstalowany na Stacji Badawczej transferu radiacyjnego SolarAOT w Strzyżowie (zdjęcie K. Markowicz).

Masa optyczna atmosfery opisuje względną drogę promieniowania słonecznego w atmosferze względem kierunku zenitalnego. Przykładowo, gdy słońce znajduje się 30° stopni nad horyzontem wówczas masa optyczna wynosi 2, zaś podczas wschodu lub zachodu słońca wynosi ok. 37. Oznacza to, że promieniowanie pokonuje w tym przypadku 37 razy dłuższą drogę w porównaniu do drogi jaką pokonywałoby, gdyby słońce znajdowało się w zenicie. Wzór 8.4-2 opisuje całkowitą grubość optyczną atmosfery, która jest sumą grubości optycznej związanej z aerozolem  $\tau_{AOT}$ , molekułami powietrza (rozpraszanie Rayleigha)  $\tau_{RAY}$ , parą wodną  $\tau_{H_2O}$  i innymi gazami śladowymi (np. ozonem)  $\tau_g$ :

$$\tau = \tau_{AOT} + \tau_{RAY} + \tau_{H_2O} + \tau_{O_3} \quad (8.4-2)$$

Tym samym, grubość optyczna aerozolu może być wyznaczona z relacji:

$$\tau_{AOT} = \frac{1}{m} \left[ \ln \frac{I_o}{I} \right] - (\tau_{RAY} + \tau_{H_2O} + \tau_g) \quad (8.4-3)$$

Przyczynę od rozpraszania światła na molekułach powietrza wyznaczany jest na podstawie wartości ciśnienia atmosferycznego mierzonego na powierzchni ziemi. Fotometry słoneczne konstruuje się tak, aby wpływ pary wodnej oraz innych gazów atmosferycznych był pomijalny. Jednym z wyjątków jest ozon, który absorbując światło w paśmie Chappius powoduje, że efekt ten musi być uwzględniany w zakresie od 400 do 650 nm. Grubość optyczna aerozolu jest funkcją długości fali i w większości przypadków jej wartość spada wraz z długością fali co oznacza, że atmosfera jest bardziej transparentna w zakresie bliskiej podczerwieni w porównaniu do zakresu widzialnego lub ultrafioletowego. Relację tę opisuje prawo wykładnicze Ångströma:

$$\tau_{AOT} = \beta \lambda^{-\alpha} \quad (8.4-4)$$

gdzie:  $\alpha$  jest bezwymiarowym wykładnikiem Ångströma, zaś  $\beta$  jest bezwymiarowym współczynnikiem zmętnienia atmosfery.

Wykładnik Ångströma jest powiązany zależnością funkcyjną z rozkładem wielkości cząstek oraz ich własnościami optycznymi. Im mniejszy średni promień cząstek tym zmienność spektralna grubości optycznej aerozolu jest większa i większy jest wykładnik Ångströma. W przypadku dużych cząstek wykładnik Ångströma jest mały, a w pewnych przypadkach może być nawet ujemny. Tak więc pomiary spektralne grubości optycznej dostarczają informacji o wielkości cząstek aerozolu i mogą być wykorzystane do szacowania rozkładu ich wielkości. Poza pomiarami promieniowania bezpośredniego fotometry słoneczne pracujące w ramach sieci AERONET wykonują skanowanie niebosłonu. W tym przypadku metody odwrotne pozwalają wyznaczyć również inne wielkości fizyczne, które pełnią istotną rolę z punktu widzenia wpływu aerozolu na bilans energetyczny. Zaliczyć do nich można m.in. albedo pojedynczego rozpraszania, rozkład wielkości cząstek oraz współczynnik załamania światła.

W Polsce ramach sieci AERONET działają trzy stacje pomiarowe. Są to Obserwatorium Geofizyczne PAN w Belsku koło Grójca, Śląskie Obserwatorium Geofizyczne PAN w Raciborzu oraz prywatna Stacja Badawcza transferu radiacyjnego SolarAOT w Strzyżowie koło Rzeszowa.

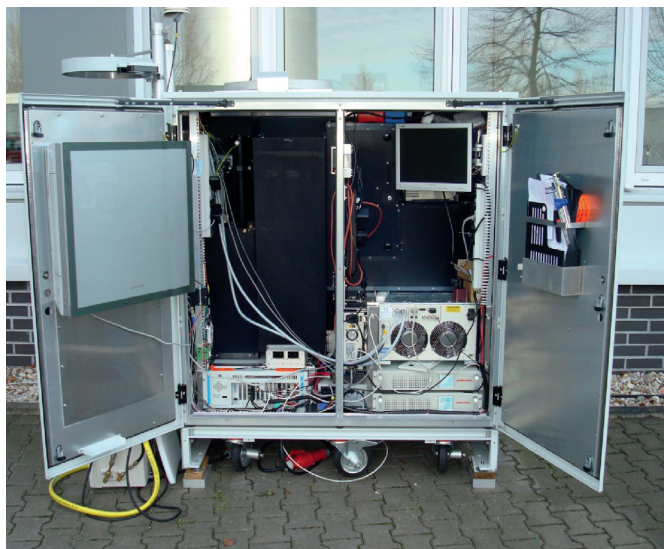
Do pomiarów grubości optycznej aerozolu stosuje się również ręczne fotometry MICROTOSP II oraz radiometr MFR-7 (ang. *Multifilter Rotating Shadowband Radiometer*). Pierwszy przyrząd działa podobnie jak CIMEL z tą różnicą, że wymaga ręcznego ustawienia w kierunku tarczy słonecznej. W przypadku MFR-7 detektor optyczny przyrządu jest okresowo przysłaniany przez ruchome ramię, które blokuje bezpośrednie promieniowanie słoneczne. Dzięki tej metodzie możliwe jest wyznaczenie strumienia promieniowania rozproszonego. Gdy detektor nie jest niczym przysłonięty, wówczas przyrząd wykonuje pomiar natężenia promieniowania całkowitego, a dzięki niemu możliwe jest wyznaczenie natężenia promieniowania bezpośredniego. Na jego podstawie, podobnie jak w przypadku fotometrów słonecznych, wyznacza się grubość optyczną aerozolu.

Pomiary grubości optycznej wykonuje się również przy użyciu **detektorów satelitarnych**. Satelitarny monitoring aerozolu nad obszarami kontynentalnym został rozwinięty na początku obecnego wieku przy użyciu detektora MODIS (ang. *MODerate resolution Imaging Spectrometer*). Pomimo znacznego postępu w technikach przetwarzania danych satelitarnych niepewności pomiaru grubości optycznej nad lądem są ciągle wysokie i wynoszą ok.  $\pm 0,05$ . Dla porównania dokładność pomiarów naziemnych sięga  $\pm 0,01$ . Biorąc pod uwagę fakt, że średnia grubość optyczna nad Polską jest rzędu 0,2 to błąd względny pomiaru satelitarnego wynosi ok. 25%, zaś pomiaru naziemnego ok. 5%. Duże niepewności pomiarów satelitarnych związane są głównie z wysokim i zmiennym w czasie i przestrzeni albedem podłoża. Pomiarów satelitarnych dostępnych są jedynie podczas warunków bezchmurnych oraz około południa lokalnego. Obecnie detektor MODIS umieszczony jest na satelitach polarnych Terra i Aqua. Pomiarów grubości optycznej aerozolu prowadzone są również przy użyciu innych detektorów, takich jak MISR (ang. *Multiangle Imaging SpectroRadiometer*), AVHRR (ang. *Advanced Very High Resolution Radiometer*), POLDER (ang. *POLarization and Directionality of the Earth's Reflectances*) i VIIRS (ang. *Visible Infrared Imaging Radiometer Suite*). Wykorzystanie satelitów geostacjonarnych do pomiarów grubości optycznej aerozolu umożliwia wyznaczanie zmienności dobowej z rozdzielczością czasową 15 min. W tym celu w Europie używa się satelitów MSG (ang. *Meteosat Second Generation*). Zawadzka i Markowicz (2014) opracowali metodę wyznaczania grubości optycznej aerozolu nad Polską z połączenia danych z MSG, obserwacji naziemnych oraz wyników z modeli numerycznych transportu zanieczyszczeń. Integracja różnych typów danych pozwoliła na redukcję niepewności pomiarowych i wyznaczenie zmienności przestrzennej grubości optycznej aerozolu z rozdzielczością ok. 5,5 km.

Do obserwacji pionowej zmienności własności optycznych aerozolu służą **lidary**. Są to przyrządy tele-detekcyjne składające się z lasera emitującego światło w atmosferę oraz odbiornika (detektora fotonów). Światło lasera rozprasza się w atmosferze na molekułach powietrza, cząstkach aerozolu oraz chmurach. Sygnał rejestrowany przez detektor S(z) jest powiązany z własnościami optycznymi atmosfery tzw. równaniem lidarowym:

$$S(z) = \frac{ECO(z)}{z^2} \beta(z) \exp\left(-2 \int_0^z \sigma(z') dz'\right) \quad (8.4-5)$$

gdzie: z jest odległością od lidar w [m], E oznacza moc impulsu emitowanego światła w [J], C jest stałą lidarową, O(z) oznacza korekcję geometryczną,  $\beta(z)$  to współczynnik rozpraszania wstecznego w [1/msr], zaś  $\sigma(z)$  jest współczynnikiem ekstynkcji w [1/m].



Rysunek 8.4-2. Lidar aerozolowy typu PollyXT zainstalowany w Laboratorium Transferu Radiacyjnego Instytutu Geofizyki Wydziału Fizyki Uniwersytetu Warszawskiego w Warszawie (zdjęcie K. Markowicz).

Ponieważ znana jest prędkość propagacji wysłanych impulsów światła, to na podstawie różnicy czasu pomiędzy wysłanym a zarejestrowanym sygnałem można określić odległość od lidar. Natężenie fotonów rejestrowanych przez detektor jest proporcjonalne do liczby cząstek, na których rozprasza się światło. Jednak wyznaczenie własności optycznych aerozolu na podstawie równania lidarowego jest zadaniem trudnym ze względu na fakt, że równanie to zawiera dwie nieznanne funkcje: profil pionowy współczynnika ekstynkcji oraz współczynnik rozpraszania wstecznego. Tym samym z matematycznego punktu widzenia problem jest źle postawiony i wymaga dodatkowych założeń. Innym podejściem stosowanym w technikach lidarowych jest zastosowanie zjawiska rozpraszania Ramana, które podobnie jak w przypadku lidarów pracujących na kilku długościach fali pozwala uniknąć szeregu założeń podczas rozwiązywania równania lidarowego. Buduje się również lidary depolaryzacyjne, które poprzez pomiar natężenia fali spolaryzowanej prostopadle do wiązki emitowanej do atmosfery umożliwiają szacowanie kształtu cząstek. Na podstawie takich pomiarów możliwa jest identyfikacja aerozolu pochodzenia pustynnego lub wulkanicznego, którego cząstki charakteryzują się największym odstępstwem od kształtu sferycznego spośród wszystkich typów cząstek znajdujących się w atmosferze. Inną klasę lidarów stanowią przyrządy typu DIAL (ang. *Differential Absorption Lidar*), które umożliwiają detekcję gazów śladowych w atmosferze. Lidary DIAL pracują na dwóch długościach fali, przy czym pierwsza znajduje się w zakresie widma absorpcyjnego badanego gazu, zaś druga jest zlokalizowana poza nim. Analiza różnicy sygnałów docierających do przyrządu pozwala wyznaczyć koncentracje gazu w różnej odległości od lidar.

Urządzenia lidarowe są jednymi z najdroższych urządzeń służących do pomiarów własności optycznych atmosfery, dlatego od przeszło 10 lat obserwuje się rozwój znacznie tańszych ceilometrów chmurowych. Urządzenia te zostały zaprojektowane do obserwacji wysokości podstawy chmury. Zasada działania ceilometru jest identyczna jak w lidarze, jednak wykorzystują one mniej intensywne lasery oraz tańsze układy detekcyjne. Obecnie ceilometry dostępne na rynku mają na tyle wysoki stosunek sygnału do szumu, że umożliwiają detekcję aerozolu w warstwie granicznej (1-2 km) a nawet w niektórych przypadkach do wysokości ok. 5 km (Markowicz i in., 2008). Pomiaru lidarowe prowadzi się również z poziomu satelitów. Od 2006 r. na orbicie polarnej znajduje się satelita CALIPSO (ang. *Cloud-Aerosol Lidar and Infrared Pathfinder Satellite Observations*) wyposażony w laser emitujący sygnał w trzech długościach fali (355, 532 oraz 1064 nm). W Europie sieć lidarowa EARLINET (ang. *European Aerosol Research Lidar Network*) skupia kilkadziesiąt stacji pomiarowych. W Polsce pomiary w ramach sieci EARLINET prowadzi Obserwatorium Geofizyczne w Belsku oraz Obserwatorium Transferu Radiacyjnego Uniwersytetu Warszawskiego. Poza siecią EARLINET pomiary lidarowe wykonywane są w Instytucie Oceanologii PAN w Sopocie, zaś ceilometryczne w Strzyżowie, Raciborzu oraz Świdrze.

**Pomiary in-situ** optycznych własności aerozolu prowadzone są przy użyciu **nefelometrów, etalometrów oraz urządzeń fotoakustycznych**. Nefelometry to urządzenia służące do pomiaru współczynnika rozpraszania światła, który zależy od koncentracji cząstek oraz ich składu chemicznego. Głównym elementem przyrządu jest komora pomiarowa składająca się ze źródła światła w postaci matrycy diod LED lub lampy halogenowej oraz fotopowielaczy będących detektorami światła. Aerozol wprowadzany jest do komory pomiarowej za pośrednictwem pompy próżniowej, z prędkością kilku litrów na minutę. Nefelometry z reguły mierzą rozpraszanie światła w trzech długościach fali, w zakresie od 450 do 700 nm. Dodatkowo, ruchoma przesłona umożliwia pomiar rozpraszania wstecznego (w zakresie od 90 do 180°), zaś w nefelometrach polarnych pomiar rozpraszania dla różnych kątów rozpraszania.

Do pomiaru własności absorbujących aerozolu stosuje się etalometry lub urządzenia fotoakustyczne. Etalometr jest przyrządem, który mierzy w czasie rzeczywistym osłabienie wiązki światła transmitowanej przez filtr, na którym osadzone są cząstki pyłów zawieszonych we wciągającym powietrzu. Taśma, na której gromadzone są cząstki aerozolu w czasie pomiaru zbudowana jest z kwarcowych ognioodpornych włókien o średnicy 1  $\mu\text{m}$  oraz włókien celulozy o średnicy 10  $\mu\text{m}$ . Główną część instrumentu stanowi głowica optyczna wyposażona w jeden lub kilka kanałów optycznych. Na podstawie osłabienia wiązki światła przechodzącej przez filtr wyznaczany jest współczynnik absorpcji światła oraz koncentracja węgla cząsteczkowego.

Głównym ograniczeniem tego typu metody, którą stosuje się również w innych przyrządach, takich jak PSAP (ang. *Particle Soot Absorption Photometer*), MAAP (ang. *Multi Angle Absorption Photometer*), jest wpływ rozproszenia światła na filtrze oraz na zdeponowanym aerozolu. Kompensacja tego efektu jest trudna i możliwa tylko, gdy pomiar etalometrem jest prowadzony równoległe z pomiarem współczynnika rozpraszania przy użyciu nefelometru. Inną techniką pomiarową jest metoda fotoakustyczna, w której efekty rozpraszania światła nie występują. Głównym elementem tego typu przyrządów jest komora foto-akustyczna, w której znajduje się laser. Emitowane przez laser światło oddziałuje z przepływającym przez komorę powietrzem. Jeśli w komorze znajdują się cząstki, które absorbują promieniowanie elektromagnetyczne, to wskutek absorpcji fotonów dochodzi do ich ogrzewania i rozszerzania się. Podczas tego procesu emitowana jest fala dźwiękowa, która rejestrowana jest przez czuły mikrofon. Natężenie fali dźwiękowej jest proporcjonalne do współczynnika absorpcji światła przez aerozol. Metoda fotoakustyczna jest obecnie używana, jako standardowa technika w pomiarach absorpcji promieniowania poprzez aerozol atmosferyczny.

Jedną z najbardziej nowoczesnych technik pomiaru optycznych własności aerozolu jest metoda CRDS (ang. *Cavity Ring-Down Spectroscopy*). Przyrząd ten składa się z lasera, komory pomiarowej, w której, znajdują się dwa lustra o bardzo wysokim współczynniku odbicia (ponad 99,9%) oraz układu detekcyjnego umieszczonego na zewnątrz komory. Lustra mają za zadanie wydłużyć efektywną drogę, jaką pokonują fotony. Typowa droga swobodna fotonu w atmosferze wynosi kilka kilometrów. Gdy fotony odbijają się wielokrotnie od lusterek oddalonych o kilkadziesiąt centymetrów znacząco rośnie prawdopodobieństwo rozproszenia lub absorpcji. Jeśli laser emituje impuls światła to jego natężenie będzie zanikać wykładniczo z czasem tym szybciej, im powietrze silniej absorbuje lub rozprasza światło. Dzięki tej metodzie możliwe jest wyznaczenie współczynnika ekstynkcji z dużą precyzją.

W ostatnich latach w badaniach aerozolu coraz częściej stosuje się samoloty bezzałogowe. W tym przypadku wykorzystuje się miniaturową aparaturę pomiarową, która umieszczona na tego typu platformach, umożliwia wyznaczanie zmienności pionowej oraz poziomej własności fizycznych powietrza, w tym zanieczyszczeń. Pomiaru te uzupełniają obserwacje wykonywane przez lidary oraz naziemne pomiaru in-situ.

W ramach monitoringu własności optycznych aerozolu w Polsce działają cztery stacje badawcze zrzeszone w ramach sieci Poland-AOD ([www.polandaod.pl](http://www.polandaod.pl)) oraz jedna stacja w Belsku należąca do sieci AERONET i EARLINET. Do sieci Poland-AOD należą: stacja Instytutu Oceanologii PAN w Sopocie, stacja Uniwersytetu Mikołaja Kopernika w Toruniu, Laboratorium Transferu Radiacyjnego Uniwersytetu Warszawskiego w Warszawie oraz stacja Transferu Radiacyjnego SolarAOT w Strzyżowie. Stacje sieci Poland-AOD wyposażone są w fotometry słoneczne oraz radiometry MFR-7, lidary (Sopot i Warszawa) i ceilometry (Sopot i Strzyżów). Do pomiarów in-situ wykorzystuje się: etalometry i nefelometry (Strzyżów oraz Sopot) oraz przyrządy fotoakustyczne PAX (ang. *Photoacoustic Extinctionmeter*) (Warszawa i Sopot). W ramach sieci Poland AOD prowadzone są również nieregularne pomiary profili pionowych własności optycznych aerozolu przy użyciu dronów i balonów na uwięzi.

## 8.5. METODY TELEDETEKCYJNE W POMIARACH PYŁU ZAWIESZONEGO

*dr hab. Krzysztof Markowicz, profesor Uniwersytetu Warszawskiego*

Wraz z rozwojem satelitarnego monitoringu własności optycznych aerozolu rozpoczęto prace nad metodami pozyskiwania informacji o koncentracji masy pyłu zawieszonego tuż przy powierzchni ziemi. Rozwijane są metody pasywne oparte o pomiary grubości optycznej oraz aktywne z wykorzystaniem lidarów umieszczonego na satelicie CALIPSO. Związek funkcyjny pomiędzy grubością optyczną aerozolu a stężeniem pyłu zawieszonego PM<sub>10</sub> lub PM<sub>2,5</sub> jest skomplikowany, ponieważ pierwsza wielkość opisuje własności optyczne uśrednione w całej pionowej kolumnie atmosfery zaś druga dotyczy jedynie koncentracji masy cząstek znajdujących przy powierzchni ziemi w warunkach niskiej wilgotności względnej powietrza. W efekcie grubość

optyczna aerozolu charakteryzuje masę powietrza, zaś o wartościach stężeń pyłu PM10 lub PM2,5 decyduje w głównej mierze rozkład i rodzaj źródeł emisji, topografia terenu oraz panujące warunki meteorologiczne (patrz rozdział 4). W ogólności relacja pomiędzy obiema wielkościami zależy od zmienności pionowej współczynnika ekstynkcji, wilgotności względnej, współczynnika wzrostu higroskopijnego cząstek oraz ich składu chemicznego. Najlepszą zgodność pomiędzy stężeniem PM10 i grubością optyczną aerozolu uzyskuje się wówczas, gdy niemal cały aerozol znajduje się w warstwie granicznej, w której występuje równowaga chwiejna lub obojętna. Oznacza to, że powietrze w warstwie granicznej jest dobrze wymieszane. Warunki takie panują najczęściej w słoneczne dni, w godzinach południowych lub popołudniowych, w cieplej porze roku (rozdział 4). Z niewielkimi ilościami aerozolu powyżej warstwy granicznej mamy do czynienia wtedy, gdy nie występuje dalekozasięgowy transport aerozolu w środkowej lub górnej troposferze. Badania relacji pomiędzy stężeniem pyłu PM10 a grubością optyczną aerozolu prowadzi się w ramach sieci AERONET w połączeniu z sieciami monitoringu jakości powietrza przy powierzchni ziemi. Wyniki uzyskane we Francji przez Péré'a i in. (2009) wskazują na relatywnie wysoki współczynnik korelacji, wynoszący 0,68-0,79. Późniejsze badania prowadzone przez Filipa i Stephana (2011) pokazały, że współczynnik korelacji jest mniejszy. Dopiero filtrowanie danych pomiarowych na podstawie informacji meteorologicznych pozwala uzyskać współczynnik korelacji na poziomie 0,7. Badania prowadzone przez Zawadzką i in. (2013) wskazują na niski współczynnik korelacji (0,46) dla stacji w Belsku i 0,35 dla Warszawy. Chociaż współczynniki korelacji przyjmują niskie wartości to jednak są statystycznie istotne na poziomie istotności 0,05. W przypadku, gdy ograniczy się dane do warunków z superadiabaticznym gradientem temperatury przy powierzchni ziemi (przypadek dobrze wymieszanej warstwy granicznej atmosfery) to współczynnik korelacji wzrasta dla Warszawy do wartości 0,69. Badania przeprowadzone przez Zawadzką i in. (2013) wskazują ponadto, że współczynnik korelacji zależy od wykładnika Ångströma, czyli od wielkości cząstek. Dla wartości wykładnika Ångströma mniejszych od 0,5 wynosi on ok. 0,5, natomiast, gdy wykładnik Ångströma wzrasta do ponad 1,7 wówczas współczynnik korelacji przekracza 0,65. Wynika to z faktu, że niskie wartości wykładnika Ångströma są zazwyczaj związane z transportem pyłu mineralnego z rejonów Sahary w środkowej troposferze. W takim przypadku wartości stężeń PM10 przy powierzchni ziemi są słabo powiązane z grubością optyczną aerozolu (Zawadzka i in. 2013). Jest to zgodne z wynikami uzyskanymi przez Songa i in. (2009) dla Chin, gdzie współczynnik korelacji zmienia się od wartości -0,6 w rejonie północnocentralnym (blisko pustyni Gobi) do 0,6 w rejonie południowowschodnim. W związku z tym algorytmy satelitarne służące do wyznaczania stężeń pyłu PM10 na podstawie grubości optycznej aerozolu są konstruowane przy uwzględnieniu różnic w składzie frakcyjnym i chemicznym pyłu. Dodatkowo wykorzystuje się informacje o stratyfikacji lub wysokości warstwy granicznej atmosfery.

O ile w przypadku detektora MODIS możliwe jest wyznaczenie stężeń PM10 raz lub dwa razy na dobę około południa słonecznego, to w przypadku detektorów umieszczonych na satelitach geostacjonarnych możliwe jest, przynajmniej teoretycznie, osiągnięcie rozdzielczości 15 minut, a nawet 5 minut w pewnych rejonach świata. Ponadto należy mieć na uwadze, że wykorzystanie pasywnych pomiarów satelitarnych możliwe jest jedynie w ciągu dnia, podczas bezchmurnych warunków meteorologicznych. Chmury konwekcyjne, których rozmiary są porównywalne lub mniejsze od rozmiarów pikseli satelitarnych stanowią jeden z największych problemów i przyczyniają się do znacznych niepewności pomiarowych.

Opracowany przez Emili i in. (2010) algorytm do wyznaczania stężeń PM10 na podstawie pomiarów wykonywanych przez detektor geostacjonarny SEVIRI w rejonie Szwajcarii wykazuje podobne cechy jak alternatywne metody stosowane dla detektora polarnego MODIS. Liniowa zależność pomiędzy stężeniem pyłu PM10 a grubością optyczną aerozolu  $\tau_{AOT}$  zmierzoną detektorem SEVIRI została określona na podstawie wzoru:

$$S(PM10) = \frac{\tau_{AOT} 4 \rho r_{eff}}{H_{eff} f(RH) 3 < Q_{ext} >} \quad (8.5-1)$$

gdzie:  $S(PM10)$  jest stężeniem pyłu PM10 w  $[g/m^3]$ ,  $\rho$  jest gęstością aerozolu w  $[g/m^3]$ ,  $r_{eff}$  jest promieniem efektywnym rozkładu rozmiaru cząstek w  $[m]$ ,  $H_{eff}$  jest efektywną wysokością warstwy aerozolu w  $[m]$ ,



$f(RH)$  jest zależnością współczynnika ekstynkcji od wilgotności względnej powietrza, zaś  $\langle Q_{ext} \rangle$  jest średnim efektywnym przekrojem czynnym dla ekstynkcji.

Wszystkie wielkości poza grubością optyczną muszą być szacowane na podstawie wartości klimatycznych lub w oparciu o wyniki modeli rozprzestrzeniania się zanieczyszczeń w atmosferze (modeli transportu i chemii atmosfery). Skutkiem tego są znaczne błędy metody.

Wyznaczanie stężeń pyłu PM10 na podstawie satelitarnych pomiarów lidarowych jest teoretycznie łatwiejsze, gdyż przyrządy te są w stanie mierzyć własności optyczne tuż przy powierzchni ziemi. Wielkościami tymi są współczynnik ekstynkcji oraz rozpraszania wstecznego. Obie wielkości są funkcjami koncentracji masy cząstek, a więc relacje funkcyjne ze stężeniem PM10 są mniej skomplikowane niż w przypadku grubości optycznej. Niestety skanowanie powierzchni ziemi przy użyciu technik lidarowych odbywa się rzadko (raz na kilka dni), dlatego tego typu metody nie mogą być stosowane obecnie do prowadzenia monitoringu stężeń pyłu PM10.

Pomimo licznych ograniczeń w pomiarach satelitarnych stężeń pyłu PM10 i PM2,5 dane pozyskiwane z detektorów satelitarnych mogą być w przyszłości asymilowane do modeli transportu zanieczyszczeń. Obecnie jedynie w niektórych modelach asymiluje się grubość optyczną aerozolu mierzoną przez detektor MODIS. Przykładem może być model GOCART (*Goddard Chemistry Aerosol Radiation and Transport*), WRFchem (*Weather Research and Forecasting model coupled with Chemistry*), nowa wersja modelu NAAPS (*Navy Aerosol Analysis and Prediction System*), czy project MACC (*Monitoring Atmospheric Composition and Climate*), gdzie asymilowane są dane z detektora MODIS.

Modele te wykazują znacznie lepszą zgodność z wynikami pomiarów prowadzonych na powierzchni ziemi (Matsui i in., 2004; Saide i in., 2013).

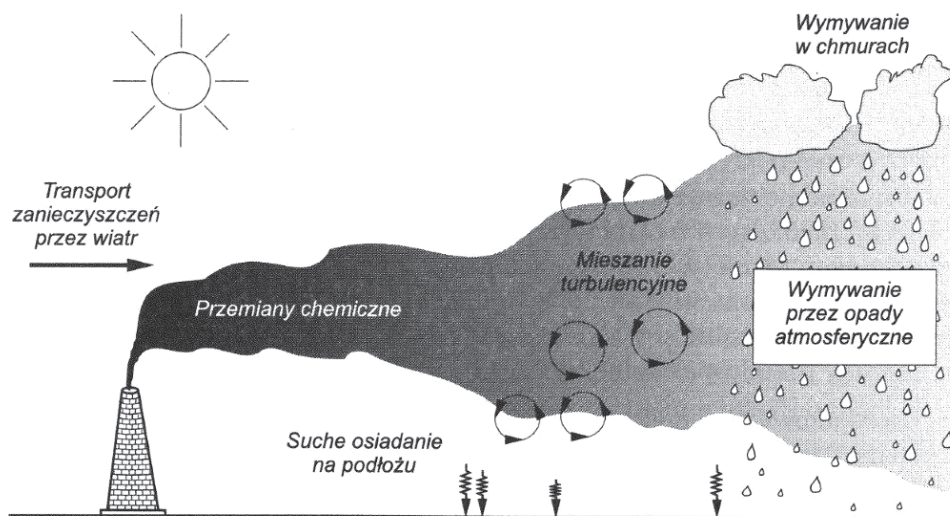
# 9. MODELOWANIE PYŁOWEGO ZANIECZYSZCZENIA ATMOSFERY I IDENTYFIKACJA ŹRÓDEŁ PYŁU

## 9.1 MODELOWANIE DYSPERSJI ZANIECZYSZCZEŃ

mgr Małgorzata Paciorek, mgr inż. Wojciech Trapp

### 9.1.1 SYSTEMY MODELOWANIA

Podstawowymi elementami wpływającymi na proces dyspersji (rozprzestrzeniania się) zanieczyszczeń w atmosferze są: emisja zanieczyszczeń ze źródła, ich transport przez wiatr wraz z dyfuzją (mieszaniami) turbulentną, przemiany chemiczne zachodzące w atmosferze, suche osiadanie na podłożu oraz wymywanie zanieczyszczeń przez opady atmosferyczne (Rys. 9.1-1).

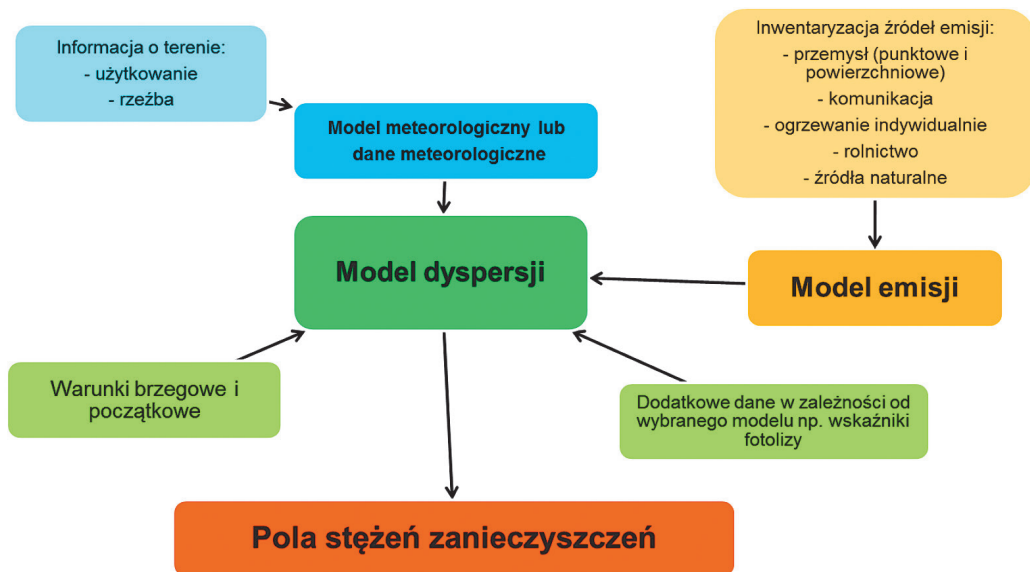


Rysunek 9.1-1. Proces rozprzestrzeniania się zanieczyszczeń w powietrzu atmosferycznym. Źródło: Markiewicz M., 2004.

Na sposób oraz tempo dyspersji w największym stopniu wpływają wielkość i warunki emisji, charakterystyka terenu (rzeźba i użytkowanie), warunki meteorologiczne zmienne w czasie i przestrzeni oraz właściwości fizyczne jak i chemiczne zanieczyszczenia (patrz rozdziały 3-5).

Badania prowadzone w ostatnich latach doprowadziły do tego, iż większość procesów fizycznych i chemicznych zachodzących w atmosferze można opisać równaniami matematycznymi, tworząc w ten sposób modele dyspersji o różnym stopniu skomplikowania. W aspekcie zagadnień omawianych w Kompendium, na uwagę zasługują następujące grupy modeli: Gaussowskie modele smugi II generacji, Gaussowskie modele obłoku, Lagranżowskie modele pseudocząsteczek oraz siatkowe modele Eulerowskie. Szczegółowe omówienie poszczególnych grup modeli przedstawiono m.in. w pracach Łobockiego (2003), Markiewicz (2004) i Judy-Rezler (2010).

Obecnie do badań jakości powietrza wykorzystywanych jest szereg modeli dyspersji ([http://acm.eionet.europa.eu/databases/MDS/index\\_html](http://acm.eionet.europa.eu/databases/MDS/index_html)), jednakże wybór modelu powinien być uzależniony przede wszystkim od szeroko rozumianej skali analizowanego problemu, rodzaju modelowanego zanieczyszczenia, możliwości obliczeniowych użytkownika oraz dostępności zarówno samego modelu jak i stosowanych do obliczeń danych wejściowych. I tak na przykład przy analizie pojedynczego źródła emisji wystarczającym wydaje się zastosowanie stosunkowo prostego Gaussowskiego modelu smugi z sekwencyjnie podawanymi parametrami meteorologicznymi z pojedynczego punktu pomiarowego, który to model, do dnia dzisiejszego, stanowi w Polsce referencyjną technikę obliczeniową, dla obliczeń inżynierskich (patrz RMŚ, 2010). Jednak, gdy analizie należy poddać grupę źródeł, a celem jest ocena jakości powietrza w skali regionalnej należy skorzystać z bardziej skomplikowanego systemu modelowania (Rys. 9.1-2) opartego niekiedy o kilka modeli dyspersji pracujących w różnych skalach przestrzennych.



Rysunek 9.1-2 Schemat systemu modelowania jakości powietrza w skali regionalnej. Opracowanie własne.

Każdy proces modelowania odbywa się w przygotowanej dla obszaru obliczeń siatce obliczeniowej (domenie), której dyskretyzacja zależy od skali przestrzennej wykonywanych obliczeń. Zasięg horyzontalny domeny obliczeniowej może wynosić od kilkudziesięciu do kilkuset kilometrów w każdym kierunku, a jej rozdzielność uzależniona jest od charakteru analizowanego terenu i jest determinowana zasięgiem siatki meteorologicznej.

Bardzo ważne jest, aby w procesie modelowania uchwycić trójwymiarowość zachodzących w atmosferze zjawisk, dlatego stosowane w systemie modelowania siatki muszą być również trójwymiarowe. Zasięg pionowy siatki obliczeniowej powinien wynosić od minimum 2 km do nawet powyżej 10000 km, przy czym rozdzielczość warstw powinna być większa przy gruncie, tak aby uchwycić dynamikę procesów zachodzących w granicznej warstwie atmosfery, czyli tam, gdzie pojawia się emisja oraz zachodzi depozycja (Russel i Dennis, 2000).

Takie założenie narzuca konieczność wykorzystywania przez model trójwymiarowych pól meteorologicznych, które dostarczyć może wyłącznie model (meso) meteorologiczny stanowiący pierwszy element współczesnego systemu modelowania jakości powietrza. W systemach modelowania stosowanych w skalach regionalnych niedopuszczalne jest stosowanie danych meteorologicznych z pojedynczych stacji meteorologicznych. Wskazane jest natomiast stosowanie zwalidowanych danych pochodzących z mezoskalowych modeli meteorologicznych np. *Weather Research & Forecasting Model (WRF)*, *Unified Model for Poland*

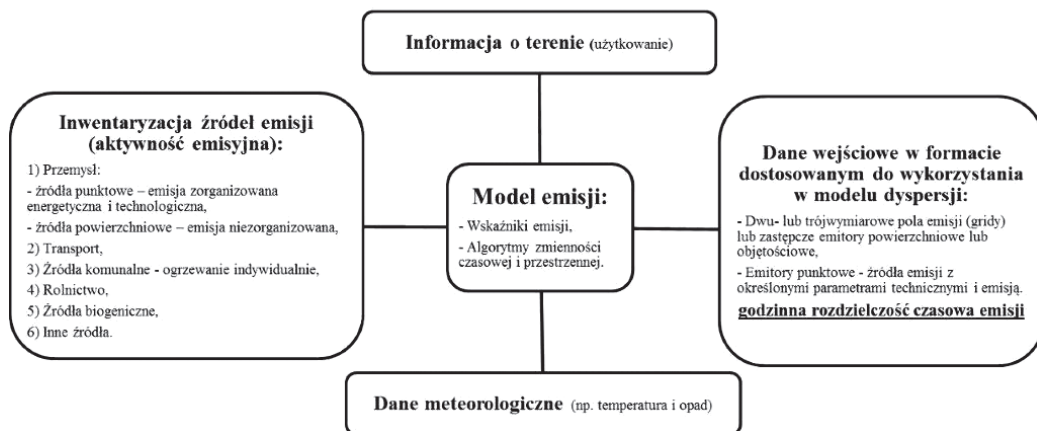
(UMPL) czy *Global Environmental Multiscale Model (GEM)*. Ponadto w modelowaniu bardzo istotna jest rozdzielczość czasowa danych meteorologicznych, która powinna być dostosowana do oczekiwanych rezultatów. Dla odzwierciedlenia dynamicznych procesów zachodzących w atmosferze niezbędne jest, aby dane meteorologiczne do modelu dostarczane były z godzinną rozdzielczością czasową. Umożliwia to wykonanie obliczeń stężeń zanieczyszczeń z godzinną rozdzielczością czasową, a dzięki temu wyznaczanie wszelkich charakterystyk czasowych dla stężeń zanieczyszczeń określonych w rozporządzeniu Ministra Środowiska z dnia 24 sierpnia 2012 r. w sprawie poziomów niektórych substancji w powietrzu (RMŚ, 2012c).

Niezależnie od używanego modelu dyspersji, dane meteorologiczne powinny zostać dostosowane do jego wymagań. Przeważnie do tego celu wykorzystuje się odpowiednie oprogramowanie, które z jednej strony interpoluje pewne parametry do określonej siatki obliczeniowej (np. temperatura, prędkość wiatru), a z drugiej wyznacza dodatkowe zmienne wykorzystywane przez model dyspersji w obliczeniach stężeń zanieczyszczeń.

Określając rozmiar i rozdzielczości siatki obliczeniowej dla parametrów meteorologicznych w pierwszej kolejności należy uwzględnić rodzaj używanego modelu dyspersji, następnie skalę przestrzenną wykonywanych analiz oraz stopień skomplikowania analizowanego obszaru pod względem rzeźby i użytkowania oraz charakterystyki emisyjnej, a na końcu posiadaną moc obliczeniową. Należy pamiętać, iż gęstsza siatka parametrów meteorologicznych wydłuża czas wykonywanych modelem dyspersji obliczeń. Z pewnością gęstszą siatkę obliczeniową powinno stosować się w skomplikowanym terenie oraz przy wykonywaniu obliczeń w mniejszych skalach np. w pojedynczych miastach czy wybranych obszarach mniejszych niż województwo.

Drugim, zasadniczym elementem systemu modelowania jest model emisji dostarczający emisyjne dane wejściowe do modelu dyspersji. Biorąc pod uwagę cały system modelowania, model emisji najczęściej obciążony jest największą niepewnością (Łobocki, 2003). Zasób bazy danych emisyjnych wynika z bezpośredniej inwentaryzacji źródeł oraz informacji o aktywności, która następnie stanowi podstawę do wyznaczenia emisji w oparciu o wskaźniki emisji. W celu zminimalizowania błędów, zbieranie informacji emisyjnej stosowanej następnie w modelowaniu niezależnie od skali przestrzennej powinno odbywać się zgodnie z zasadą „od szczegółu do ogółu” (ang. bottom-up). Dlatego należy poświęcić temu stosunkowo najwięcej czasu, a zebraną raz informację należy w miarę możliwości na bieżąco aktualizować i uściślać. Inwentaryzacji powinny podlegać źródła, które można podzielić według podstawowych kategorii na naturalne i antropogeniczne. Wśród źródeł naturalnych możemy wymienić źródła, z których emisja następuje w sposób ciągły np. lasy, łąki czy gleby lub źródła z emisją incydentalną np. wybuchy wulkanów, wyładowania atmosferyczne, pożary lasów czy aerozol morski lub pył pustylny. Podczas gdy inwentaryzacja pierwszego typu emisji jest stosunkowo prosta, dane o emisji incydentalnej są niezmiernie trudne do pozyskania i włączenie ich do systemu modelowania powinno być uzależnione od ich dostępności. Źródła antropogeniczne można podzielić według głównych grup na duże źródła energetyczne, źródła przemysłowe, ogrzewanie indywidualne budynków, transport (drogowy i poza drogowy), rolnictwo oraz źródła związane z gospodarką odpadami. W procesie zbierania i tworzenia baz emisji szczególnie pomocne są wszelkiego rodzaju narzędzia systemu informacji geograficznej GIS (ang. *Geographic Information System*), a także ogólnodostępne mapy, dostępne np. w [geoportal.gov.pl](http://geoportal.gov.pl), Google Maps czy OpenStreetMap.

Zebrana informacja emisyjna zasila model emisji, który w oparciu o dodatkowe dane takie jak użytkowność terenu czy wybrane parametry meteorologiczne, uwzględniając specyfikę poszczególnych źródeł emisji, określa ich zmienność czasową i przestrzenną, a ostatecznie dostosowuje zebrane dane do wymagań stosowanych modeli dyspersji (Rys. 9.1-3).



Rysunek 9.1-3. Schemat modelu emisji. Opracowanie własne.

Ostatnim elementem systemu modelowania jest model dyspersji zanieczyszczeń. Wybór rodzaju modelu oraz jego konfiguracja powinny zależeć od skali przestrzennej i czasowej oraz celu jakiemu mają służyć uzyskane wyniki. Przy obliczeniach wykonywanych w skali kraju lub większej optymalne są trójwymiarowe fotochemiczne modele siatkowe Eulera, które obecnie stanowią najbardziej zaawansowane narzędzia, opisujące w najdokładniejszy możliwy sposób procesy rozprzestrzeniania się zanieczyszczeń w atmosferze. Główną zaletą tego typu modeli jest możliwość parametryzacji nieliniowej przemian chemicznych zachodzących w atmosferze. Bardzo dobrze odwzorowane są w nich reakcje prowadzące do powstawania i przemian wtórnych cząstek, zarówno organicznych jak i nieorganicznych (w zależności od zastosowanych schematów przemian chemicznych), co jest niezmiernie ważne dla analizy dyspersji zanieczyszczeń pyłowych, a w szczególności stężeń pyłu zawieszonego PM<sub>2,5</sub>. Modele fotochemiczne bardzo dobrze uwzględniają również procesy związane z mokrą i suchą depozycją zanieczyszczeń. Obliczenia dyspersji prowadzone są w polu trójwymiarowym; model symuluje przemieszczanie się zanieczyszczeń zarówno w poziomie jak i pionie. Rozdzielczość stosowanej siatki uzależniona jest od wielkości analizowanego obszaru (im większy obszar tym większe oczko siatki). Bardzo ważne dla obliczeń wykonywanych modelem fotochemicznym jest dostarczenie trójwymiarowych warunków brzegowych, czyli informacji o ilości zanieczyszczeń napływających spoza obszaru modelowania, podawanej na krańcach siatki obliczeniowej. Bez tych danych model nie będzie potrafił prawidłowo odwzorować procesów zachodzących w atmosferze, a uzyskane stężenia mogą być znacząco zaniżone. Wadą modeli fotochemicznych jest stopień skomplikowania ich obsługi oraz to, że potrzebują znaczących mocy obliczeniowych, a ze względu na swoją strukturę wymagają zapewnienia dużej ilości, wysokiej jakości danych wejściowych, w tym meteorologicznych i emisyjnych.

Drugą grupą modeli stosowanych w obliczeniach dyspersji zanieczyszczeń w skalach regionalnych są gaussowskie modele obłoku, w których opis dyspersji zanieczyszczeń jest stosunkowo uproszczony, jednak sparametryzowane lub lepiej odwzorowane zostały w nich pewne procesy, których nie uwzględniają np. gaussowskie modele smugi. Można tu wymienić np. transport zanieczyszczeń opisany równaniem lagranżowskim czy uwzględnienie wpływu warstwy inwersji. Istotną zaletą modeli obłoku jest możliwość wykorzystania do obliczeń rozprzestrzeniania się zanieczyszczeń zmiennej w czasie i przestrzeni informacji meteorologicznej, która podawana jest na kilku poziomach, umożliwiając uchwycenie wysokości granicznej warstwy atmosfery. Dzięki temu mogą one być stosowane zarówno do obliczeń na obszarach całych województw jak i w skali miast. Ponadto dostosowują rozdzielczość danych meteorologicznych oraz odpowiednio konfiguru-

jąc model, można zastosować go w mocno zróżnicowanym terenie. W gaussowskich modelach obłoku sparymetryzowane zostały depozycja mokra i sucha. Przemiany chemiczne w tego typu modelach uwzględniane są wyłącznie w sposób liniowy i dotyczą głównie wtórnych cząstek nieorganicznych. Ze względu na liniowość wykorzystywanych schematów przemian chemicznych obliczenia stężeń zanieczyszczeń mogą być wykonywane odrębnie dla poszczególnych grup źródeł, a następnie sumowane. Podkreślenia wymaga możliwość stosowania w modelach obłoku warunków brzegowych, co wpływa w istotny sposób na jakość uzyskanych wyników. Obliczenia stężeń wykonywane mogą być zarówno w układzie siatki obliczeniowej jak i w układzie receptorów dyskretnych z określonymi współrzędnymi i wysokością n.p.m.

Ostatnim elementem systemu modelowania jest ocena uzyskanych wyników, która powinna zostać zebrana w tzw. raporcie QA/QC (ang. *Quality Assurance and Quality Control*). Wykonywana jest ona z wykorzystaniem szeregu miar statystycznych omówionych w rozdziale 9.1.2.

### 9.1.2 OCENA JAKOŚCI MODELI

Wykorzystując wyniki modelowania stężeń zanieczyszczeń w opracowaniach dotyczących jakości powietrza, należy pamiętać, iż niezbędnym elementem takiego opracowania jest walidacja uzyskanych rezultatów. Ocena jakości uzyskanych wyników modelowania odbywa się przy użyciu szeregu parametrów statystycznych, które z jednej strony dają możliwość ich ewaluacji jakościowej, a z drugiej pomagają ocenić, które elementy systemu modelowania wymagają poprawy. Ustawa Prawo ochrony środowiska (Ustawa PoŚ, 2001) oraz rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 13 września 2012 r. w sprawie dokonywania oceny poziomów substancji w powietrzu (RMŚ, 2012d) nadają większą rangę modelowaniu, dlatego coraz częściej wykorzystuje się te techniki jako narzędzia pomocnicze w określaniu stanu zanieczyszczenia powietrza. Z drugiej strony w prawie brakuje jednoznacznych kryteriów oceny wyników modelowania, dlatego coraz więcej opracowań poświęconych jest właśnie problematyce ich walidacji.

Początkowo, do oceny jakości modelowania wykonywanego w ramach wsparcia dla rocznych ocen jakości powietrza realizowanych przez Wojewódzkie Inspektoraty Ochrony Środowiska lub w innych opracowaniach (GIOŚ, 2012; Trapp i in., 2010), stosowano wykresy rozrzutu wartości obliczonych wobec pomierzonych, porównanie przebiegu czasowego wartości obliczonych i pomierzonych oraz pakiet miar statystycznych zaproponowanych przez Judę-Rezler (Juda-Rezler, 2010).

W Unii Europejskiej problemem oceny jakości modelowania zajmuje się między innymi Forum na rzecz modelowania jakości powietrza w Europie, FAIRMODE (*The Forum for Air Quality Modeling*), które wypracowało ostatnio wytyczne do oceny jakości modelowania jakości powietrza (Viaene i in., 2015).

Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 13 września 2012 r. w sprawie dokonywania oceny poziomów substancji w powietrzu (RMŚ, 2012d), jako podstawowy wskaźnik oceny jakości modelowania proponuje błąd względny ( $B_w$ ) – określony wzorem:

$$B_w = \frac{(C_o - C_p)}{C_o} \quad (9.1-1)$$

gdzie:  $C_o$  – stężenie wyznaczone w oparciu o pomiary,  $C_p$  – stężenie wyznaczone w oparciu o wyniki modelowania.

Obliczone w powyższy sposób wartości błędów powinny spełniać wymagania odnośnie wyników modelowania, określone w załączniku 6 do ww. rozporządzenia. W przypadku zanieczyszczenia pyłem zawieszonym PM10 oraz PM2,5 oceny wyników modelowania dokonuje się wyłącznie dla stężeń uśrednionych dla okresu roku, nie analizując wyników dla średnich dobowych, a błąd względny nie może przekroczyć 50%. Ze względu

na fakt, iż w Polsce najczęściej przekraczany jest poziom dopuszczalny właśnie dla wartości średnich dobowych, analiza wyłącznie w oparciu o błąd względny jest niewystarczająca.

Z kolei według dyrektywy w sprawie jakości powietrza i czystsze powietrze dla Europy (Dyrektywa 2008/50/WE) niepewność modelowania jest definiowana jako maksymalne – z obliczonych dla co najmniej 90% dostępnych wartości pomiarowych – odchylenie między zmierzoną a obliczoną wartością stężenia dla określonego czasu uśredniania, z pominięciem sytuacji szczególnych związanych z emisją incydentalną (np. posypywanie dróg piaskiem, prace remontowe, itp.). Niepewność modelowania interpretuje się jako mającą zastosowanie w zakresie stężeń zbliżonych do odpowiedniego poziomu dopuszczalnego. Pomiary ciągłe, które należy wybrać dla porównania z wynikami modelowania, muszą być reprezentatywne dla przyjętej skali i rozdzielczości przestrzennej modelowania. Matematycznie założenie to zostało opisane poprzez **błąd względny dyrektywy** (ang. *Relative Directive Error, RDE*) – określony wzorem:

$$RDE = \frac{(C_{og} - C_{pg})}{C_g} \quad (9.1-2)$$

gdzie:  $C_{og}$  – stężenie wyznaczone w oparciu o pomiary, najbliższe poziomowi dopuszczalnemu,  $C_{pg}$  – stężenie wyznaczone w oparciu o wyniki modelowania, odpowiadające stężeniu zmierzonemu  $C_{og}$  w odpowiednio posortowanych seriach modelowej i pomiarowej,  $C_g$  – poziom dopuszczalny (lub poziom docelowy w przypadku ozonu) określony w rozporządzeniu Ministra Środowiska z dnia 24 sierpnia 2012 r. w sprawie poziomów niektórych substancji w powietrzu (RMŚ, 2012c).

Podobnie jak było to w przypadku błędu względnego dla pyłów drobnych, również w przypadku RDE dopuszczony jest 50% błąd wyników modelowania względem pomiaru, a oceny dokonuje się wyłącznie dla wartości średnich rocznych.

Jak wcześniej wspomniano, problem walidacji wyników modelowania podnoszony był wielokrotnie w trakcie prac grupy FAIRMODE, w wyniku czego wybrano zestaw miar statystycznych służących ewaluacji wyników oraz opracowano syntetyczne kryterium oceny wyników modelowania MQO (ang. *Model Quality Objective*). Opracowano również narzędzie informatyczne DELTA (Thunis i Cuvelier, 2011), które umożliwia ewaluację wyników modelowania. Wykorzystywanie tego narzędzia ma służyć standaryzacji procesu ewaluacji wyników modelowania w UE.

Według wskazówek do oceny jakości wyników modelowania (Viaene i in., 2015) proponuje się wykorzystanie następujących wskaźników statystycznych, które w pełni wyjaśniają takie zagadnienia jak rozrzut wyników, zmienność czasowa oraz zależności między wynikami pomiarów oraz modelowania.

**Pierwiastek błędu średniokwadratowego, RMSE** (ang. *Root Mean Squared Error*) wyrażany w jednostkach stężenia [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ] – pozwala określić o ile średnio wartości obliczonych stężeń zanieczyszczeń powietrza różnią się od wartości pomiarowych, określa się go wzorem:

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (C_{oi} - C_{pi})^2} \quad (9.1-3)$$

gdzie:  $N$  - liczba wyrazów w szeregu czasowym,  $C_o$  – stężenie wyznaczone w oparciu o pomiary,  $C_p$  – stężenie wyznaczone w oparciu o wyniki modelowania.

Wartość błędu RMSE powinna być jak najmniejsza. Przy określeniu błędu RMSE można wyróżnić dwie składowe: część systematyczną (RMSEs), która powinna być jak najmniejsza, a określa stałą wartość odchylenia, o którą różnią się wyniki modelowania od pomiaru oraz część niesystematyczną (RMSEu).

**Współczynnik korelacji Pearsona, r** określa, w jakim stopniu wyniki pomiarów oraz modelowania są współzależne. Jest bezwymiarowy, określany według wzoru:

$$r = \frac{\sum_{i=1}^N (C_{oi} - \bar{C}_o)(C_{pi} - \bar{C}_p)}{\sqrt{\sum_{i=1}^N (C_{oi} - \bar{C}_o)^2 \cdot \sum_{i=1}^N (C_{pi} - \bar{C}_p)^2}} \quad (9.1-4)$$

Wartość współczynnika korelacji mieści się w przedziale [-1, 1], a siłę związków korelacyjnych można określić następująco (dla wartości bezwzględnych):

- 0 - 0,2 – korelacja słaba, praktycznie brak związku;
- 0,2 - 0,4 – korelacja niska, wyraźna zależność;
- 0,4 - 0,6 – korelacja umiarkowana, istotna zależność;
- 0,6 - 0,8 – korelacja wysoka, znaczna zależność;
- 0,8 - 0,9 – korelacja bardzo wysoka, bardzo duża zależność;
- 0,9 - 1 – korelacja całkowita.

Wartość **odchylenia średniego, MB** (*ang. Mean Bias*), wyrażanego w jednostkach stężenia [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ], wskazuje o ile średnio wyniki modelowania różnią się od pomiarów. Dla tej miary statystycznej nie określa się wartości granicznej, która wskazywałaby, że wyniki modelowania są dobrej jakości, jednakże im wartość wskaźnika MB jest bliższa zera tym lepiej. Odchylenie średnie określa się wzorem:

$$MB = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (C_{oi} - C_{pi}) \quad (9.1-5)$$

**Znormalizowane odchylenie średnie, NMB** (*ang. Normalized Mean Bias*), wyrażane w [%], uzyskuje się poprzez unormowanie odchylenia średniego względem wyników pomiaru według wzoru:

$$NMB = \frac{\sum_{i=1}^N (C_{oi} - C_{pi})}{\sum_{i=1}^N C_{oi}} \cdot 100\% \quad (9.1-6)$$

Poprawne wyniki modelowania charakteryzują się wartością NMB poniżej 10%.

**Odchylenie standardowe ( $\sigma$ )**, wyrażane w jednostkach stężenia [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ], jest to wartość wskazująca rozrzut wyników względem wartości średniej i określana jest według wzorów:

$$\sigma_o = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (C_{oi} - \bar{C}_o)^2} \quad (9.1-7)$$

dla odchylenia standardowego pomiaru oraz

$$\sigma_p = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (C_{pi} - \bar{C}_p)^2} \quad (9.1-8)$$

dla odchylenia standardowego wyników modelowania.

Standaryzując  $\sigma_p$  względem odchylenia standardowego pomiaru uzyskuje się **znormalizowane odchylenie standardowe, NMSD** (*ang. Normalized Mean Standard Deviation*):



$$NMSD = \frac{\sigma_p - \sigma_o}{\sigma_o} \quad (9.1-9)$$

Zabieg ten jest pomocny przy identyfikacji przypadków odstających w analizowanym ciągu danych. Przyjmuje się, że wyniki poniżej -3 NMSD lub powyżej 3 NMSD są wynikami znacząco odstającymi.

Pojedyncze wskaźniki statystyczne dają ogólny pogląd na jakość modelowania, jednak nie wskazują czy wyniki modelowania są wystarczająco dobre, do zastosowania dla konkretnych celów np. oceny jakości powietrza. Pełna ocena jakości wyników modelowania musi uwzględniać niepewność wyników pomiaru. Ocenę niepewności wyników pomiaru wykonuje się w oparciu o pierwiastek błędu średniokwadratowego niepewności pomiarowej, RMSU (ang. *Root Mean Squared of the measurement Uncertainty*), wyrażony w jednostkach stężenia [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]:

$$RMSU = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (U(O_i))^2} \quad (9.1-10)$$

gdzie:  $U(O_i)$  – oznacza niepewność pomiaru stężenia dla danego zanieczyszczenia [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ].

Ostatecznie podstawowe kryterium oceny jakości wyników modelowania MQO sformułowano jako:

$$MQO = \frac{1}{2} \frac{RMSE}{RMSU} \leq 1 \quad (9.1-11)$$

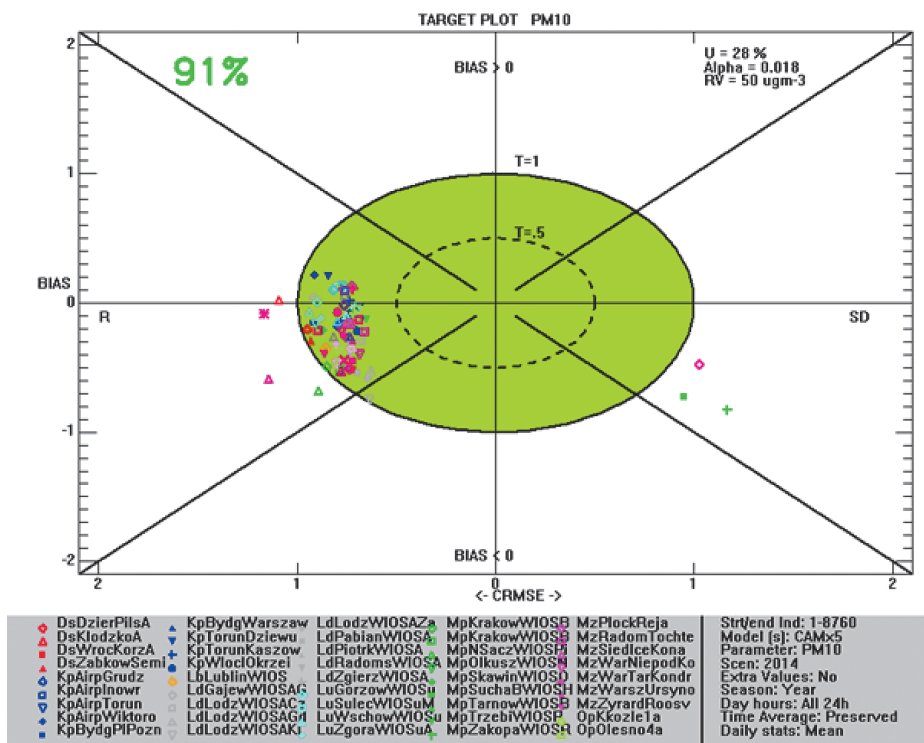
Uzyskane wartości interpretuje się w następujący sposób:

- $MQO \leq 0,5$  – wyniki modelowania zawierają się w zakresie niepewności pomiaru, a dalsze usprawnienia modelu niekoniecznie muszą poprawić jakość uzyskanych wyników względem pomiarów;
- $0,5 < MQO \leq 1$  – pierwiastek błędu średniokwadratowego (RMSE) dla wyników modelowania jest większy niż wartość określona dla niepewności pomiaru, ale mimo to wyniki modelowania mogą być bliższe faktycznej wartości stężeń niż pomiar;
- $MQO > 1$  – wyniki modelowania oraz pomiaru zupełnie się nie pokrywają, w tym przypadku pomiar jest bliższy prawdy, a model wymaga poprawy.

Analizę jakości względem MQO dokonuje się dla wartości krótkookresowych lub średniorocznych. Przy czym dla wartości średniorocznych określenie kryterium MQO jest uproszczone i przyjmuje postać:

$$MQO = \frac{|BIAS|}{2RMS_U} \leq 1 \quad (9.1-12)$$

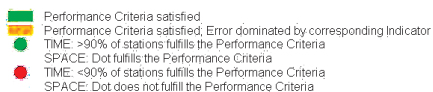
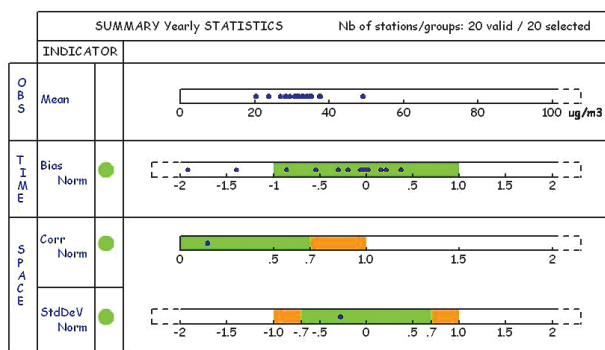
Graficzną interpretację uzyskanych wyników umożliwia narzędzie DELTA. Podstawowym wykresem jest tzw. diagram MQO, który przedstawia czy spełnione jest główne kryterium MQO, wskazując równocześnie, który element modelowania wymaga poprawy (Rys. 9.1-4). Celem jest, aby wszystkie uzyskane z modelowania wyniki mieściły się w zielonej elipsie, która wyznacza obszar spełnienia przez nie kryteria MQO.



Rysunek 9.1-4. Przykładowy diagram MQO z narzędzia Delta. Opracowanie własne.

W górnym lewym rogu rysunku umieszczona jest informacja, jaka część wyników modelowania w porównaniu do stężeń uzyskanych z pomiarów spełnia kryteria MQO.

Narzędzie DELTA daje również możliwość sporządzenia raportu podsumowującego ewaluację wyników, zawierającego: krótkie podsumowanie wyników pomiarów, analizę spełnienia kryterium MQO odnośnie zmienności czasowej oraz analizę spełnienia kryterium pod kątem statystyk przestrzennych (Rys. 9.1-5).



Rysunek 9.1-5. Przykładowy raport podsumowujący wyniki ewaluacji z narzędzia DELTA.

Źródło: WIOŚ Wrocław, 2015.

Jeżeli wyniki porównania mieszczą się w zakresach zakolorowanych na pomarańczowo lub zielono, oznacza to, że zostało spełnione kryterium MQO. Potwierdzeniem spełnienia kryterium 90% poprawnych wyników jest również zielone kółko. W przypadku, gdy mniej niż 90% wyników spełnia kryterium, kółko uzyskuje kolor czerwony.

## 9.2. IDENTYFIKACJA ŹRÓDEŁ PYŁU METODAMI MODELOWANIA MATEMATYCZNEGO

dr inż. Magdalena Reizer

Zapobieganie zanieczyszczeniu powietrza u źródeł jest działaniem priorytetowym zarówno według Unijnej Strategii Tematycznej w Sprawie Zanieczyszczenia Powietrza, jak i dyrektyw dotyczących jakości powietrza: dyrektywy w sprawie jakości powietrza i czystszej powietrza dla Europy (Dyrektywa 2008/50/WE) oraz dyrektywy w sprawie arsenu, kadmu, rtęci, niklu i wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych w otaczającym powietrzu (Dyrektywa 2004/107/WE). Ich implementacja wymaga wielu działań, dla których kluczowa jest identyfikacja źródeł emisji zanieczyszczeń powietrza (ang. *Source Apportionment, SA*), stosowana przede wszystkim dla identyfikacji źródeł pyłu. Zgodnie z dyrektywą 2008/50/WE, należy określić udziały, jakie w całkowitym stężeniu pyłu zawieszonego stanowią zanieczyszczenia pochodzące ze źródeł naturalnych oraz z wtórnego unoszenia cząstek pyłu w wyniku posypywania dróg piaskiem i/lub solą w okresie zimowym. Państwa członkowskie, w sytuacji wystąpienia przekroczeń poziomów dopuszczalnych PM<sub>10</sub> (PM<sub>2,5</sub>), mają możliwość odejmowania udziału tych źródeł w celu wykazania, iż za w/w przekroczenia mogą być (częściowo) odpowiedzialne inne źródła, niż energetyka, transport czy sektor komunalno-bytowy. Zastosowanie technik SA jest również niezbędne w przypadku opracowywania programów ochrony powietrza dla stref, w których zostały przekroczone standardy jakości powietrza, a także w trakcie ustalania lokalizacji stacji pomiarowych, zarówno regionalnych, jak i tła miejskiego. Dodatkowo, w latach 2005 – 2010 określenie udziału poszczególnych źródeł emisji w stężeniach było podstawą do odroczenia terminu osiągnięcia wartości dopuszczalnych dla pyłu PM<sub>10</sub> i NO<sub>2</sub>.

Aktualnie stosowane metody identyfikacji źródeł emisji zanieczyszczeń powietrza opierają się na dwóch podejściach (Johnson i in., 2011): (1) tzw. top-down, z wykorzystaniem modeli zorientowanych na receptor, tzw. modeli receptorowych (ang. *Receptor Models, RMs*) oraz (2) tzw. bottom-up, z wykorzystaniem modeli bazujących na źródłach emisji, modeli dyspersji/rozprzestrzeniania się zanieczyszczeń. Modele rozprzestrzeniania się zanieczyszczeń w powietrzu za punkt wyjścia przyjmują dane o emisji zanieczyszczeń. Matematyczny opis procesów fizycznych i chemicznych zachodzących w atmosferze pozwala prześledzić (a właściwie oszacować) drogę, jaką te zanieczyszczenia pokonują od miejsca emisji aż do receptora – punktu, w którym model oblicza stężenia. Jednak wyniki modeli są zawsze obciążone błędami wynikającymi z zastosowanych założeń upraszczających. Równocześnie, wszystkie dane wejściowe (emisyjne, meteorologiczne, o ukształtowaniu i wykorzystaniu terenu) obciążone są pewnymi błędami, z których największy wpływ na dokładność wyników symulacji ma niepewność w szacowaniu emisji zanieczyszczeń. W trójwymiarowych modelach eulerskich, aby określić, jaki wpływ na obliczone stężenia zanieczyszczeń powietrza miały poszczególne źródła i/lub grupy źródeł emisji, niezbędne jest uruchomienie dodatkowego narzędzia (modułu) SA, stanowiącego kolejny etap modelowania (patrz rozdział 9.2.2). Wszystkie te działania wymagają bardzo dużej mocy obliczeniowej komputerów, a same obliczenia trwają od kilku do kilkudziesięciu dni, w zależności od wielkości modelowanego obszaru oraz długości okresu, dla którego modelowanie jest przeprowadzane. Alternatywą dla modeli dyspersji są modele receptorowe, które nie wymagają tak potężnych mocy obliczeniowych komputerów, a także są niezależne od jakości inwentaryzacji źródeł emisji i danych meteorologicznych.

W 2006 r. grupa FAIRMODE przeprowadziła analizę wniosków złożonych do Komisji Europejskiej przez 17 państw członkowskich UE o przedłużenie terminu odroczenia osiągnięcia poziomów dopuszczalnych dla pyłu PM<sub>10</sub> w 289 strefach. W ponad 70% tych wniosków do identyfikacji źródeł emisji pyłów stosowano kombina-

cję modelowania dyspersji i modelowania receptorowego. W celu uzasadnienia transgranicznego transportu zanieczyszczeń pyłowych najczęściej stosowanym narzędziem SA było modelowanie dyspersji, natomiast modele receptorowe stosowano przede wszystkim do identyfikacji źródeł w obszarach miejskich. Kolejna ankieta przeprowadzona wśród Krajowych Punktów Kontaktowych ds. współpracy z Europejską Agencją Środowiska wskazała na 60% udział modeli receptorowych i 40% udział modeli dyspersji wykorzystywanych do identyfikacji źródeł emisji pyłów w ramach ocen jakości powietrza (Fragkou i in., 2012). 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., 2013b).

Te dwa sposoby identyfikacji źródeł pyłu zostaną przedstawione poniżej.

### 9.2.1. MODELOWANIE RECEPTOROWE

*dr inż. Magdalena Reizer*

Podstawą obliczeń modeli RMs są wyniki pomiarów stężeń zanieczyszczeń powietrza w wybranym punkcie – receptorze. Instrumentalny pomiar stężenia jest powszechnie uznawany za oszacowanie rzeczywistego stanu atmosfery obarczone najmniejszym błędem (szczególnie w porównaniu ze stężeniem uzyskanym jako wynik modelowania dyspersji). Aby możliwe było przeprowadzenie modelowania receptorowego dla pyłu, niezbędne jest także laboratoryjne oznaczenie składu chemicznego poszczególnych jego frakcji, wykonane dla próbek dobowych z odpowiednio długiego, reprezentatywnego okresu. Jako dane wejściowe do modelu receptorowego wykorzystywane są najczęściej stężenia następujących składników pyłu: wtórnych jonów nieorganicznych, EC, OC, pierwiastków śladowych i markerów organicznych, jak np. lewoglukoza, a także LZO, WWA i wtórnych jonów organicznych. Rozwijane od początku lat 60. XX wieku modele receptorowe wykorzystują metody wielowymiarowej analizy statystycznej w celu określenia udziałów poszczególnych źródeł emisji. Główne założenie tych modeli jest wyrażone poprzez równanie bilansu masy (9.2-1). Zakłada ono, że stężenie zanieczyszczenia w określonym punkcie zależy od jego stężenia w danym źródle emisji oraz od wpływu (zwanego udziałem) tego źródła na całkowite stężenia zanieczyszczenia zmierzone w tym receptorze:

$$x_{ij} = \sum_{k=1}^p g_{ik} f_{kj} + e_{ij} \quad (9.2-1)$$

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.

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 pyłe, EF (ang. *Enrichment Factor*);
- analizę czynnikową, FA (ang. *Factor Analysis*);
- analizę składowych głównych, PCA (ang. *Principal Component Analysis*);
- dodatnią faktoryzację macierzy, PMF (ang. *Positive Matrix Factorization*);
- model bilansu masy chemicznej, CMB (ang. *Chemical Mass Balance*);
- modele hybrydowe, np. model COPREM (ang. *Constrained Physical Receptor Model*).

Chociaż wszystkie modele RMs korzystają z pomiarów stężeń zanieczyszczeń w receptorze, każda z nich wymaga od użytkownika innego poziomu wiedzy na temat źródeł emisji zanieczyszczeń na danym terenie. Modele wykorzystujące eksploracyjną analizę czynnikową (PCA, PMF) oraz modele oparte o chemiczny bilans masy reprezentują dwa skrajne podejścia do rozwiązania równania 9.2-1. Pierwsze z nich wymagają stosunkowo niewielkiej wiedzy dotyczącej liczby źródeł emisji pyłów na danym terenie oraz ich profilu emisyjnego. Z drugiej strony, do zastosowania modeli CMB, niezbędna jest pełna znajomość liczby źródeł, a także profilu emisji każdego z nich. Większość modeli receptorowych wymaga również znajomości niepewności pomiarowych stężeń masowych pyłu i jego składników. Ponadto, stosowanych jest wiele pośrednich modeli RMs, które wymagają tylko częściowej wiedzy na temat źródeł emisji lub ich profili (Schauer i in., 2006).

W 2008 r. Viana i in. dokonali przeglądu 72 artykułów naukowych, w których wykorzystywano dziewięć różnych metod identyfikacji źródeł emisji pyłów w 12 krajach europejskich. Analiza przeprowadzona dla prac opublikowanych w latach 1987 – 2005, wykazała, że do 2005 r. najczęściej wykorzystywanym modelem RM była analiza PCA (30%). Kolejne miejsca zajęły: podejście Lenschow'a (11%), analiza trajektorii wstecznych mas powietrza (11%), oraz modele PMF (9%) i CMB (7%). Pozostałe modele były wykorzystywane tylko w pojedynczych pracach (Viana i in., 2008).

Kolejny przegląd modeli receptorowych wykorzystywanych w 19 krajach europejskich przeprowadzili Belis i in. (2013a), którzy na podstawie analizy 108 artykułów naukowych i raportów opublikowanych w latach 2000 – 2012 zidentyfikowali 12 modeli RMs. W porównaniu z przeglądem Viany i in. (2008), autorzy zaobserwowali zmianę w rodzajach stosowanych modeli – z tych wymagających niepełnej wiedzy dotyczącej źródeł emisji pyłów i ich profili (PCA, podejście Lenschow'a) w kierunku bardziej zaawansowanych metod (PMF, CMB). W pierwszej dekadzie XXI wieku najczęściej wykorzystywanym modelem receptorowym był model PMF (40%). Rzadziej używano modeli PCA (24%), CMB (18%), oraz FA (7%). W 11% prac stosowano inne modele RMs, w tym COPREM i podejście Lenschow'a (Belis i in., 2013a).

Zmiany stężeń zanieczyszczeń powietrza rejestrowanych w punktach pomiarowych zachodzą, w zależności od zanieczyszczenia, w skali czasowej rzędu od kilku minut do nawet kilkudziesięciu lat. W dłuższych okresach zmiany te są związane z sezonową i/lub roczną zmiennością aktywności źródeł emisji, natomiast w skali czasowej rzędu dni lub krótszej zmienność stężeń zanieczyszczeń powietrza ma ścisły związek z historią przemieszczania się mas powietrza bezpośrednio przed dotarciem do punktu pomiarowego (Cape i in., 2000). Od wielu lat do analizy przepływu mas powietrza wykorzystuje się analizę ich trajektorii, zaliczaną do zaawansowanych metod modelowania receptorowego (Belis i in. 2014), przy czym wyróżnia się dwa rodzaje trajektorii: (1) w przód (ang. *forward*) wskazujące przysły tor ruchu cząstki powietrza, oraz (2) wsteczne (ang. *backward*) pozwalające określić źródło pochodzenia cząstek powietrza. Do oceny udziału różnych typów źródeł emisji w stężeniach zanieczyszczeń powietrza obserwowanych w punktach pomiarowych szeroko wykorzystywane są trajektorie wsteczne generowane przez model typu Lagrange'a. Powszechnie stosowany do tego typu analiz jest model HYSPLIT – *Hybrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory* (Draxler i Rolph, 2013). Model ten został opracowany na początku lat 80. XX wieku we współpracy pomiędzy Amerykańską Narodową Służbą Oceaniczną i Meteorologiczną (*National Oceanic and Atmospheric Administration, NOAA*) i Australijskim Biurem Meteorologicznym. HYSPLIT umożliwia generowanie zarówno trajektorii wstecznych, jak i w przód. 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). Zaletą modelu jest możliwość wykorzystania różnych rodzajów wejściowych danych meteorologicznych, pochodzących z modelowania lub reanalizy danych historycznych. Stosowany jest także, choć znacznie rzadziej, model *FLEXTRA – FLEXible TRAjectories* (Stohl i in., 1995), opracowany w Norweskim Instytucie Badań Powietrza (NILU), wykorzystywany między innymi do analizy trajektorii wstecznych mas powietrza dla stacji pracujących w ramach Programu EMEP.

W celu wskazania prawdopodobnych obszarów źródłowych zanieczyszczenia powietrza aktualnie powszechnie stosowane są trzy podejścia do określania związku pomiędzy trajektoriami mas powietrza a stężeniami różnych zanieczyszczeń obserwowanymi w punkcie pomiarowym: (1) klasyfikacja trajektorii według sektorów geograficznych, a następnie analiza stężeń zanieczyszczeń powietrza w poszczególnych sektorach; (2) wielowymiarowa analiza statystyczna – analiza skupień trajektorii wstecznych, w której trajektorie grupowane są w klastry o podobnym rozkładzie, podobnych kierunkach i długościach; (3) analiza czasu przebywania mas powietrza nad zanieczyszczonym terenem, w której generowane są funkcje gęstości prawdopodobieństwa określające prawdopodobieństwo, że masa powietrza będzie w drodze do punktu pomiarowego transportowana nad danym regionem (Fleming i in., 2012). W ramach podejścia (3) powszechnie wykorzystywane są metody obliczania funkcji udziału potencjalnych źródeł emisji, PSCF (ang. *Potential Source Contribution Function*) oraz trajektorii ważonych średnimi stężeniami zanieczyszczeń powietrza, CWT (ang. *Concentration Weighted Trajectory*).

## 9.2.2. IDENTYFIKACJA PRZY POMOCY MODELI DYSPERSJI

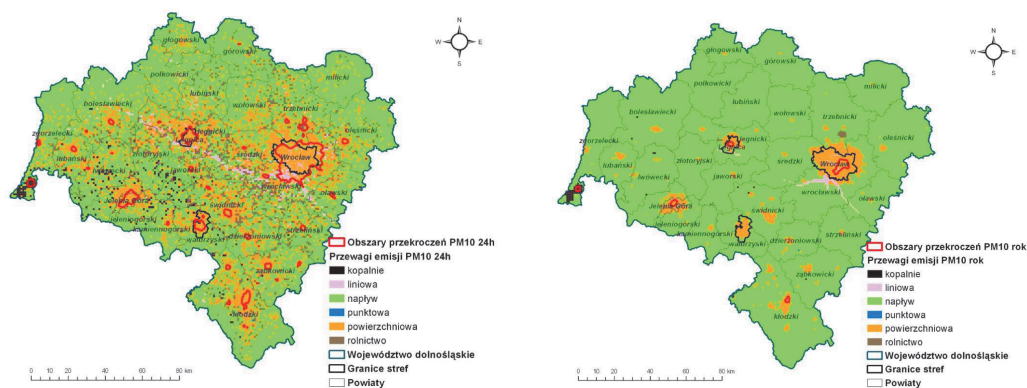
*mgr Małgorzata Paciorek, mgr inż. Wojciech Trapp*

Identyfikacja źródeł zanieczyszczeń z wykorzystaniem modeli dyspersji odbywa się poprzez określenie ich udziału w stężeniach uzyskanych w oczku siatki obliczeniowej lub w pojedynczym receptorze. Dla prawidłowego wskazania, które źródła są odpowiedzialne za wysokie stężenia zanieczyszczeń na badanym obszarze, niezmiernie istotna jest jakość dostarczonej do modelu informacji emisyjnej oraz informacji o warunkach brzegowych. W przypadku, gdy mamy do czynienia z zanieczyszczeniem pyłem pierwotnym zakłada się, że interakcje pomiędzy poszczególnymi źródłami nie występują, dlatego udziały mogą być rozpatrywane liniowo. Założenie takie natomiast nie jest słuszne w przypadku pyłu wtórnego (wtórne cząstki nieorganiczne i organiczne). Dlatego też sposób dokonywania identyfikacji źródeł jest zależny od rodzaju zastosowanego modelu.

W przypadku gaussowskich modeli obłoku przemiany chemiczne są na tyle uproszczone, że zakłada się liniową zależność pomiędzy źródłami. Stąd prowadząc obliczenia zanieczyszczeń osobno dla każdej grupy źródeł, a następnie sumując wyniki obliczeń, w prosty sposób uzyskujemy informację o udziale poszczególnych grup źródeł w stężeniach całkowitych. Analizy udziałów można wykonywać zarówno dla wartości średnich rocznych jak i krótkookresowych.

Ze względu na nieliniowość przemian chemicznych oraz konieczność uwzględnienia interakcji pomiędzy poszczególnymi źródłami emisji w trakcie obliczeń, w modelach siatkowych Eulera do określenia udziału poszczególnych grup źródeł w stężeniach całkowitych pyłu, niezbędne jest skorzystanie ze specjalnego modułu identyfikacji źródeł emisji zanieczyszczeń powietrza, modułu SA. W moduły takie wyposażone są między innymi trójwymiarowe modele Eulerowskie CAMx (moduł PSAT – *Particulate Source Apportionment Technology*), CMAQ (moduł PPTM – *Particle Precursor Tagging Methodology*) czy LOTOS-EUROS. Zasada działania modułu SA polega na określeniu przez użytkownika grup źródeł, których wpływ na stężenia pyłu zawieszonego, zostanie poddany szczegółowej analizie. Podział źródeł może zostać dokonany według obszaru lub/i kategorii. Odrębnie w obliczeniach uwzględniany jest wpływ warunków brzegowych oraz początkowych. W trakcie trwania obliczeń moduł SA dokonuje analizy przebiegu przemian chemicznych i interakcji pomiędzy grupami źródeł oraz obliczeń rozprzestrzeniania się zanieczyszczeń dla pyłu pierwotnego, który nie podlega przemianom chemicznym. Ostatecznie w każdym oczku siatki obliczeniowej uzyskujemy informację o stężeniu poszczególnych składowych pyłu w powiązaniu z wcześniej określonymi przez użytkownika grupami źródeł. Zakładając, że szczegółowej analizie poddane zostaną źródła w podziale na przemysłowe, komunikacyjne oraz ogrzewanie indywidualne, przy zastosowaniu modułu SA uzyska się informację np. o tym, jaki jest udział siarczanów pochodzących ze źródeł związanych z ogrzewaniem indywidualnym w stężeniach całkowitych pyłu zawieszonego lub jaki jest udział azotanów pochodzących ze źródeł transportowych w stężeniach całkowitych pyłu zawieszonego.

Analiza wyników pochodzących z modeli eulerowskich oraz z gaussowskich modeli obrotu wykonywana może być w podobny sposób. Różnica wynika z zakresu uzyskanych w wyniku modelowania informacji. W obu przypadkach można wskazać grupy źródeł mających przeważający wpływ na stężenia zanieczyszczeń w wybranym obszarze (Rys. 9.2-6).



Rysunek 9.2-6. Przewaga poszczególnych typów emisji w stężeniach pyłu zawieszonego PM10 jako przykład sposobu prezentacji wyników dla identyfikacji źródeł pyłu (rysunek lewy uśrednienie dobowe, rysunek prawy uśrednienie roczne). Źródło: WIOŚ Wrocław, 2015.

Oba typy modeli umożliwiają ponadto określenie udziału procentowego poszczególnych typów źródeł w stężeniu pyłu zawieszonego. W modelach eulerowskich dodatkowo można rozszerzyć analizę o skład chemiczny pyłów w zakresie dostarczonym przez moduł identyfikacji źródeł SA.

Przy dokonywaniu identyfikacji źródeł należy poświęcić szczególną uwagę analizie związanej z uśrednieniem czasowym wyników modelowania. W przypadku zanieczyszczeń pyłowych ocena stężeń zanieczyszczeń wykonywana jest dla wartości średnich dobowych oraz średnich rocznych, a na terenie Polski najczęściej przekraczane są stężenia krótkookresowe. Na rysunku 9.2-6 wyraźnie zaznacza się różnica, jaką obserwuje się przy określeniu udziałów dla obu uśrednień. Podczas gdy dla wartości rocznych obraz jest mocno wygładzony, dla wartości dobowych uzyskujemy istotne zróżnicowanie przestrzenne. Analiza wykonywana dla uśrednienia rocznego poprzez „wygładzenie” wyników pomija zdarzenia incydentalne. Dlatego zgodnie z decyzją wykonawczą Komisji 2011/850/WE ustanawiającą zasady stosowania dyrektyw 2004/107/WE i 2008/50/WE (Decyzja 2011/850/WE) niezbędna jest dodatkowo identyfikacja źródeł w pojedynczych terminach, w których miało miejsce przekroczenie poziomów kryterialnych. Analizy te następnie powinny zostać uwzględnione przy konstruowaniu programów ochrony powietrza, wskazując, gdzie należałoby skierować środki, aby efektywnie poprawić jakość powietrza.

## 10. SYSTEM OCEN JAKOŚCI POWIETRZA POD KĄTEM PYŁU ZAWIESZONEGO

*mgr Dominik Kobus, dr inż. Grażyna Mitosek, mgr inż. Jacek Iwanek*

Źródłem informacji o stężeniach zanieczyszczeń powietrza w Polsce, w tym pyłu zawieszonego oraz jego składników, jest system ocen jakości powietrza.

System funkcjonuje zgodnie z regulacjami prawnymi przedstawionymi w rozdziale 7, w ramach Państwowego Monitoringu Środowiska (PMŚ). Celem PMŚ jest informowanie organów administracji publicznej i społeczeństwa o jakości elementów przyrodniczych, dotrzymywaniu norm jakości środowiska oraz o obszarach występowania przekroczeń ustanowionych norm (Ustawa Poś, 2001). PMŚ dostarcza również informacji o występujących zmianach jakości elementów przyrodniczych i przyczynach tych zmian, w tym o powiązaniach przyczynowo-skutkowych występujących pomiędzy emisjami i stanem elementów przyrodniczych. Obejmuje on system pomiarów, ocen i prognoz stanu środowiska, w tym jakości powietrza atmosferycznego, a także gromadzenia, przetwarzania i upowszechniania uzyskanych informacji. Więcej informacji na temat obowiązujących w Polsce przepisów prawnych oraz definicji dotyczących wykonywania pomiarów i ocen jakości powietrza można znaleźć w rozdziałach 7 i 8.

Ocena jakości powietrza w odniesieniu do pyłu zawieszonego jest dokonywana głównie w oparciu o wyniki pomiarów, ciągłych lub okresowych, wykonywanych z wykorzystaniem metod opisanych w rozdziale 8. Są one uzupełniane innymi metodami oceny - modelowaniem matematycznym oraz obiektywnym szacowaniem (GIOŚ, 2014e). System ocen jakości powietrza dostarcza danych na potrzeby corocznych ocen wymaganych prawem, wykonywanych przez wojewódzkich inspektorów ochrony środowiska, w tym, między innymi, klasyfikacji stref, wskazania obszarów występowania przekroczeń wartości kryterialnych i określenia konieczności prowadzenia działań naprawczych. Służy także innym celom, takim jak: systematyczne informowanie społeczeństwa o bieżącym stanie jakości powietrza, informowanie o wystąpieniu lub ryzyku wystąpienia przekroczeń poziomów dopuszczalnych, informowania i progów alarmowych, szacowanie i analizy narażenia ludności na zanieczyszczenie powietrza czy ocena skuteczności działań podejmowanych na rzecz ograniczenia zanieczyszczenia powietrza.

W przypadku pyłu zawieszonego PM<sub>10</sub> oraz PM<sub>2,5</sub>, podobnie jak dla innych zanieczyszczeń, dla których określono wartości normatywnych stężeń w powietrzu, wymagania dotyczące systemu pracującego na potrzeby ocen rocznych (metody oceny oraz minimalna liczba stanowisk pomiarowych<sup>12</sup>) są uzależnione od liczby mieszkańców zamieszkujących strefę, stężenia danego zanieczyszczenia i rodzaju źródeł emisji oddziałujących na dany obszar (źródła rozproszone, punktowe). W celu określenia tych wymagań dokonuje się tzw. wieloletnich ocen jakości powietrza<sup>13</sup>, w których kryteriami są m.in. dolne i górne progi oszacowania, ustanowione w rozporządzeniu Ministra Środowiska z dnia 13 września 2012 r. w sprawie dokonywania oceny poziomów substancji w powietrzu (RMŚ, 2012d). W niektórych przypadkach spełnienie wymagań dotyczących minimalnej liczby stanowisk pomiarowych w strefie nie gwarantuje uzyskania wystarczającej informacji o stężeniach zanieczyszczeń na części obszaru strefy. W takiej sytuacji liczba stanowisk pomiarowych funkcjonujących na obszarze strefy może być większa od minimalnej wymaganej (GIOŚ, 2014f).

Wyniki wojewódzkich ocen wieloletnich są udostępniane na stronach internetowych WIOŚ. Zbiornicze oceny dla kraju publikuje Główny Inspektorat Ochrony Środowiska. Ostatnia ocena wieloletnia, wykonana w roku

<sup>12</sup> stanowisko pomiarowe - stanowisko do poboru próby lub automatycznego pomiaru stężeń jednego zanieczyszczenia; stacja pomiarowa - oznacza wyposażone w odpowiednią infrastrukturę miejsce, w którym prowadzone są pomiary (manualne lub automatyczne) jednego lub kilku zanieczyszczeń.

<sup>13</sup> wojewódzki inspektor ochrony środowiska dokonuje oceny wieloletniej przynajmniej co 5 lat, lub przed upływem tego okresu, jeżeli od poprzedniej klasyfikacji całkowita krajowa ilość badanej substancji wprowadzanej do powietrza ulegnie zmianie o co najmniej 20%.



2014, była oparta na danych dotyczących jakości powietrza w latach 2009-2013 (GIOŚ, 2014a). Wykazała ona, zarówno w odniesieniu do pyłu PM10, jak i PM2,5, obowiązek prowadzenia pomiarów określanych, jako intensywne, we wszystkich strefach w kraju (GIOŚ, 2014f). Dotyczy to monitoringu oddziaływania rozproszonych źródeł emisji pyłu, realizowanego przy pomocy stacji pomiarowych tła miejskiego i pozamiejskiego, a także tzw. stacji komunikacyjnych, badających bezpośredni wpływ transportu drogowego na zanieczyszczenie powietrza. Przy ustalaniu lokalizacji stacji pomiarowych priorytet pod względem prowadzenia pomiarów mają obszary zamieszkałe lub gęsto zaludnione, o najwyższych spodziewanych stężeniach rozważanego zanieczyszczenia (z wyłączeniem przypadków oddziaływań lokalnych o bardzo małej skali przestrzennej) (GIOŚ, 2014h).

Pomiary stężenia pyłu PM10 w Polsce prowadzone są obecnie na 226 stacjach, należących przede wszystkim do wojewódzkich inspektoratów ochrony środowiska<sup>14</sup>. Województwami o największej ich liczbie są: łódzkie, śląskie i pomorskie (Tab. 10-1). W województwach o najniższych poziomach stężeń i najmniejszym zaludnieniu liczba stacji jest wyraźnie mniejsza (np. podlaskie, lubuskie) (Rys. 10-1).

Tabela 10-1. Liczba stacji na których prowadzone są pomiary stężenia pyłu zawieszonego PM10 i jego wybranych składników w poszczególnych województwach. Źródło danych: GIOŚ, GUS.

Województwo	Liczba mieszkańców [tys.]	PM10				B(a)P	Metale ciężkie	WWA
		a	m	a+m	łącznie liczba stacji			
dolnośląskie	2 908	7	11	4	22	12	12	2
kujawsko-pomorskie	2 090	5	7	4	16	9	9	2
lubelskie	2 148	1	7		8	5	2	1
lubuskie	1 020		1	5	6	6	6	1
łódzkie	2 504	9	15	1	25	16	15	1
małopolskie	3 368	3	10	7	20	17	5	1
mazowieckie	5 335	6	10	1	17	10	6	1
opolskie	1 001	2	4	2	8	3	2	1
podkarpackie	2 129	1	6	4	11	10	4	1
podlaskie	1 192	3	2		5	2	2	2
pomorskie	2 302	10	11	2	23	13	13	9
śląskie	4 586	7	9	8	24	14	8	1
świętokrzyskie	1 263	3	5	1	9	4	1	1
warmińsko-mazurskie	1 444	3	3	2	8	5	4	2
wielkopolskie	3 473	4	9	2	15	7	5	1
zachodniopomorskie	1 715	1	5	3	9	7	4	1
<b>Suma</b>	<b>38 479</b>	<b>65</b>	<b>115</b>	<b>46</b>	<b>226</b>	<b>140</b>	<b>98</b>	<b>28</b>

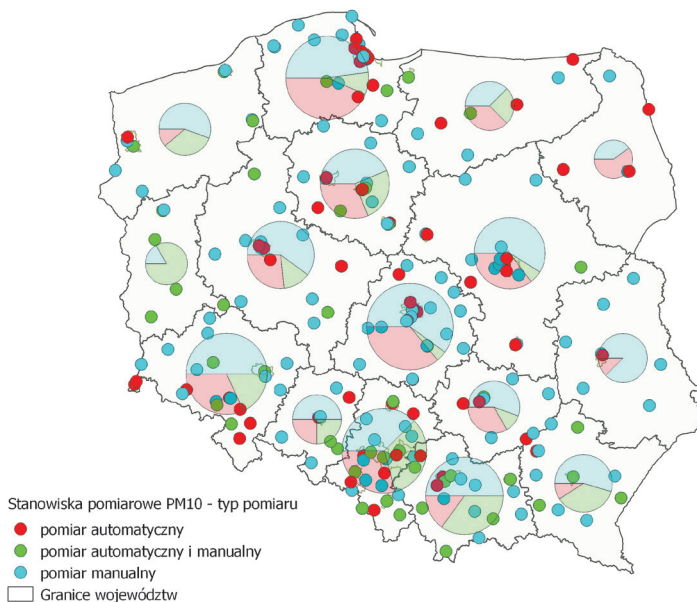
Objaśnienia do tabeli 10-1:

a - stacje, na których funkcjonują stanowiska automatycznych pomiarów stężenia PM10 metodami ciągłymi

m - stacje, na których funkcjonują stanowiska manualnych pomiarów stężenia PM10 metodą referencyjną grawimetryczną,

a+m - stacje, na których równolegle funkcjonują stanowiska pomiarów automatycznych i manualnych stężenia PM10.

<sup>14</sup> według stanu na rok 2015



Rysunek 10-1. Stacje pomiarowe, na których prowadzone są pomiary stężenia pyłu PM10, z uwzględnieniem typu pomiaru. Wykresy kołowe ilustrują liczebność stanowisk pomiarowych (wielkość koła) oraz udział stanowisk z określonym typem pomiaru w województwie. Źródło: opracowanie własne na podstawie danych GIOŚ.

Na większości stanowisk pomiary stężenia pyłu PM10 wykonywane są przy pomocy manualnej referencyjnej metody grawimetrycznej. Pozwala ona na jednoczesny pomiar stężeń składników pyłu, np. metali ciężkich (na 98 stacjach w kraju), benzo(a)pirenu (na 140 stacjach), czy innych sześciu wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych objętych monitoringiem (na 28 stacjach). Pomiary automatyczne, poza możliwością wykorzystania ich wyników na potrzeby ocen jakości powietrza, pozwalają na uzyskiwanie bieżących informacji o stężeniu pyłu. Ma to szczególne znaczenie w sytuacjach wysokich stężeń, gdy szybka i wiarygodna informacja oraz ostrzeżenia przekazane społeczeństwu umożliwiają podejmowanie określonych działań ograniczających niekorzystne skutki zdrowotne, zwłaszcza w odniesieniu do wrażliwych grup ludności. Potrzeba uzyskiwania i udostępniania bieżących informacji o stężeniach pyłu w powietrzu jest przyczyną prowadzenia, na części stacji, pomiarów zarówno metodą grawimetryczną, jak i z wykorzystaniem analizatorów automatycznych. Lokalizację stacji pomiarowych stężenia pyłu PM10 w Polsce, z uwzględnieniem typu prowadzonych pomiarów, przedstawiono na rysunku 10-1. Zamieszczone na rysunku koła stanowią dodatkową ilustrację liczby stacji w województwie oraz udziału grup stosowanych typów pomiarów. W przypadku funkcjonowania więcej niż jednego stanowiska pomiarów stężeń określonej frakcji pyłu na stacji (np. równoległego prowadzenia pomiarów manualnych i automatycznych) do oceny rocznej wybiera się jedną serię wyników, którą uwzględnia się w obliczeniach odpowiednich parametrów statystycznych (GIOŚ, 2014e). Zgodnie z obowiązującymi zasadami, w takich sytuacjach wykorzystuje się wyniki pomiarów ze stanowiska, dla którego niepewność danych jest niższa, z uwzględnieniem rzeczywistego pokrycia czasu w roku pomiarami. W przypadku podobnej kompletności serii danych, wybiera się te uzyskane za pomocą metody grawimetrycznej (referencyjnej). Przy stosowaniu metod innych, niż referencyjna, do ewentualnego przeliczania wytworzonych danych wykorzystuje się współczynniki korekcyjne. Uzyskiwane za pomocą badań porównawczych, które muszą być prowadzone z zachowaniem odpowiednich zasad i warunków. Więcej informacji na ten temat można znaleźć w rozdziale 8, poświęconym, między innymi, metodom pomiarów stężenia pyłu zawieszonego.

W rocznych ocenach jakości powietrza wykorzystywane są serie wyników pomiarów spełniające określone wymagania co do jakości danych, w tym dotyczące odpowiedniej kompletności wyników.

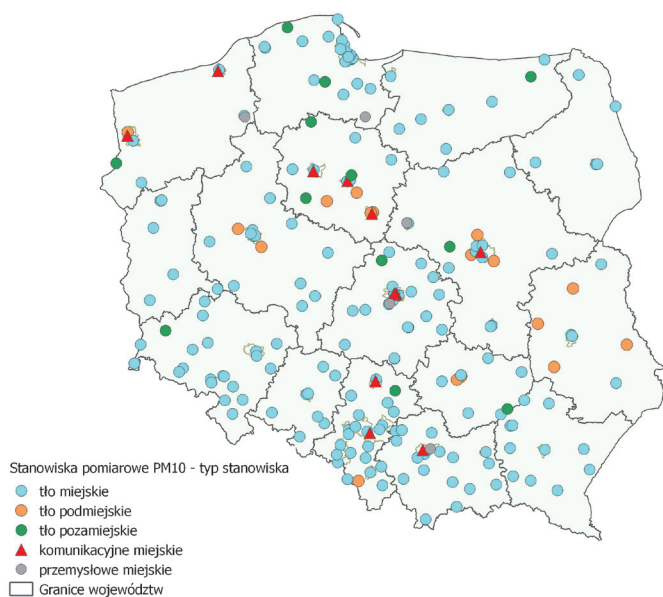
Warunkiem uzyskiwania prawidłowych i użytecznych wyników pomiarów stanu zanieczyszczenia powietrza atmosferycznego jest prowadzenie pomiarów stężeń na właściwie zlokalizowanych stanowiskach.

Wybór lokalizacji stanowiska musi odpowiadać założonemu celowi pomiarów oraz umożliwiać prawidłową interpretację uzyskiwanych rezultatów (GIOŚ, 2014h). Dokonanie wyboru zwykle składa się z kilku etapów. Pierwszym jest określenie tzw. ogólnej lokalizacji stanowiska (lokalizacji w skali makro), spełniającej odpowiednie kryteria zawarte w dokumentach prawnych i metodycznych. Kolejnym jest identyfikacja obszarów niepożądanych oddziaływań lokalnych (sprawiających, że stężenia mierzone w danym miejscu nie mogą być uznane za typowe dla obszaru reprezentowanego przez stację monitoringu) i ich wyłączenie ze wstępnie wytypowanych obszarów lokalizacji ogólnej stanowiska. W kolejnym etapie określa się miejsce lokalizacji stanowiska pomiarowego i umieszczenia wlotu czerpni powietrza do układu pomiarowego stacji. Jest to etap wyznaczania tzw. lokalizacji w skali mikro (określanej też, jako lokalizacja szczegółowa), która również musi spełniać szereg wymagań z uwagi na konieczność zapewnienia realizacji zakładanych celów pomiarów i uzyskania wymaganej reprezentatywności przestrzennej stanowiska.

Elementem wiążącym lokalizację z celem pomiarów jest typ stanowiska pomiarowego. W aktualnie obowiązujących przepisach prawa, odnoszących się do wykonywania ocen jakości powietrza, wyróżnia się kilka typów stanowisk pomiarowych, odpowiadających określonym obszarom lokalizacji stacji i kategoriom źródeł emisji mających największy wpływ na stężenia określonych zanieczyszczeń na tych obszarach (GIOŚ, 2014h). Do wyróżnionych typów stanowisk należą:

- **stanowiska pomiarowe tła miejskiego** – celem prowadzenia pomiarów na tego typu stanowiskach jest ocena narażenia zdrowia ludzi na zanieczyszczenia powietrza emitowane z licznych źródeł emisji różnego typu. Są one lokalizowane na obszarach strefy o najwyższych stężeniach danego zanieczyszczenia oraz na których poziom zanieczyszczenia jest charakterystyczny dla stężeń, na jakie narażona jest znacząca część ludności strefy. Poziom zanieczyszczenia nie powinien być zdominowany przez jedno źródło (lub kategorię źródeł emisji), chyba, że sytuacja taka jest typowa dla większego obszaru miejskiego (np. emisja z urządzeń indywidualnego ogrzewania budynków). W przypadku stanowisk położonych na obszarach o mniej intensywnym charakterze zabudowy, z udziałem terenów niezurbanizowanych, mówi się o **stanowiskach tła podmiejskiego**.
- **stanowiska komunikacyjne** – celem prowadzenia pomiarów na stanowiskach komunikacyjnych jest ocena narażenia zdrowia ludzi na zanieczyszczenie powietrza związane z ruchem samochodów, ze szczególnym uwzględnieniem oddziaływania emisji z arterii komunikacyjnej, przy której ustawione jest stanowisko. Są one przeważnie lokalizowane w miastach i aglomeracjach, na odcinkach ulic o dużym natężeniu ruchu, na których występują złe warunki przewietrzania, spowodowane zabudową, gdzie jednocześnie na oddziaływanie emisji z pojazdów narażonych jest wiele osób.
- **stanowiska do oceny oddziaływania przemysłu (stanowiska przemysłowe)** – celem ich funkcjonowania jest ocena narażenia zdrowia ludzi, na terenach zamieszkałych, na zanieczyszczenia emitowane z zakładu przemysłowego lub zespołu zakładów zlokalizowanych w strefie/dzielnicy przemysłowej.
- **stanowiska pomiarowe tła pozamiejskiego** – służą, między innymi, do oceny narażenia zdrowia ludzi na zanieczyszczenia powietrza na obszarach pozamiejskich; do grupy tej należą tzw. *stanowiska tła regionalnego*, zlokalizowane na obszarach pozamiejskich; posiadające dużą reprezentatywność przestrzenną (na tego typu stacjach prowadzony jest z reguły szerszy program badawczy obejmujący np. znaczny zakres składników pyłu).

Na system pomiarów stężeń pyłu zawieszonego PM<sub>10</sub> funkcjonujący w Polsce składają się w przeważającej mierze stanowiska tła miejskiego, które stanowią ok. 81% ogólnej liczby stanowisk (Rys. 10-2). Kolejnymi grupami pod względem liczebności są stanowiska pomiarowe tła podmiejskiego oraz komunikacyjne.



Rysunek 10-2. Lokalizacja stacji pomiarowych, na których prowadzone są pomiary stężenia pyłu PM10, z uwzględnieniem typu stanowiska. Źródło: opracowanie własne na podstawie danych GIOŚ.

Stężenia pyłu zawieszonego PM2,5 są mierzone w Polsce na 91 stacjach<sup>15</sup>. Podobnie jak w przypadku PM10, pomiary stężeń PM2,5 prowadzone są głównie z wykorzystaniem metody grawimetrycznej (Tab. 10-2, Rys. 10-3). Również w przypadku tej frakcji pyłu, na części stacji pomiarowych wykonywane są równoległe automatyczne i manualne pomiary stężeń. Najwięcej stanowisk pomiarowych PM2,5 znajduje się w województwie mazowieckim.

Tabela 10-2. Liczba stacji na których prowadzone są pomiary stężenia pyłu zawieszonego PM2,5 i jego wybranych składników w poszczególnych województwach. Źródło danych: GIOŚ, GUS.

Województwo	Liczba mieszkańców	PM2,5				Składniki PM2,5	
		a	m	a+m	łączna liczba stacji	Jony	EC i OC
dolnośląskie	2 908	3	5		8	1	1
kujawsko-pomorskie	2 090	2	4	1	7	1	1
lubelskie	2 148		4		4		
lubuskie	1 020		2	1	3		
łódzkie	2 504	1	3	1	5		
małopolskie	3 368	2	5	1	8		
mazowieckie	5 335	7	3	2	12		
opolskie	1 001	1	2		3		
podkarpackie	2 129	2	4		6		
podlaskie	1 192	3	2		5		
pomorskie	2 302	1	2	1	4		

<sup>15</sup> według stanu na rok 2015

Województwo	Liczba mieszkańców	PM2,5				Składniki PM2,5	
		a	m	a+m	łącznie liczba stacji	Jony	EC i OC
śląskie	4 586		6	3	9	2	2
świętokrzyskie	1 263	2	2	1	5		
warmińsko-mazurskie	1 444		3	1	4	1	1
wielkopolskie	3 473		1	2	3		
zachodniopomorskie	1 715	1	3	1	5		
<b>Suma</b>	<b>38 479</b>	<b>25</b>	<b>51</b>	<b>15</b>	<b>91</b>	<b>5</b>	<b>5</b>

Objaśnienia do tabeli 10-2:

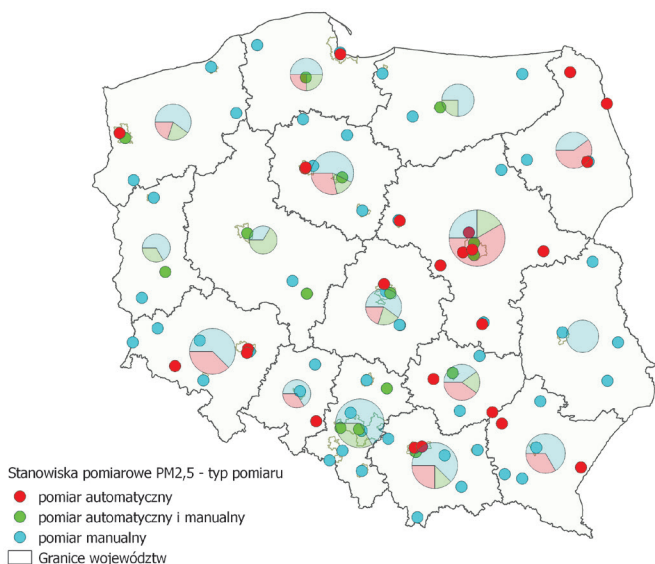
a - stacje, na których funkcjonują stanowiska automatycznych pomiarów stężenia PM2,5 metodami ciągłymi,

m - stacje, na których funkcjonują stanowiska manualnych pomiarów stężenia PM2,5 metodą referencyjną grawimetryczną,

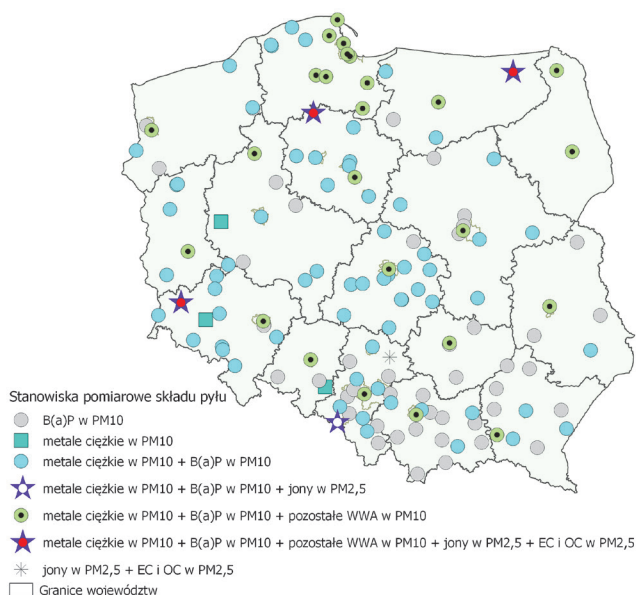
a+m - stacje, na których równolegle funkcjonują stanowiska automatycznych i manualnych pomiarów stężenia PM2,5

Próbki pyłu zawieszono PM10 pochodzące z części stanowisk pomiarów stężeń tego zanieczyszczenia są wykorzystywane do wyznaczania stężeń substancji zawartych w pyłe, w tym tych, dla których określono wartości normatywne: poziom dopuszczalny (ołów) lub poziom docelowy (arsen, kadm, nikiel i benzo(a)piren (B(a)P)). Lokalizację tych stanowisk przedstawia rysunek 10-4<sup>16</sup>. Należy podkreślić, że w przypadku metali ciężkich rejestrowane stężenia w powietrzu, w relacji do ustanowionych norm (w tym progów oszacowania), są wyraźnie niższe niż dla PM10 czy B(a)P. Tym samym wymagania co do liczby stanowisk pomiarowych w strefie są w przypadku metali mniejsze. Liczba stacji, na których prowadzone są obecnie pomiary stężenia metali ciężkich w pyłe PM10 wynosi 98 (Tab. 10-1). Informacje na temat wymaganych metod oceny, a także wyniki oceny wieloletniej dotyczącej stężeń substancji oznaczanych w pyłe PM10, podobnie jak dla pyłu PM2,5, można znaleźć w raportach GIOŚ (np. GIOŚ, 2014a).

<sup>16</sup> według stanu na rok 2015



Rysunek 10-3. Stacje pomiarowe, na których prowadzone są pomiary stężenia pyłu PM<sub>2,5</sub>, z uwzględnieniem typu pomiaru. Wykresy kołowe ilustrują liczebność stanowisk pomiarowych (wielkość koła) oraz udział stanowisk z określonym typem pomiaru w województwie. Źródło: opracowanie własne na podstawie danych GIOŚ.



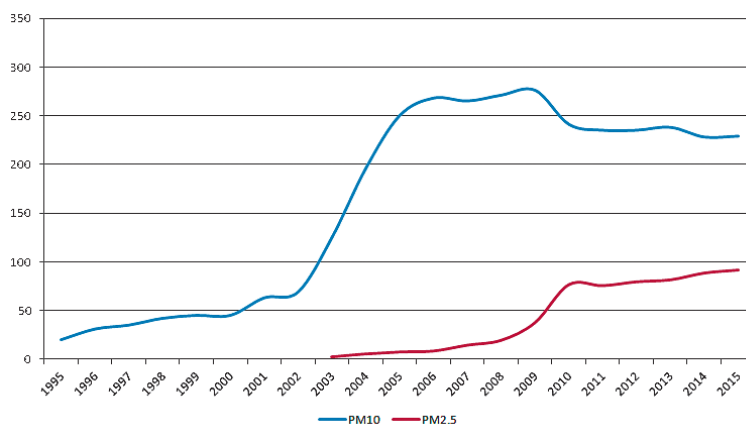
Rysunek 10-4. Lokalizacja stacji pomiarowych, na których prowadzone są pomiary stężenia składników pyłu PM<sub>10</sub> oraz PM<sub>2,5</sub>. Źródło: opracowanie własne na podstawie danych GIOŚ.

Na 28 stacjach pomiarowych w kraju prowadzi się pomiary stężeń WWA innych niż benzo(a)piren<sup>17</sup>, zawartych w pyłe zawieszonym PM<sub>10</sub>, wypełniając określone w przepisach prawa wymagania wykonywania tego rodzaju pomiarów na przynajmniej jednej stacji tła miejskiego w województwie. Na 4 stacjach tła regionalnego prowadzo-

<sup>17</sup> benzo(a)antracen, benzo(b)fluoranten, benzo(j)fluoranten, benzo(k)fluoranten, indeno(1,2,3-cd)piren, dibenzo(a,h)antracen

ne są ponadto pomiary stężenia jonów<sup>18</sup> zawartych w pyłe PM<sub>2,5</sub> oraz węgla elementarnego (EC) i organicznego (OC) (Rys. 10-4). Informacje na temat pomiarów i stężeń składników pyłu zawarte są w rozdziale 11.4.

System pomiarów stężenia pyłu zawieszonego w Polsce podlegał istotnym zmianom w okresie ostatnich dwudziestu lat (Rys. 10-5). W latach dziewięćdziesiątych ubiegłego wieku i na początku obecnego stulecia powszechnie stosowaną metodą pomiaru stężenia pyłu w powietrzu była metoda reflektometryczna (pomiar zaciemnienia filtra) za pomocą której oznaczano stężenia tzw. black smoke (BS). W końcu lat dziewięćdziesiątych liczba stanowisk pomiarów stężeń BS w kraju przekraczała 400. Metoda ta była stosowana niemal wyłącznie w sieci pomiarowej Państwowej Inspekcji Sanitarnej. Metody tej nie można było uznać za porównywalną z referencyjną metodą grawimetrycznych pomiarów stężenia pyłu PM<sub>10</sub> (Mitosek i inni, 2000). W ocenach jakości powietrza, stężenia pyłu BS porównywano z wartościami dopuszczalnymi określonymi dla pyłu PM<sub>10</sub>, traktując uzyskiwane rezultaty w sposób wskaźnikowy. Po roku 2003 nastąpił zdecydowany spadek liczby stanowisk pomiarów stężeń pyłu BS. Równocześnie miał miejsce bardzo wyraźny wzrost liczby stanowisk pomiarów stężeń pyłu z separacją frakcji PM<sub>10</sub>, wykonywanych metodą wagową oraz przy pomocy analizatorów automatycznych. Zmiany te były efektem działań, prowadzonych przez GIOŚ i WIOŚ, mających na celu dostosowanie systemów pomiarowych stężeń pyłu w Polsce do wymagań przepisów prawa Unii Europejskiej. Liczba stanowisk pomiarów stężeń pyłu PM<sub>2,5</sub> w Polsce wyraźnie wzrosła w roku 2009, po wejściu w życie przepisów Dyrektywy 2008/50/UE, wprowadzającej standard jakości powietrza dla tej frakcji pyłu. W ostatnich kilku latach liczba stanowisk pomiarów stężenia pyłu utrzymuje się na względnie stałym poziomie (z lekkim wzrostem w przypadku PM<sub>2,5</sub>). Pomiary BS nie są już wykorzystywane na potrzeby ocen prowadzonych w ramach Państwowego Monitoringu Środowiska.



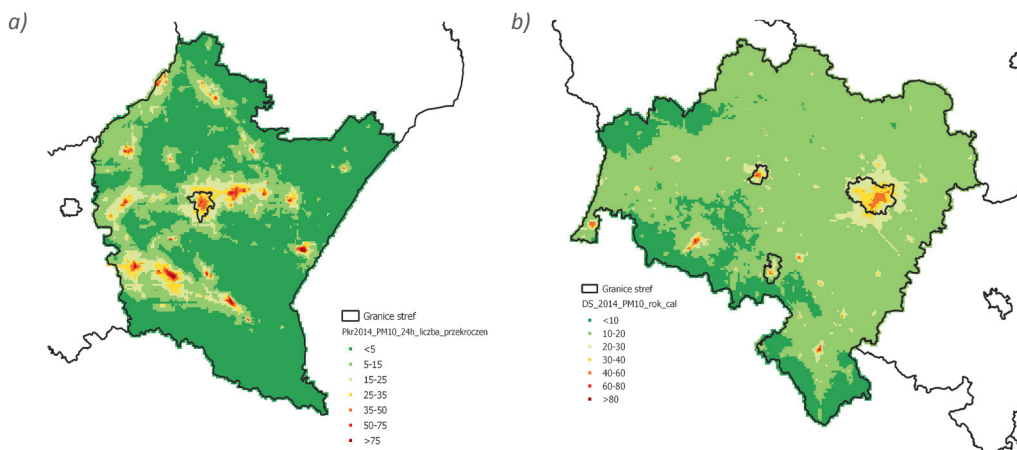
Rysunek 10-5. Liczba stacji w Polsce, na których prowadzono pomiary stężeń pyłu w latach 1995-2015. Opracowanie własne na podstawie zawartości krajowej bazy danych JPOAT2,0, GIOŚ.

W ocenach jakości powietrza dotyczących pyłu, do analizy i interpretacji wyników pomiarów stężenia pyłu często wykorzystuje się dane meteorologiczne (np. Iwanek i in., 2013). Uwzględnia się je m.in. przy ocenie reprezentatywności danych pochodzących ze stacji monitoringu jakości powietrza (Walczewski i in., 2000, WIOŚ Warszawa, 2012), czy przy analizie oddziaływania poszczególnych źródeł emisji lub ich grup na rejestrowane stężenia. Informacje o bieżących oraz prognozowanych warunkach meteorologicznych stanowią podstawę do przygotowywania komunikatów i ostrzeżeń związanych z podwyższonymi poziomami stężeń pyłu, publikowanych np. na stronach internetowych wojewódzkich inspektoratów ochrony środowiska.

<sup>18</sup> siarczanów ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), azotanów ( $\text{NO}_3^-$ ), chlorków (Cl) i kationów: jonu amonowego ( $\text{NH}_4^+$ ), sodu ( $\text{Na}^+$ ), potasu ( $\text{K}^+$ ), wapnia ( $\text{Ca}^{2+}$ ), magnezu ( $\text{Mg}^{2+}$ )

W systemie ocen jakości powietrza, obok wyników pomiarów wykorzystuje się także inne dostępne metody oceny. Należą do nich obliczenia z zastosowaniem matematycznych modeli rozprzestrzeniania się zanieczyszczeń w atmosferze oraz tzw. obiektywne szacowanie (GIOŚ, 2014e; GIOŚ, 2014f).

W matematycznym modelowaniu przestrzennego rozkładu stężeń na badanym obszarze, jako informacje wejściowe wykorzystuje się dane meteorologiczne oraz dane uzyskiwane w ramach inwentaryzacji emisji zanieczyszczeń (patrz rozdział 9). W odniesieniu do pyłu zawieszonego, modelowanie na potrzeby ostatnich rocznych ocen jakości powietrza wykonywane było w przypadku kilku województw<sup>19</sup>. W jego wyniku uzyskano informacje o przestrzennym rozkładzie stężeń, a w szczególności informacje o liczbie dni z przekroczeniami dobowego poziomu dopuszczalnego i wartościach średniego rocznego stężenia pyłu PM10 (Rys. 10-6a,b) oraz PM2,5. Modelowaniem objęto również podlegające ocenie stężenia wybranych składników pyłu PM10.



Rysunek 10-6. Przykłady wyników modelowania matematycznego rozkładu stężeń pyłu PM10 w roku 2014 w województwach: a) podkarpackim (liczba przypadków przekroczeń poziomu dopuszczalnego), b) dolnośląskim (stężenie średnie roczne). Źródło: opracowanie własne na podstawie danych WIOŚ we Wrocławiu oraz WIOŚ w Rzeszowie.

Metodą uzupełniającą, wykorzystywaną w ocenach jakości powietrza, w tym dotyczących pyłu zawieszonego, jest tzw. obiektywne szacowanie, prowadzone w oparciu o analizę informacji o emisji zanieczyszczeń i jej źródłach, sposobie zagospodarowania terenu, warunkach topograficznych i klimatycznych rozważanych obszarów. Jako szacowanie określa się również np. wykorzystanie wyników modelowania wykonywanego dla innego okresu, niż podlegający ocenie. Metody obiektywnego szacowania stosuje się m.in. na potrzeby identyfikacji obszarów, na których są przekraczane wartości normatywne stężeń zanieczyszczenia w powietrzu oraz szacowania liczby osób narażonych na te przekroczenia. Do metod tej grupy, wykorzystywanych w ocenach jakości powietrza pod kątem pyłu zawieszonego w ostatnich latach należą m.in.: geostatystyczne metody interpolacji przestrzennej<sup>20</sup>, wyniki modelowania wykonanego dla innych okresów czasu<sup>21</sup> lub analizy ekspertów oparte na danych dotyczących m.in. zagospodarowania przestrzennego rozważanych obszarów i lokalizacji źródeł emisji.

<sup>19</sup> w ocenie za rok 2014 obliczenia z wykorzystaniem modelowania matematycznego wykonano dla obszarów województw: dolnośląskiego, mazowieckiego, łódzkiego, podkarpackiego i zachodniopomorskiego.

<sup>20</sup> metody geostatystyczne wykorzystywano przykładowo w województwie śląskim, na potrzeby oszacowania zasięgów obszarów przekroczeń wartości kryterialnych stężenia pyłu

<sup>21</sup> przykładem jest wykorzystanie w rocznej ocenie jakości powietrza w województwie małopolskim wyników modelowania wykonywanego w latach wcześniejszych na potrzeby opracowania programów ochrony powietrza



# 11. STAN ZANIECZYSZCZENIA POWIETRZA W POLSCE PRZEZ PYŁ ZAWIESZONY

## 11.1. STĘŻENIA PYŁU ZAWIESZONEGO

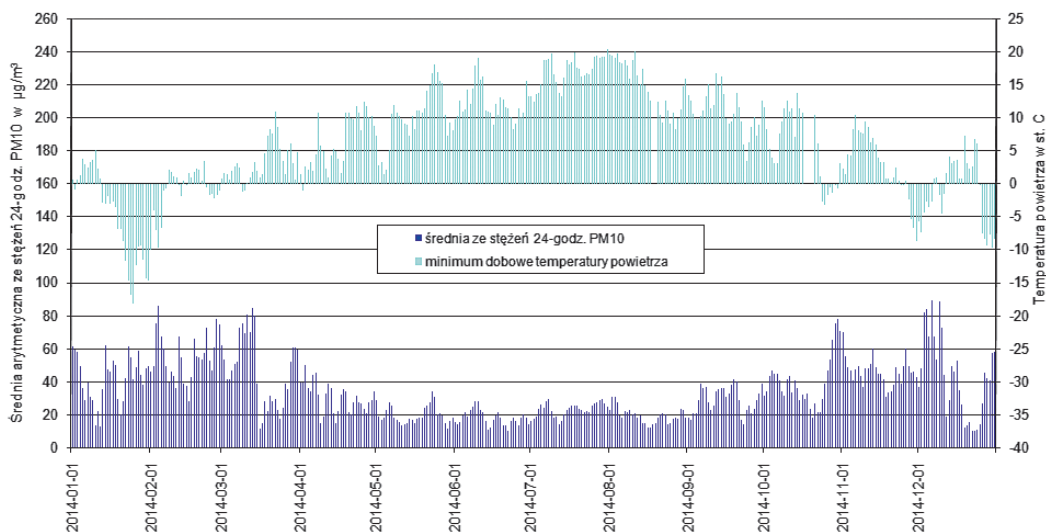
*mgr inż. Jacek Iwanek, mgr Dominik Kobus, dr inż. Grażyna Mitosek*

Wśród zagrożeń związanych ze złą jakością powietrza atmosferycznego, jednym z najistotniejszych jest zanieczyszczenie powietrza pyłem PM10 i PM2,5 (obok zanieczyszczenia powietrza benzo(a)pirenem) (GIOŚ, 2009; GIOŚ, 2010; GIOŚ, 2011; GIOŚ, 2012a; GIOŚ, 2013; GIOŚ, 2014). Wysokie stężenia pyłu występują nie tylko w aglomeracjach i dużych miastach, ale też w mniejszych miejscowościach i na terenach pozamiejskich. W przypadku tych zanieczyszczeń, na znacznej części stacji pomiarowych przekraczają one wartości dopuszczalne<sup>22</sup>. Wysokie stężenia pyłu występują nie tylko w Polsce, ale także na wielu obszarach Europy (EEA, 2014).

Roczny przebieg stężeń pyłu charakteryzuje się wyraźną cykliczną sezonową zmiennością. Wartość stężeń zależy od wielkości emisji pyłu i jego prekursorów (tlenki siarki, tlenki azotu, amoniak, związki organiczne) oraz od warunków rozprzestrzeniania się zanieczyszczeń w atmosferze, a także od intensywności procesów tworzenia się aerozolu wtórnego i samooczyszczania atmosfery z pyłu (patrz rozdział 3.3 i 4).

W efekcie nakładania się zmian warunków meteorologicznych i wywołanych przez nie zmian w emisji pyłu na zmiany emisji zanieczyszczeń wynikające z innych przyczyn (np. dobowy i tygodniowy cykl zmienności emisji zanieczyszczeń z komunikacji, dobowy, tygodniowy, roczny cykl zmienności emisji zanieczyszczeń z procesów technologicznych, sezonowy i zależny od temperatury powietrza cykl zmienności emisji zanieczyszczeń z ogrzewania budynków itd.) stężenia pyłu PM10 na każdej stacji pomiarowej zmieniają się w dużym zakresie (GIOŚ, 2013). Bardzo często charakter zmian stężeń w czasie jest bardzo podobny dla dużych obszarów kraju i wielu stacji. Jest to związane, między innymi, ze skalą przestrzenną zjawisk pogodowych kształtujących poziom zanieczyszczenia powietrza. Na rysunku 11-1 przedstawiono przebieg dobowego stężenia pyłu PM10 uśrednionego dla wszystkich stanowisk pomiarowych w Polsce, obrazujący roczną zmienność stężeń pyłu PM10 w skali kraju na tle zmienności temperatury powietrza, czynnika mającego istotny wpływ na stężenia pyłu. Podwyższone uśrednione stężenia dobowe pyłu PM10 występowały w 2014 r., podobnie jak w latach poprzednich, w sezonie chłodnym (pokrywającym się z sezonem grzewczym). Najwyższe uśrednione stężenia dobowe występowały w okresie, gdy nad Polską utrzymywały się warunki meteorologiczne niekorzystne z punktu widzenia zanieczyszczenia powietrza. W okresach tych spadkom temperatur powietrza (stymulującym zwiększenie emisji pyłu związanej z ogrzewaniem budynków) towarzyszyły zwykle długotrwałe sytuacje inwersyjne ze słabym wiatrem, sprzyjające kumulowaniu się zanieczyszczeń w przyziemnej warstwie atmosfery, co przy zwiększonej emisji z niskich źródeł prowadziło do utrzymywania się wysokich stężeń PM10 i PM2,5 w przyziemnej warstwie atmosfery.

<sup>22</sup> Stężenia dopuszczalne dla pyłu PM10 i PM2,5 określone zostały w rozporządzeniu Ministra Środowiska w sprawie poziomów niektórych substancji w powietrzu (RMŚ, 2012c)



Rysunek 11-1. Przebieg stężenia dobowego pyłu PM10 uśrednionego dla wszystkich stanowisk w Polsce w 2014 r. oraz minimum dobowe 1-godzinnej temperatury powietrza na stacji w Warszawie. Źródło: opracowanie własne na podstawie danych PMŚ.

### 11.1.1. STĘŻENIA PYŁU W MIASTACH

*mgr inż. Jacek Iwanek, mgr Dominik Kobus, dr inż. Grażyna Mitosek*

#### Stężenia pyłu PM10 w miastach

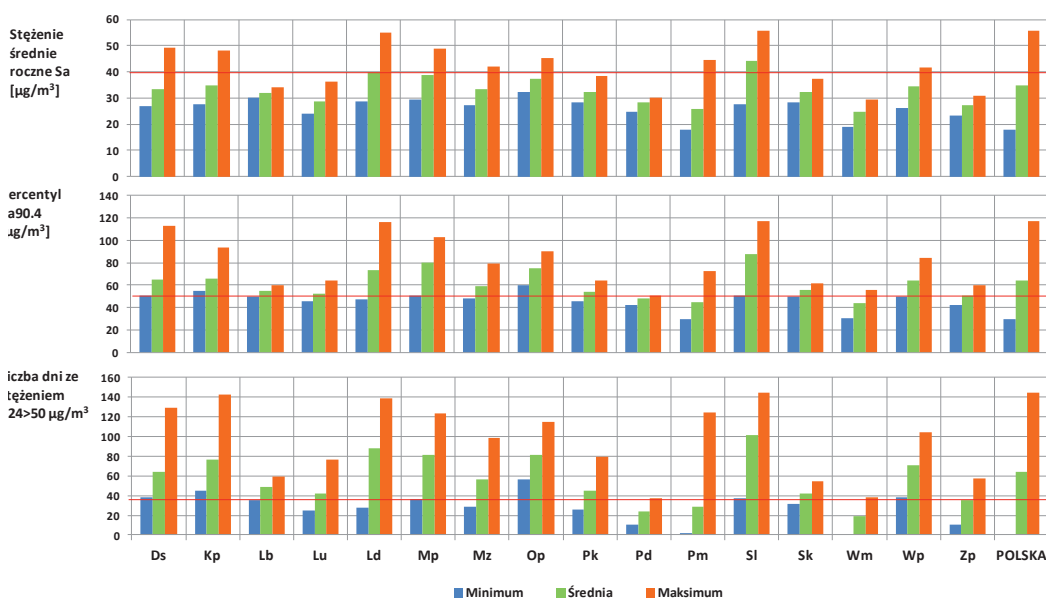
Stężenia średnie roczne pyłu PM10, **Sa(PM10)**, notowane na stanowiskach miejskich i podmiejskich w 2014 r., przyjmowały wartości od 18 do 64 µg/m<sup>3</sup> (Tab. 11.1-1 i 11.1-2, Rys. 11.1-1 i 11.1-2). Podobnie jak w latach ubiegłych, w wielu miastach w Polsce występowały wysokie stężenia pyłu, często przekraczające wartości dopuszczalne.

Poziom dopuszczalny pyłu PM10 dla stężenia średniego rocznego (**Da(PM10)** = 40 µg/m<sup>3</sup>) w 2014 r. przekroczony był na 50 ze 196 stanowisk miejskich i podmiejskich, zlokalizowanych na terenie 9 województw położonych głównie w południowej i centralnej części Polski, w tym na 43 stanowiskach typu tła miejskiego. Najwięcej stanowisk z przekroczeniami Da(PM10) znajdowało się w województwach: śląskim, łódzkim i małopolskim (Rys. 11-1).

Spośród stacji tła miejskiego, najwyższe stężenie Sa(PM10) (56 µg/m<sup>3</sup>) wystąpiło na stanowisku w Pszczynie. W miastach 7 województw nie notowano stężeń przewyższających Da(PM10). Sa(PM10) w 2014 r., uśrednione dla wszystkich stanowisk tła miejskiego i podmiejskiego, wynosiło 34,7 µg/m<sup>3</sup>, a średnio w okresie 2005-2014 – 35,1 µg/m<sup>3</sup>. Najwyższą wartość Sa(PM10) (64 µg/m<sup>3</sup>) w miastach w 2014 r. (podobnie jak w kilku latach ubiegłych) zanotowano na stanowisku komunikacyjnym w Krakowie. Na 6 z 11 stanowisk komunikacyjnych i na 1 z 5 stanowisk zlokalizowanych w obszarach oddziaływania emisji przemysłowych w miastach, stężenia średnie roczne przewyższały 40 µg/m<sup>3</sup> (Tab. 11.1-2). Średnia ze stężeń rocznych uzyskanych w 2014 r. na 11 stanowiskach komunikacyjnych wynosiła 41,3 µg/m<sup>3</sup>. W 2014 r. percentyl **S90,4** ze stężeń

dobowych<sup>23</sup> przekraczał wartość  $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$  na stanowiskach tła w miastach zlokalizowanych we wszystkich województwach (Tab. 11.1-1), na 143 ze 173 stanowisk uwzględnionych w ocenie. Parametr ten przyjmował najwyższe wartości na stanowiskach w województwach: śląskim, łódzkim i dolnośląskim. Przeszło dwukrotne przekroczenie wartości granicznej  $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , wystąpiło na 11 stanowiskach tła miejskiego i podmiejskiego, zlokalizowanych w woj. śląskim (6 stanowisk), dolnośląskim i małopolskim (po 2 stanowiska) i łódzkim (1 stanowisko) oraz na stanowisku komunikacyjnym w Krakowie. W latach poprzednich, przestrzenne zróżnicowanie stężeń 24-godz. PM10, **S24(PM10)**, na obszarze kraju było zbliżone do sytuacji z 2014 r. Wysokość stężeń PM10, w tym percentyla S90,4, uzależniona była od warunków meteorologicznych występujących w danym roku (patrz rozdział 11.1.3).

W 5 województwach: dolnośląskim, kujawsko-pomorskim, małopolskim, opolskim i śląskim w 2014 r. na wszystkich miejskich i podmiejskich stanowiskach pomiarowych tła percentyl S90,4 przekraczał  $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . W 2014 r. przekroczenia notowane były na 83% stanowisk zlokalizowanych w miastach.



Rysunek 11.1-1. Wartość minimalna, średnia i maksymalna stężenia średniego rocznego ( $S_a(\text{PM}_{10})$ ), percentyla S90,4 oraz liczby dni z przekroczeniem poziomu  $D_{24}(\text{PM}_{10})=50 \mu\text{g}/\text{m}^3$  w 2014 r. dla każdego województwa i dla kraju, obliczone na podstawie serii pomiarów stężeń pyłu PM10 ze stanowisk tła miejskiego i podmiejskiego (skrótów nazw województw podane są w tabeli 11-1). Źródło: opracowanie własne na podstawie danych PMŚ.

<sup>23</sup> Przekroczenie wartości dopuszczalnej  $D_{24}(\text{PM}_{10}) = 50 \mu\text{g}/\text{m}^3$  przez percentyl S90,4 z pełnej rocznej serii pomiarowej stężeń 24-godz. PM10 oznacza, że w ciągu roku wystąpiło więcej niż dozwolone 35 dni z przekroczeniami stężenia dopuszczalnego  $D_{24}(\text{PM}_{10})$ .

Tabela 11.1-1. Wartości parametrów obliczonych na podstawie serii pomiarów stężeń pyłu PM10 na stacjach tła miejskiego i podmiejskiego w aglomeracjach i miastach poszczególnych województw w 2014 r. Opracowanie własne na podstawie danych PMŚ.

Województwo (skrót)	Stężenie średnie roczne PM10					Percentyl S90,4 ze stężeń 24-godz. PM10					Liczba dni ze stężeniem 24-godz. PM10 wyższym od 50 µg/m <sup>3</sup>				
	Liczba stanowisk <sup>1)</sup>	Liczba stanowisk z przekroczeniami <sup>2)</sup>	Wartość minimalna <sup>3)</sup>	Wartość średnia <sup>3)</sup>	Wartość maksymalna <sup>3)</sup>	Liczba stanowisk <sup>1)</sup>	Liczba stanowisk z przekroczeniami <sup>2)</sup>	Wartość minimalna <sup>3)</sup>	Wartość średnia <sup>3)</sup>	Wartość maksymalna <sup>3)</sup>	Liczba stanowisk <sup>1)</sup>	Liczba stanowisk z przekroczeniami <sup>2)</sup>	Wartość minimalna <sup>3)</sup>	Wartość średnia <sup>3)</sup>	Wartość maksymalna <sup>3)</sup>
	[-]	[-]	[µg/m <sup>3</sup> ]	[µg/m <sup>3</sup> ]	[µg/m <sup>3</sup> ]	[-]	[-]	[µg/m <sup>3</sup> ]	[µg/m <sup>3</sup> ]	[µg/m <sup>3</sup> ]	[-]	[-]	[dni/rok]	[dni/rok]	[dni/rok]
dolnośląskie (Ds)	18	1	26,9	33,25	49,1	18	18	51	65,0	113	15	15	38	63,7	129
kujawsko-pomorskie (Kp)	7	1	27,7	34,78	48,3	7	7	55	65,8	94	7	7	45	76,3	142
lubelskie (Lb)	7	0	30,1	31,86	34,1	7	6	50	55,3	60	6	5	35	48,5	59
lubuskie (Lu)	6	0	23,9	28,57	36,1	6	4	46	52,4	64	5	2	25	41,6	76
łódzkie (Ld)	18	11	28,8	39,97	55,0	18	16	47	73,5	116	17	15	28	87,7	138
małopolskie (Mp)	20	10	29,4	38,88	48,7	14	14	51	79,8	103	13	13	36	81,3	123
mazowieckie (Mz)	15	1	27,4	33,24	41,9	15	14	48	58,8	79	14	13	29	56,4	98
opolskie (Op)	8	1	32,2	37,51	45,4	7	7	60	74,7	90	5	5	56	81,0	115
podkarpackie (Pk)	9	0	28,3	32,22	38,5	9	7	46	53,7	64	8	5	26	44,8	79
podlaskie (Pd)	3	0	24,9	28,17	30,0	3	2	42	48,3	51	2	1	10	23,5	37
pomorskie (Pm)	14	1	18,0	25,85	44,6	14	4	30	45,1	73	14	4	2	28,4	124
śląskie (Sl)	22	15	27,8	44,27	55,8	22	22	51	87,5	117	19	19	37	101,1	144
świętokrzyskie (Sk)	5	0	28,5	32,46	37,3	5	4	50	55,5	62	4	2	31	41,5	54
warmińsko-mazurskie (Wm)	9	0	18,8	24,71	29,6	9	3	31	44,0	56	5	2	0	18,8	38
wielkopolskie (Wp)	13	2	26,2	34,34	41,8	13	12	50	64,1	84	8	8	38	70,6	104
zachodniopomorskie (Zp)	6	0	23,3	27,22	31,0	6	3	42	50,5	60	5	2	10	35,6	57
<b>Razem</b>	<b>180</b>	<b>43</b>	<b>18,0</b>	<b>34,65</b>	<b>55,8</b>	<b>173</b>	<b>143</b>	<b>30</b>	<b>64,6</b>	<b>117</b>	<b>147</b>	<b>118</b>	<b>0</b>	<b>64,3</b>	<b>144</b>

<sup>1)</sup> liczba stanowisk tła miejskiego i podmiejskiego uwzględnionych w ocenie dla określonego czasu uśredniania stężeń

<sup>2)</sup> liczba stanowisk, na których wartość określonego parametru była wyższa od odpowiedniego stężenia dopuszczalnego

<sup>3)</sup> wartości: minimalna, średnia, maksymalna odnoszą się do zbioru wartości określonego parametru uzyskanych z pomiarów w 2014 r. na wszystkich stanowiskach tła miejskiego i podmiejskiego uwzględnionych w ocenie

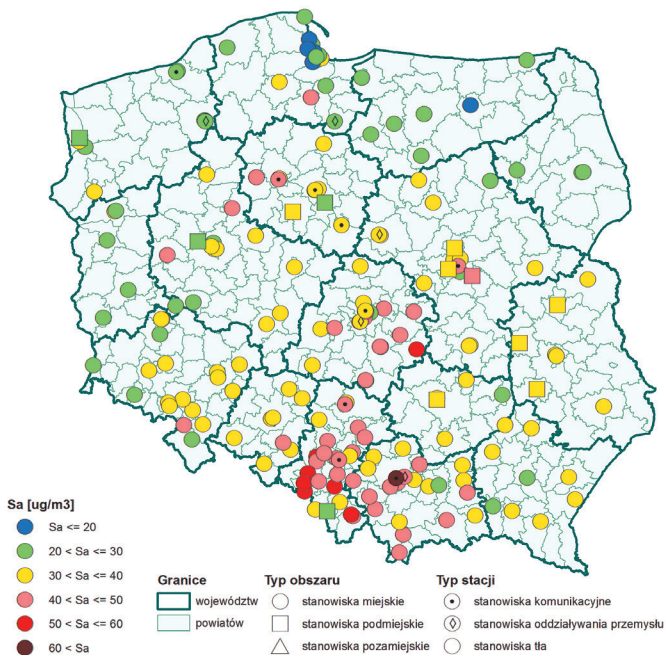
Tabela 11.1-2. Wartości parametrów obliczonych na podstawie serii pomiarów stężeń pyłu PM10 na stacjach komunikacyjnych i znajdujących się pod wpływem emisji z zakładów przemysłowych w aglomeracjach i miastach poszczególnych województw w 2014 r. Opracowanie własne na podstawie danych PMŚ.

Województwo	Stężenie średnie roczne PM10					Percentyl S90,4 ze stężeń 24-godz. PM10					Liczba dni ze stężeniem 24-godz. PM10 wyższym od 50 µg/m <sup>3</sup>				
	Liczba stanowisk <sup>1)</sup>	Liczba stanowisk z przekroczeniami <sup>2)</sup>	Wartość minimalna <sup>3)</sup>	Wartość średnia <sup>3)</sup>	Wartość maksymalna <sup>3)</sup>	Liczba stanowisk <sup>1)</sup>	Liczba stanowisk z przekroczeniami <sup>2)</sup>	Wartość minimalna <sup>3)</sup>	Wartość średnia <sup>3)</sup>	Wartość maksymalna <sup>3)</sup>	Liczba stanowisk <sup>1)</sup>	Liczba stanowisk z przekroczeniami <sup>2)</sup>	Wartość minimalna <sup>3)</sup>	Wartość średnia <sup>3)</sup>	Wartość maksymalna <sup>3)</sup>
	[-]	[-]	[µg/m <sup>3</sup> ]	[µg/m <sup>3</sup> ]	[µg/m <sup>3</sup> ]	[-]	[-]	[µg/m <sup>3</sup> ]	[µg/m <sup>3</sup> ]	[µg/m <sup>3</sup> ]	[-]	[-]	[dni/rok]	[dni/rok]	[dni/rok]
kujawsko-pomorskie	3	1	31,9	37,32	42,0	3	3	56	67,3	78	3	3	54	79,7	104
łódzkie	3	1	36,9	40,36	45,0	3	3	61	70,2	78	3	3	62	89,7	115
małopolskie	2	2	49,1	56,52	63,9	2	2	99	113,2	128	2	2	123	155,5	188
mazowieckie	2	1	31,9	36,77	41,7	2	2	54	59,8	66	2	2	44	64,0	84
pomorskie	1	0	26,4	26,39	26,4	1	0	47	46,8	47	1	0	24	24,0	24
śląskie	2	2	48,3	48,64	49,0	2	2	85	89,5	94	1	1	131	131,0	131
zachodniopomorskie	3	0	26,9	28,39	30,1	3	2	48	51,9	55	3	2	28	37,7	46
<b>Razem</b>	<b>16</b>	<b>7</b>	<b>26,4</b>	<b>39,28</b>	<b>63,9</b>	<b>16</b>	<b>14</b>	<b>47</b>	<b>71,3</b>	<b>128</b>	<b>15</b>	<b>13</b>	<b>24</b>	<b>81,0</b>	<b>188</b>

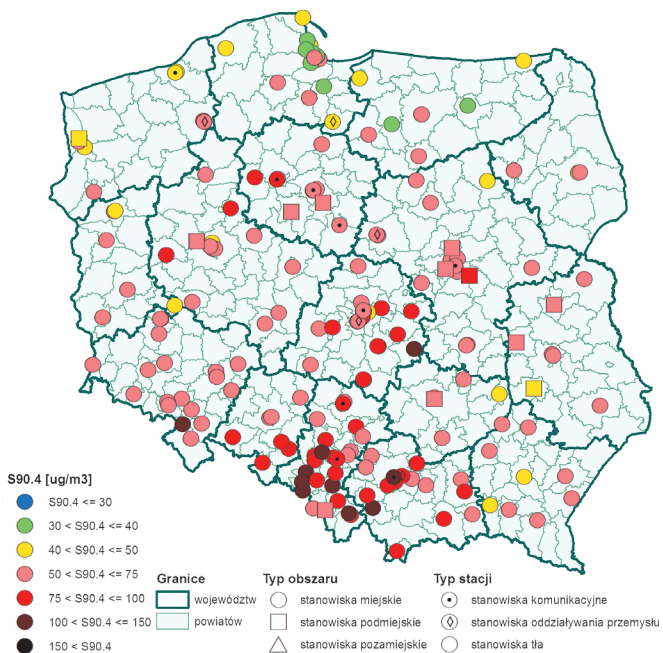
<sup>1)</sup> liczba stanowisk uwzględnionych w ocenie dla określonego czasu uśredniania stężeń

<sup>2)</sup> liczba stanowisk, na których wartość określonego parametru była wyższa od odpowiedniego stężenia dopuszczalnego

<sup>3)</sup> wartości: minimalna, średnia, maksymalna odnoszą się do zbioru wartości określonego parametru uzyskanych z pomiarów w 2014 r. na wszystkich stanowiskach komunikacyjnych i przemysłowych uwzględnionych w ocenie



Rysunek 11.1-2. Stężenia średnie roczne pyłu PM<sub>10</sub> w 2014 r. na stanowiskach miejskich i podmiejskich. Źródło: opracowanie własne na podstawie danych PMŚ.



Rysunek 11.1-3. Percentyl S<sub>90,4</sub> z serii pomiarów pyłu PM<sub>10</sub> w 2014 r. na stanowiskach miejskich i podmiejskich. Źródło: opracowanie własne na podstawie danych PMŚ.

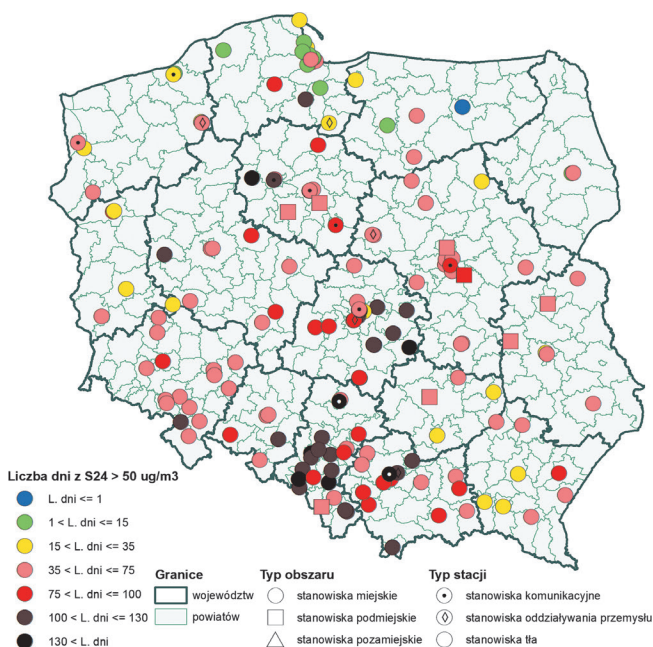
Pośród 147 miejskich i podmiejskich stanowisk tła, z których serie pomiarowe obejmowały co najmniej 90% dni w roku, najwięcej dni z przekroczeniami poziomu 50 µg/m<sup>3</sup> – 144 dni – wystąpiło na stanowisku tła miejskiego w Gliwicach (Tab. 11.1-1, Rys. 11.1-1 i 11.1-4). Ogółem wśród stanowisk z kompletnymi seriami pomiarowymi, więcej niż 35 przekroczeń poziomu 50 µg/m<sup>3</sup> wystąpiło na 118 ze 147 stanowisk (80%). Prze-

kroczenia takie wystąpiły przynajmniej na jednym stanowisku w każdym województwie, a w 6 województwach, przekroczenia takie wystąpiły na wszystkich stanowiskach z pełnymi seriami pomiarowymi.

Pośród stanowisk komunikacyjnych, najwięcej dni z przekroczeniem poziomu  $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$  zarejestrowano na stacji w Krakowie – 188 dni (Tab. 11.1-2, Rys. 11.1-4). Na 9 z 10 stanowisk komunikacyjnych z pełnymi seriami pomiarowymi, w 2014 r. zanotowano więcej niż dozwolone 35 dni z przekroczeniem poziomu  $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$  przez stężenia  $\text{S}_{24}(\text{PM}_{10})$ .

W 2014 r. zanotowano 66 przypadków przekroczenia poziomu informowania ( $200 \mu\text{g}/\text{m}^3$  dla stężeń 24-godz.). Przekroczenia te wystąpiły na 37 stanowiskach pomiarowych, w siedmiu województwach. Najwięcej dni z przekroczeniami poziomu informowania zanotowano na stanowiskach w Żywcu (7 dni) i Rybniku (5 dni). Poziom alarmowy ( $300 \mu\text{g}/\text{m}^3$  dla stężeń 24-godz.) przekroczony był na 3 stacjach (na 2 stacjach w Żywcu i na stacji w Pszczynie w woj. śląskim). W Żywcu przekroczenie poziomu alarmowego wystąpiło w ciągu 4 dni, w Pszczynie w jednym dniu.

W latach poprzednich, w zależności od warunków meteorologicznych występujących w danym roku, notowano w Polsce od 61 (2008 r.) do 781 (2006 r.) stężeń  $\text{S}_{24}(\text{PM}_{10})$  wyższych od  $200 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , na od 24 (2008 r.) do 147 (2006 r.) stanowiskach pomiarowych. Zarejestrowano od 8 (2008 r.) do 274 (2006 r.) stężeń  $\text{S}_{24}(\text{PM}_{10})$  wyższych od  $300 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , na od 8 (2008 r.) do 76 (2006 r.) stanowiskach pomiarowych.



Rysunek 11.1-4. Liczba dni w 2014 r. ze stężeniem 24-godz. pyłu  $\text{PM}_{10}$  wyższym od  $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$  na podstawie pomiarów na stanowiskach miejskich i podmiejskich. Źródło: opracowanie własne na podstawie danych  $\text{PM}_{10}$ .

### Stężenia pyłu $\text{PM}_{2,5}$ w miastach

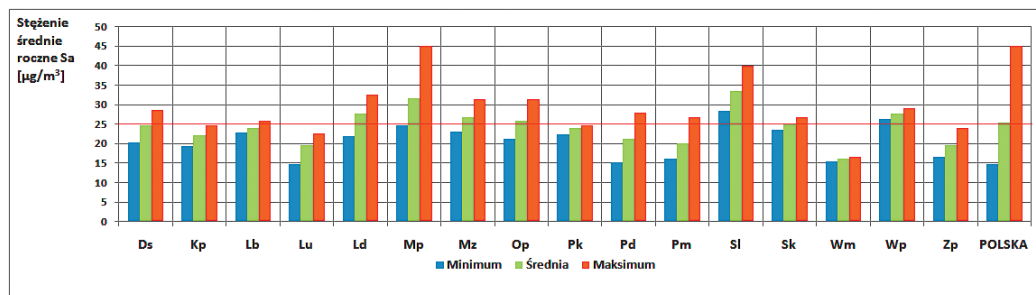
Stężenia średnie roczne pyłu  $\text{PM}_{2,5}$ ,  $\text{Sa}(\text{PM}_{2,5})$  notowane na stanowiskach miejskich i podmiejskich w 2014 r., przyjmowały wartości od 25 do  $45 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (Tab. 11.1-3, Rys. 11.1-5). Podobnie jak w latach ubiegłych (2011-2013, od rozpoczęcia pomiarów stężeń pyłu  $\text{PM}_{2,5}$ ) w wielu miastach w Polsce występowały wysokie stężenia przekraczające wartość dopuszczalną.

Poziom dopuszczalny pyłu  $\text{PM}_{2,5}$  dla stężenia średniego rocznego ( $\text{Da}(\text{PM}_{2,5}) = 25 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) w 2014 r. przekroczony był na 33 z 77 stanowisk miejskich i podmiejskich, zlokalizowanych na terenie 12 województw poł-

dniowej i centralnej części Polski, w tym na 28 stanowiskach tła miejskiego. Najwięcej stanowisk z przekroczeniami  $Da(PM_{2,5})$  znajdowało się w województwach: śląskim, mazowieckim i małopolskim (Rys. 11.1-6).

Pośród stacji tła miejskiego, najwyższe stężenie ( $40 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) wystąpiło na stanowisku w Godowie w woj. śląskim. W miastach 5 województw nie notowano przekroczeń  $Da(PM_{2,5})$ . Stężenie  $Sa(PM_{2,5})$  w 2014 r., uśrednione dla wszystkich stanowisk tła miejskiego i podmiejskiego, wynosiło  $24,9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ .

Najwyższą wartość  $Sa(PM_{2,5})$  ( $45 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) w miastach w 2014 r. zanotowano na stanowisku komunikacyjnym w Krakowie. Na 4 z 6 stanowisk komunikacyjnych i na 1 z 2 stanowisk zlokalizowanych w obszarach oddziaływania emisji przemysłowych w miastach,  $Sa(PM_{2,5})$  przewyższało  $25 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (Tab. 11.1-3, Rys. 11.1-6.). Średnia z  $Sa(PM_{2,5})$  uzyskanych na 6 stanowiskach komunikacyjnych w 2014 r. wynosiła  $31,4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , była zatem o przeszło 25% wyższa niż średnia ze stanowisk tła miejskiego i podmiejskiego.



Rysunek 11.1-5. Wartości minimalna, średnia i maksymalna stężenia średniego rocznego  $PM_{2,5}$  w 2014 r. dla każdego województwa i dla kraju, obliczone na podstawie serii pomiarów stężeń pyłu  $PM_{2,5}$  ze stanowisk tła miejskiego i podmiejskiego (skrótów nazw województw podane są w tabeli 11.1-3). Źródło: opracowanie własne na podstawie danych PMŚ.

Tabela 11.1-3. Wartości parametrów obliczonych na podstawie serii pomiarów stężeń pyłu  $PM_{2,5}$  na stacjach miejskich i podmiejskich dla poszczególnych województw w 2014 r. Opracowanie własne na podstawie danych PMŚ.

Województwo (skrót)	Stężenie średnie roczne $PM_{2,5}$					
	Liczba stanowisk <sup>1)</sup>	Stanowiska z przekroczeniem <sup>2)</sup>		Wartość minimalna <sup>3)</sup>	Wartość średnia <sup>3)</sup>	Wartość maksymalna <sup>3)</sup>
		[-]	[-]	[%]	[ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]	[ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]
dolnośląskie (Ds)	5	2	40	20,2	24,58	28,6
kujawsko-pomorskie (Kp)	5	0	0	19,3	22,04	24,6
lubelskie (Lb)	4	1	25	22,9	23,90	25,8
lubuskie (Lu)	3	0	0	14,8	19,65	22,6
łódzkie (Ld)	5	3	60	22,0	27,68	32,5
małopolskie (Mp)	8	6	75	24,7	31,57	45,0
mazowieckie (Mz)	11	7	64	23,0	26,77	31,4
opolskie (Op)	3	1	33	21,3	25,86	31,5
podkarpackie (Pk)	5	0	0	22,4	23,99	24,7
podlaskie (Pd)	4	1	25	15,2	21,16	28,0

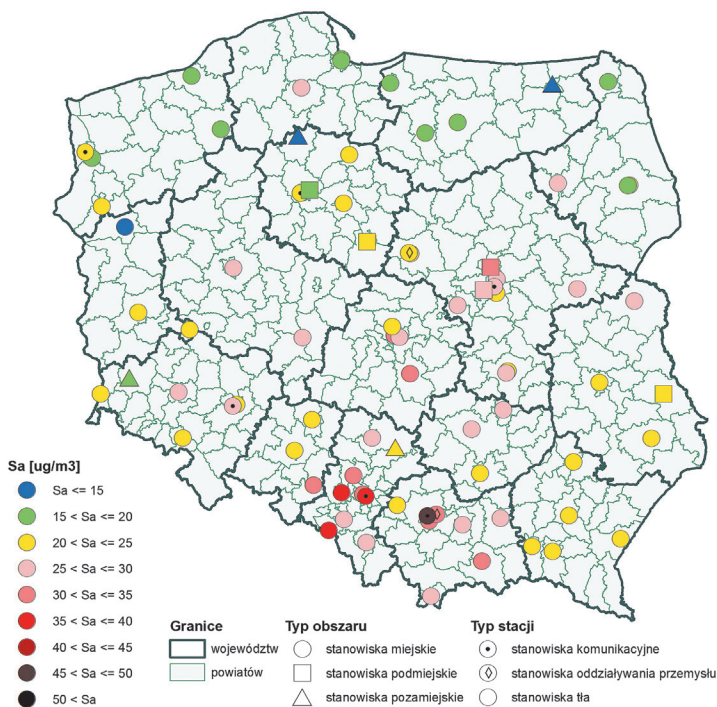


Województwo (skrót)	Stężenie średnie roczne PM <sub>2,5</sub>					
	Liczba stanowisk <sup>1)</sup>	Stanowiska z przekroczeniem <sup>2)</sup>		Wartość minimalna <sup>3)</sup>	Wartość średnia <sup>3)</sup>	Wartość maksymalna <sup>3)</sup>
		[-]	[-]	[%]	[µg/m <sup>3</sup> ]	[µg/m <sup>3</sup> ]
pomorskie (Pm)	3	1	33	16,1	20,13	26,8
śląskie (Sl)	8	8	100	28,4	33,40	40,0
świętokrzyskie (Sk)	3	1	33	23,5	25,24	26,8
warmińsko-mazurskie (Wm)	3	0	0	15,5	16,02	16,5
wielkopolskie (Wp)	2	2	100	26,4	27,71	29,0
zachodniopomorskie (Zp)	5	0	0	16,6	19,70	24,1
<b>Razem</b>	<b>77</b>	<b>33</b>	<b>43</b>	<b>14,8</b>	<b>25,46</b>	<b>45,0</b>

<sup>1)</sup> liczba stanowisk uwzględnionych w ocenie

<sup>2)</sup> liczba stanowisk, na których stężenie średnie roczne PM<sub>2,5</sub> przekraczało poziom dopuszczalny

<sup>3)</sup> wartości: minimalna, średnia, maksymalna odnoszą się do zbioru wartości stężeń średnich rocznych PM<sub>2,5</sub> uzyskanych z pomiarów w 2014 r. na wszystkich stanowiskach uwzględnionych w ocenie



Rysunek 11.1-6. Stężenia średnie roczne pyłu PM<sub>2,5</sub> w 2014 r. Źródło: opracowanie własne na podstawie danych PMŚ.

## 11.1.2. STĘŻENIA PYŁU NA OBSZARACH POZAMIEJSKICH

*mgr inż. Jacek Iwanek, mgr Dominik Kobus, dr inż. Grażyna Mitosek*

### Stężenia pyłu PM10 na obszarach pozamiejskich

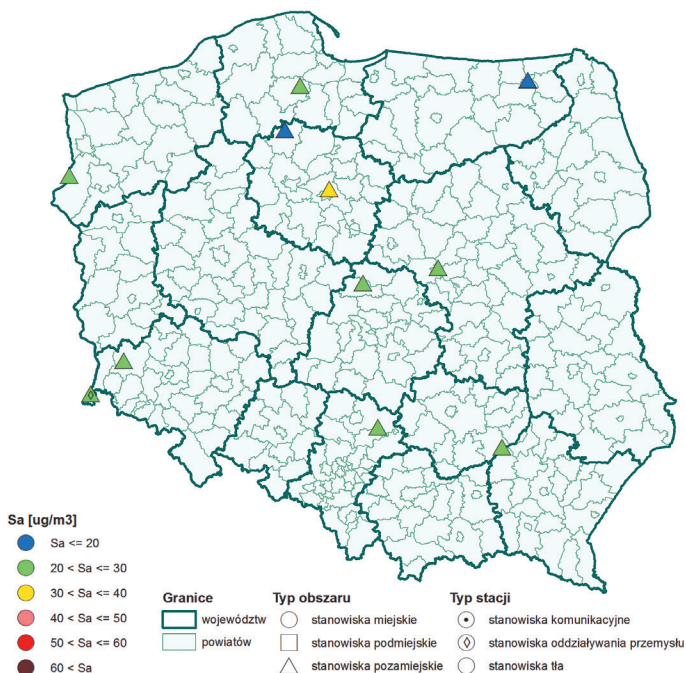
Oceny stanu zanieczyszczenia pyłem PM10 w 2014 r. dokonano na podstawie wyników pomiarów stężeń z 11 stanowisk pozamiejskich położonych na terenie 9 województw. Wśród tych stanowisk jedno jest zlokalizowane na obszarze oddziaływania zakładów przemysłowych, pozostałe 10 to stanowiska pomiaru stężeń tła pozamiejskiego.

Stężenia pyłu PM10 w obszarach pozamiejskich były generalnie niższe niż w miastach. Na żadnym stanowisku pozamiejskim stężenie Sa(PM10) nie przekroczyło poziomu dopuszczalnego Da(PM10) = 40  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  (Rys. 11.1-7). Średnia z Sa(PM10) dla wszystkich stanowisk pozamiejskich wynosiła w 2014 r. 24,4  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  (ok. 70% średniej obliczonej dla stacji tła miejskiego i podmiejskiego) i była zbliżona do wartości uzyskiwanych w latach 2010-2013 (23,1-25,5  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ).

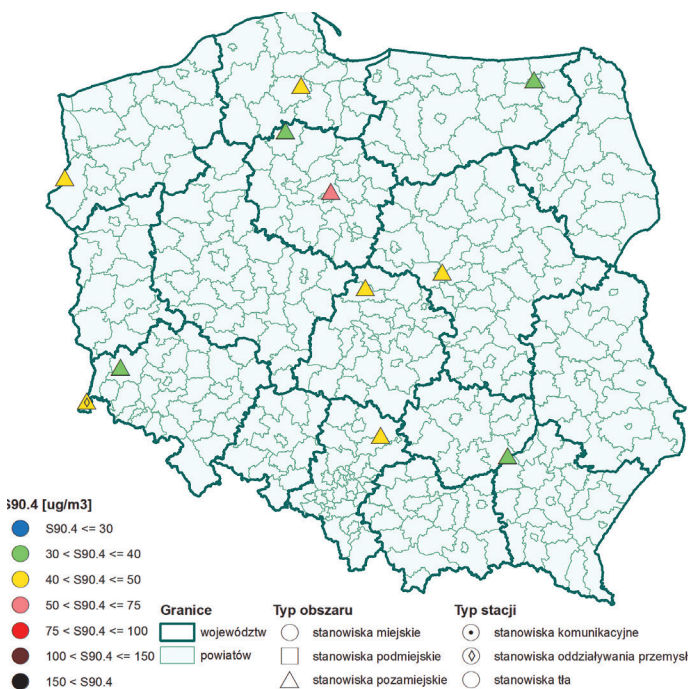
Wartość percentyla S90,4 przekroczyła 50  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  tylko na jednym stanowisku zlokalizowanym w pobliżu Torunia. Na tym samym stanowisku (i tylko na tym spośród stanowisk zlokalizowanych poza miastami) liczba dni ze stężeniem 24-godz. wyższym od 50  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  przewyższyła dozwolone 35 razy (zannotowano 68 dni z takimi stężeniami). Spośród wszystkich stanowisk pozamiejskich, w 2014 r. tylko na tym stanowisku wystąpiło przekroczenie poziomu dopuszczalnego PM10 (Tab. 11.1-4).

*Tabela 11.1-4. Wartości parametrów obliczonych na podstawie serii pomiarów stężeń pyłu PM10 na stanowiskach pozamiejskich w 2014 r. Opracowanie własne na podstawie danych PMŚ.*

Lokalizacja stacji	Województwo	Stężenie średnie roczne PM10	Percentyl S90,4 ze stężeń 24-godz. PM10	Liczba dni ze stężeniem 24-godz. PM10 wyższym od 50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
		[ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]	[ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]	[dni/rok]
Działoszyn	dolnośląskie	23,8	43	20
Osieczów	dolnośląskie	20,4	39	17
Koniczynka	kujawsko-pomorskie	33,6	61	68
Zielonka	kujawsko-pomorskie	19,3	37	11
Granica	mazowieckie	25,3	47	27
Liniewko Kościerskie	pomorskie	23,5	41	11
Trzcianka	świętokrzyskie	21,8	39	7
Puszcza Borecka	warmińsko-mazurskie	20,0	37	8
Widuchowa	zachodniopomorskie	27,3	49	27
Gajew	łódzkie	25,2	43	14
Złoty Potok	śląskie	27,9	46	21
Minimum w kraju		<b>19,3</b>	<b>37</b>	<b>7</b>
Średnia w kraju		<b>24,37</b>	<b>43,8</b>	<b>21,0</b>
Maksimum w kraju		<b>33,6</b>	<b>61</b>	<b>68</b>



Rysunek 11.1-7. Stężenia średnie roczne pyłu PM10 w 2014 r. na stanowiskach pozamiejskich. Źródło: opracowanie własne na podstawie danych PMŚ.



Rysunek 11.1-8. Percentyl S90,4 z serii pomiarów pyłu PM10 w 2014 r. na stanowiskach pozamiejskich. Źródło: opracowanie własne na podstawie danych PMŚ.

### Stężenia pyłu PM<sub>2,5</sub> na obszarach pozamiejskich

W 2014 r. pomiary stężeń pyłu PM<sub>2,5</sub> poza miastami prowadzone były na czterech stanowiskach tła pozamiejskiego, zlokalizowanych w: Osieczowie, Zielonce, Złotym Potoku i Puszczy Boreckiej (Tab. 11.1-5). Na stacjach położonych w woj. dolnośląskim, kujawsko-pomorskim i warmińsko-mazurskim, stężenia Sa(PM<sub>2,5</sub>) mieściły się w zakresie od 14 do 16 µg/m<sup>3</sup>. Najwyższe Sa(PM<sub>2,5</sub>) wystąpiło na stacji w Złotym Potoku w woj. śląskim – 21 µg/m<sup>3</sup> (Rys. 11.1-6). Są to stężenia niższe niż stężenia notowane w większości miast w Polsce. Średnia ze stężeń Sa(PM<sub>2,5</sub>) dla wszystkich stanowisk pozamiejskich w 2014 r. wynosiła 16,5 µg/m<sup>3</sup>, co stanowi ok. 65% średniej obliczonej dla stacji miejskich i podmiejskich. W latach 2010-2013 uśredniona wartość Sa(PM<sub>2,5</sub>) zmieniała się w zakresie od 17,0 µg/m<sup>3</sup> (2013 r.) do 18,5 µg/m<sup>3</sup> (2010 r.).

Tabela 11-5. Stężenia średnie roczne pyłu PM<sub>2,5</sub> na stanowiskach pozamiejskich (tła regionalnego) w 2014 r. Opracowanie własne na podstawie danych PMŚ.

Lokalizacja stacji	Województwo	Stężenie średnie roczne PM <sub>2,5</sub> [µg/m <sup>3</sup> ]
Osieczów	dolnośląskie	16,0
Zielonka	kujawsko-pomorskie	14,6
Złoty Potok	śląskie	21,3
Puszcza Borecka	warmińsko-mazurskie	13,8

### 11.1.3. TRENDY STĘŻEŃ PYŁU ZAWIESZONEGO

*mgr inż. Jacek Iwanek, mgr Dominik Kobus, dr inż. Grażyna Mitosek*

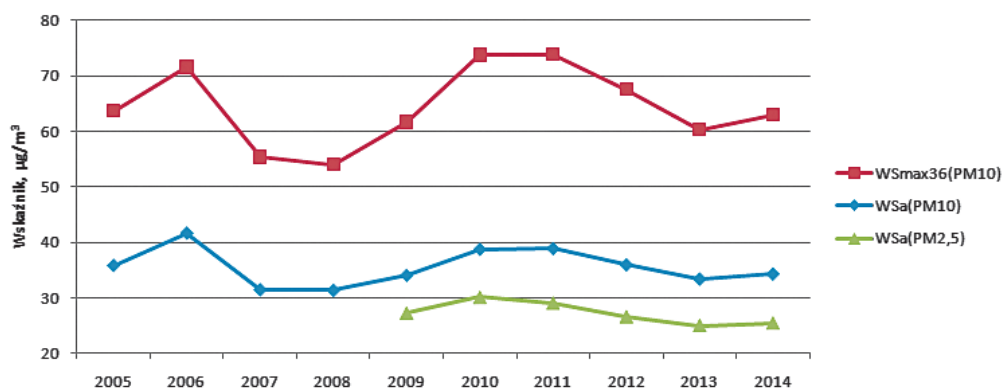
Do prezentacji zmiany stężeń pyłu w wieloleciu wykorzystano, rekomendowane w pracy Iwanek i in. (2014), wskaźniki bazujące na stężeniu średnim rocznym (dla PM<sub>10</sub> i PM<sub>2,5</sub>) oraz na 36-tym maksimum z serii pomiarowych stężeń 24-godzinnych **Smax36**<sup>24</sup>. Wskaźniki dla Polski, dla każdego roku, obliczane są dwuetapowo: w pierwszym etapie określa się wartość średnią ze stacji wybranego typu dla każdego województwa (stanowiska tła miejskiego i podmiejskiego), w drugim etapie oblicza się wskaźnik dla kraju, jako średnią ważoną z wartości wojewódzkich, gdzie wagą jest liczba mieszkańców województwa.

Na rysunku 11.1-9 przedstawiono wartości wskaźnika **WSa(PM<sub>10</sub>)** dotyczącego stężeń Sa(PM<sub>10</sub>) obliczonego dla lat 2005-2014 dla stanowisk tła miejskiego i podmiejskiego. Średnia wartość wskaźnika dla tego okresu wynosiła 35,6 µg/m<sup>3</sup>. W okresie tym wartość wskaźnika zmieniała się w zakresie od -12% do +17% w stosunku do wartości średniej dla wielolecia. Najwyższą wartość wskaźnik WSa(PM<sub>10</sub>) przyjmował w 2006 r. W 2007 r. nastąpił znaczący spadek wartości wskaźnika, a w 2008 spadek pogłębił się do najniższej wartości notowanej w wieloleciu. W latach 2009-2011 stężenia PM<sub>10</sub> rosły, przy czym stężenia w 2010 r. i 2011 r. były bardzo zbliżone do siebie. W następnych dwóch latach stężenia średnie roczne spadały. W 2014 r. stężenia średnie roczne PM<sub>10</sub> były o ok. 3% wyższe niż w 2013 r. Zarówno w 2013 r. jak i w 2014 r. wskaźnik WSa przyjmował wartości niższe od średniej dla wielolecia. Linia trendu określona metodą najmniejszych kwadratów wskazuje na niewielki trend malejący wskaźnika w rozważanym okresie. Tylko w 2010 r. wartość wskaźnika obliczonego dla kraju przekraczała poziom dopuszczalny Da(PM<sub>10</sub>) = 40 µg/m<sup>3</sup>. Latami z podwyższonymi stężenia pyłu PM<sub>10</sub> były 2006, 2010 i 2011, najniższe stężenia notowano w 2008 r.

<sup>24</sup> Smax36 to 36-ta wartość w uporządkowanym nierosnąco ciągu wartości stężeń 24-godz. z roku kalendarzowego. Jest to wartość powiązana z definicją wartości dopuszczalnej dla pyłu PM<sub>10</sub>. Jeżeli wartość 36-tego maksimum jest większa od 50 µg/m<sup>3</sup>, to oznacza, że w roku wystąpiło więcej niż dozwolone 35 przypadków przekroczeń poziomu dopuszczalnego D24(PM<sub>10</sub>)=50 µg/m<sup>3</sup> – czyli, że stężenie dopuszczalne 24-godz. dla PM<sub>10</sub> zostało przekroczone.

Na rysunku 11.1-9 przedstawiono także drugi ze wskaźników **WSmax36(PM10)**. Przebieg zmienności tego wskaźnika jest zbliżony do przebiegu wskaźnika WSa(PM10), aczkolwiek wartości wskaźnika WSmax36(PM10) w latach 2010 i 2011 były wyższe niż w 2006 r. (inaczej niż w przypadku wskaźnika WSa(PM10)). Wartość wskaźnika zmieniała się w zakresie od -14% do +15% licząc od wartości średniej dla wielolecia (64,5  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ). W 2014 r. stężenia średnie roczne PM10 były o ok. 4% wyższe niż w 2013 r. Zarówno w 2013 r. jak i w 2014 r. wskaźnik WSmax36(PM10) przyjmował wartości niższe od średniej dla wielolecia. Linia trendu określona metodą najmniejszych kwadratów wskazuje na niewielki trend rosnący wskaźnika w rozważanym okresie. Dla każdego roku okresu objętego analizą wartość wskaźnika obliczonego dla kraju przekraczała poziom dopuszczalny D24(PM10) = 50  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ . Podobnie jak w przypadku stężeń średnich rocznych, latami z podwyższonymi wartościami wskaźnika WSmax36(PM10) były 2006, 2010 i 2011, najniższe stężenia Smax36 notowano w 2008 r.

Trzeci ze wskaźników WSa(PM2,5), którego wartości zaprezentowano na rysunku 11.1-9 dotyczy stężeń średnich rocznych PM2,5. Przebieg zmienności tego wskaźnika jest zbliżony do przebiegu wskaźnika WSa(PM10). Wartość wskaźnika zmieniała się w zakresie od -8% do +11% licząc od wartości średniej dla wielolecia (27,2  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ). W 2014 r. stężenia średnie roczne PM2,5 były o ok. 2% wyższe niż w 2013 r. Zarówno w 2013 r. jak i w 2014 r. wskaźnik WSa(PM2,5) przyjmował wartości niższe od średniej dla wielolecia. Linia trendu określona metodą najmniejszych kwadratów dla okresu 2009-2014 wskazuje na trend malejący wskaźnika w rozważanym okresie (dla tego okresu, w przypadku pozostałych wskaźników też występuje trend malejący). Dla każdego roku okresu objętego analizą, z wyjątkiem 2013 r., wartość wskaźnika obliczonego dla kraju przekraczała poziom dopuszczalny Da(PM2,5) = 25  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ . W każdym z lat 2009-2014 wartość wskaźnika przekraczała, określony w RMŚ (2012c), poziom pułapu stężenia ekspozycji (PSE = 20  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ). Latami z podwyższonymi wartościami wskaźnika WSa(PM2,5) były 2010 i 2011, najniższe stężenia Sa(PM2,5) notowano w 2013 r.

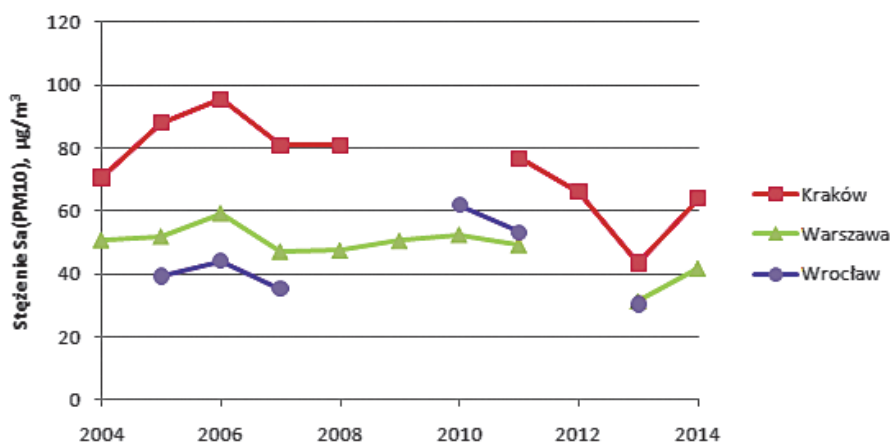


Rysunek 11.1-9. Wartości wskaźników WSm36(PM10), WSa(PM10) i WSa(PM2,5) w kolejnych latach. Opracowanie własne na podstawie danych PMŚ.

Stężenia pyłu w poszczególnych latach były w dużym stopniu uzależnione od warunków meteorologicznych występujących w danym roku. W sezonie chłodnym lat 2006 i 2010 wyjątkowo często występowały niekorzystne warunki meteorologiczne z punktu widzenia zanieczyszczenia powietrza. W każdym z tych lat średnia temperatura w trzech miesiącach sezonu chłodnego była poniżej lub znacznie poniżej wartości średniej dla wielolecia 1971-2000 (IMGW, 2015), podczas gdy w innych latach rozważanego okresu, częstość występowania takich sytuacji była mniejsza. Niższa temperatura w sezonie chłodnym łączy się ze zwiększoną emisją pyłu do atmosfery z procesów ogrzewania budynków, a także z gorszymi warunkami rozprzestrzeniania się zanieczyszczeń (przyziemne inwersje temperatury, słaby wiatr).

Ze względu na brak dostatecznej liczby stanowisk z wieloletnimi seriami pomiarowymi do obliczenia krajowego wskaźnika W<sub>Sa</sub>(PM<sub>10</sub>) dla stanowisk komunikacyjnych, zmiany stężeń pyłu PM<sub>10</sub> na stanowiskach tego typu zaprezentowano na przykładzie wyników pomiarów z lat 2004-2014 z trzech stanowisk komunikacyjnych, zlokalizowanych w Krakowie, Warszawie i Wrocławiu.

Stężenia S<sub>a</sub>(PM<sub>10</sub>) z tych stacji zmieniały się w znacznym zakresie z roku na rok, od -40% do +40% w stosunku do wartości średniej z wielolecia. Na dwóch z trzech stanowisk, najwyższe stężenia wystąpiły w 2006 r., na jednym w 2010 r. Na wszystkich stacjach stężenia notowane w latach 2013-2014 były niższe niż notowane w latach 2004-2012.



Rysunek 11.1-10. Stężenia średnie roczne PM<sub>10</sub> w latach 2004-2014 na stanowiskach komunikacyjnych w Krakowie, Warszawie i Wrocławiu. Opracowanie własne na podstawie danych PMŚ.

#### 11.1.4. WYNIKI ROCZNYCH OCEN JAKOŚCI POWIETRZA

*mgr Dominik Kobus, dr inż. Grażyna Mitosek, mgr inż. Jacek Iwanek*

Zgodnie z wymaganiami prawnymi, opisanymi w rozdziale 7, wojewódzki inspektor ochrony środowiska corocznie wykonuje ocenę jakości powietrza w poszczególnych strefach województwa, za poprzedni rok, według kryteriów określonych w odpowiednich rozporządzeniach Ministra Środowiska (RMŚ 2012c, RMŚ 2012d). Obowiązek prowadzenia oceny dotyczy m.in. pyłu PM<sub>10</sub>, wybranych metali ciężkich i B(a)P w nim zawartych oraz pyłu PM<sub>2,5</sub>. Podstawy prawne oraz zasady i system wykonywania rocznych ocen jakości powietrza zostały przedstawione w rozdziale 7 oraz 10.

W ramach oceny wskazuje się obszary występowania przekroczeń kryterialnych wartości stężeń zanieczyszczenia, z wykorzystaniem dostępnych informacji o przestrzennych rozkładach stężeń. W zakresie możliwym do uzyskania na podstawie posiadanych informacji wskazuje się również prawdopodobne przyczyny występowania ponadnormatywnych stężeń zanieczyszczeń w określonych rejonach (GIOŚ, 2014e).

Jednym z celów ocen rocznych jest także monitorowanie skuteczności działań podejmowanych w ramach wdrażania programów ochrony powietrza (POP), opracowanych w latach poprzednich (patrz rozdziały 7.4 i 12). Aktualnie oceny jakości powietrza wykonuje się dla 46 stref w kraju, których podział oraz zasięg określa rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 2 sierpnia 2012 r. w sprawie stref, w których dokonuje się oceny jakości powietrza (RMŚ, 2012b).

W rozdziale przedstawiono wyniki rocznych ocen jakości powietrza, wykonanych w odniesieniu do pyłu PM10 oraz PM2,5 przez wojewódzkie inspektoraty ochrony środowiska dla roku 2014. Przedstawiono również informacje dotyczące wyników ocen wcześniejszych.

W ocenie wykorzystano informacje uzyskane z wojewódzkich systemów oceny jakości powietrza. Aktualnie funkcjonujące systemy opisano w rozdziale 10. Podstawę oceny prowadzonej w odniesieniu do pyłu PM10 za rok 2014 stanowiły wyniki pomiarów z 211 stanowisk w kraju, w tym z 65 stanowisk pomiarów automatycznych i 146 stanowisk pomiarów manualnych (grawimetrycznych). W ocenie dotyczącej pyłu PM2,5 wykorzystano dane z 81 stanowisk pomiarowych (18 automatycznych i 63 manualnych). Obok pomiarów, w kilku województwach, jako uzupełniającą metodę oceny w odniesieniu do pyłu PM10 oraz PM2,5 wykorzystano wyniki matematycznego modelowania rozkładów stężeń zanieczyszczeń. Metodę tę zastosowano łącznie dla 15 stref w 5 województwach (dolnośląskim, łódzkim, mazowieckim, podkarpackimi i zachodniopomorskim). W ocenie stosowano także metody szacowania, głównie na potrzeby określania zasięgów obszarów przekroczeń wartości kryterialnych. Do metod tych należały np. analizy rozmieszczenia źródeł emisji pyłu zawieszonego, sposobu zagospodarowania terenu, warunków topograficznych i meteorologicznych czy wyniki obliczeń przeprowadzonych z wykorzystaniem modelowania matematycznego dla innego okresu (np. w ramach opracowywania programów ochrony powietrza).

W wyniku rocznej oceny jakości powietrza dla roku 2014 dotyczącej pyłu PM10, w 42 strefach w kraju (ok. 91% wszystkich) stwierdzono wystąpienie, na terenie strefy, przekroczeń wartości normatywnej określonej dla S24(PM10). W klasyfikacji według tego parametru strefy te zostały zaliczone do klasy C<sup>25</sup>. Pozostałe 4 strefy, na terenie których nie odnotowano przekroczeń wartości normatywnej, zaliczono do klasy A.

W ocenie opartej na Sa(PM10), 27 stref spośród 46 w kraju zaliczono do klasy A. Przekroczenie wartości normatywnej ustanowionej dla Sa(PM10) stwierdzono w 19 strefach (ok. 41%). Strefy te zaliczono do klasy C.

Liczba stref zaliczonych do klasy C w wyniku oceny opartej na S24(PM10) jest ponad 2 razy większa niż w przypadku oceny na podstawie stężeń średnich rocznych. Podobne relacje uzyskiwano w ocenach rocznych z poprzednich lat.

W przypadku istnienia dla danego zanieczyszczenia dwóch kryteriów oceny (wartości normatywnych stężeń dla różnych czasów uśredniania) o klasie strefy dla zanieczyszczenia decyduje „gorsza” z klas przypisanych strefie na podstawie każdego z kryteriów. W odniesieniu do pyłu PM10 klasę strefy stanowi klasa mniej korzystna z określonych na podstawie przekroczeń D24(PM10) oraz Da(PM10). W ocenach dotyczących pyłu PM10 z reguły, w tym dla roku 2014, wynik klasyfikacji dla zanieczyszczenia pokrywa się z wynikami uzyskanymi dla stężeń 24-godzinnych pyłu.

Brak przekroczeń normatywnych stężeń pyłu PM10 dla obu czasów uśredniania na terenie strefy (skutkującej jej zaliczeniem do klasy A ze względu na PM10), odnotowano w przypadku 4 stref – 3 stref-miast powyżej 100 tys. mieszkańców (Elbląg, Koszalin, Zielona Góra) oraz jednej strefy obejmującej obszar województwa podlaskiego z wyłączeniem aglomeracji białostockiej (Rys. 11.1-11, 11.1-12).

<sup>25</sup> Klasa A, B, C - wyjaśnienia odnośnie do stosowanego nazewnictwa klasyfikacji stref w rocznych ocenach jakości powietrza znajdują się w wykazie skrótów i oznaczeń zastosowanych w publikacji.



Rysunek 11.1-11. Klasy stref określone na podstawie 24-godz. stężeń pyłu PM10 w wyniku oceny jakości powietrza za rok 2014. Źródło: GIOŚ, 2015c.



Rysunek 11.1-12. Klasy stref określone na podstawie średnich rocznych stężeń pyłu PM10 w wyniku oceny jakości powietrza za rok 2014. Źródło: GIOŚ, 2015c.

W ocenie pod kątem pyłu zawieszonego PM2,5 za 2014 r., spośród 46 stref w kraju 22 zaliczono do klasy A (ok. 48%), takiej samej liczbie stref przypisano klasę C. Na terenie tych stref istnieją obszary, gdzie wystąpiły stężenia pyłu PM2,5 wyższe od poziomu dopuszczalnego powiększonego o margines tolerancji<sup>26</sup>. Do klasy B, przypisywanej strefom, na terenie których stwierdzono wystąpienie stężeń wyższych od poziomu dopuszczalnego lecz nie przekraczających poziomu dopuszczalnego powiększonego o margines tolerancji, zaliczono 2 strefy (ok. 4%).

<sup>26</sup> rok 2014 był ostatnim rokiem, dla którego w ocenie jakości powietrza w odniesieniu do pyłu PM2,5 stosowano margines tolerancji, wynoszący 1 µg/m<sup>3</sup>, od następnych ocen wartość tego marginesu będzie już zerowa. W poprzednich latach wynosiła ona: w 2010 - 4 µg/m<sup>3</sup>, w 2011 - 3 µg/m<sup>3</sup>, w 2012 - 2 µg/m<sup>3</sup> i w 2013 - 1 µg/m<sup>3</sup>.



Strefy, którym przypisano klasę C, są zlokalizowane przede wszystkim w centralnej, południowej i wschodniej części kraju (Rys. 11.1-13).



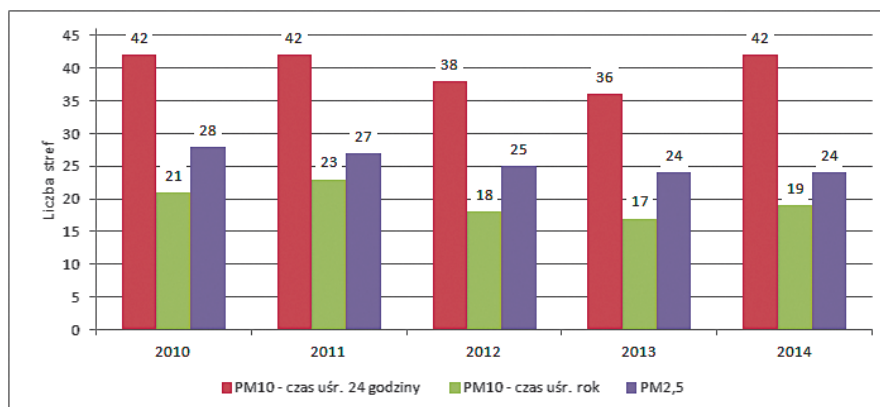
Rysunek 11.1-13. Klasy stref określone dla pyłu PM<sub>2,5</sub> w wyniku oceny jakości powietrza za rok 2014. Źródło: GIOŚ, 2015c.

Szczegółowe informacje dotyczące wyników rocznych ocen jakości powietrza i klasyfikacji poszczególnych stref w ocenach prowadzonych dla kolejnych lat można znaleźć w raportach Głównego Inspektoratu Ochrony Środowiska, publikowanych na portalu jakości powietrza GIOŚ (np. GIOŚ 2014; GIOŚ, 2013d; GIOŚ, 2012b).

Od czasu wykonania pierwszej oceny rocznej w roku 2003 (za 2002 r.) podział Polski na strefy, w których dokonuje się oceny jakości powietrza, ulegał zmianom. Początkowo wydzielono w kraju 362 strefy, następnie 170, a od 2010 r. liczba stref wynosi 46. W okresie wykonywania ocen rocznych nastąpiły także bardzo istotne zmiany systemu oceny jakości powietrza pod kątem pyłu zawieszzonego. Zmianie ulegały także wartości kryterialne, np. w latach 2010-2014 sukcesywnie malał margines tolerancji dla pyłu PM<sub>2,5</sub> (patrz rozdział 7.3). Z tego względu porównywanie wyników klasyfikacji stref, uzyskanych w ocenach w całym okresie ich wykonywania, jest utrudnione, a pominięcie wspomnianych zmian przy próbie porównania może prowadzić do błędnych, nieuzasadnionych wniosków.

W latach 2011-2013 ulegała zmniejszeniu liczba stref, na terenie których wystąpiły przekroczenia poziomów dopuszczalnych stężeń pyłu PM<sub>10</sub> i PM<sub>2,5</sub><sup>27</sup>. W roku 2014 w przypadku pyłu PM<sub>10</sub> liczba stref zaliczonych do klasy C ponownie wzrosła (Rys. 11.1-14). Obserwowane zmiany mają związek z warunkami meteorologicznymi panującymi w danym roku.

<sup>27</sup> W przypadku pyłu PM<sub>10</sub> jest to liczba stref zaliczonych do klasy C, natomiast dla PM<sub>2,5</sub> – suma liczby stref zaliczonych do klas B i C.



Rysunek 11.1-14. Liczba stref, na obszarze których stwierdzono przekroczenie poziomów dopuszczalnych stężeń pyłu zawieszonego PM10 i PM2,5 w latach 2010-2014. Opracowanie własne na podstawie danych GIOŚ.

Jak już wspomniano oszacowanie zasięgów obszarów występowania przekroczeń wartości kryterialnych danego zanieczyszczenia na terenie poszczególnych stref jest jednym z elementów rocznej oceny jakości powietrza. W ramach oceny dokonuje się także oszacowania liczby mieszkańców narażonych na ponadnormatywne stężenia zanieczyszczenia (zamieszkujących obszary przekroczeń).

W tabeli 11.1-6 zestawiono podstawowe informacje na temat obszarów przekroczeń poziomów dopuszczalnych określonych dla pyłu PM10 i PM2,5, w 2014 r., oszacowanych dla stref będących aglomeracjami oraz miastami powyżej 100 tysięcy mieszkańców, przygotowane na podstawie danych przekazanych przez wykonujących ocenę jakości powietrza na poziomie województw. Na terenie dwóch stref należących do rozważanej grupy (miasta: Elbląg i Koszalin) nie wystąpiły w roku 2014 przekroczenia żadnego z kryteriów określonych dla badanych frakcji pyłu zawieszonego. Z szacunków WIOŚ wynika, iż na ponadnormatywne stężenia S24(PM10) narażone było ok. 80% populacji zamieszkującej aglomeracje i duże miasta. Obszar przekroczeń obejmował ok. 59% całkowitego obszaru 30 rozpatrywanych stref. Z uwagi na brak danych w zestawieniu nie uwzględniono obszarów przekroczeń i liczby mieszkańców na tych obszarach dla dwóch aglomeracji (trójmiejskiej oraz białostockiej), w których przekroczenia wystąpiły. W przypadku Sa(PM10) wskaźniki określające procent populacji oraz procent obszarów przekroczeń wynosiły odpowiednio: ok. 31% oraz 33%, natomiast dla pyłu PM2,5: 35% i 38%.

Dla części z rozpatrywanych stref (ok. 30%), położonych przede wszystkim w południowej części kraju, wskazano, iż cała populacja była narażona na stężenia przekraczające wartości normatywne ustanowione dla S24(PM10). Widać również, iż obszary te określono dla terenów o dużej gęstości zaludnienia, na co wskazują np. przypadki, gdy stosunkowo niewielki udział powierzchni obszaru z przekroczeniem w strefie jest związany z narażeniem znacznej części populacji (np. w Płocku – powierzchnia: 14%, narażona ludność: 69%).

Tabela 11.1-6. Informacje dotyczące obszarów przekroczeń normatywnych stężeń pyłu PM10 i PM2,5 w roku 2014 oraz liczby mieszkańców zamieszkujących te obszary, według szacunków dokonanych w strefach aglomeracji oraz miastach powyżej 100 tys. mieszkańców (opracowanie własne na podstawie danych GIOŚ, WIOŚ).

Województwo	Aglomeracja / miasto	Pow. [km <sup>2</sup> ]	Liczba mieszk. [tys.]	Udział procentowy powierzchni obszaru przekroczeń i ludności narażonej na ponadnormatywne stężenia					
				S24(PM10)		Sa(PM10)		Sa(PM2,5)	
				Pow. [%]	Ludn. [%]	Pow. [%]	Ludn. [%]	Pow. [%]	Ludn. [%]
dolnośląskie	agl. wrocławska	293	632	83	100	-	-	7	22
	Legnica	56	102	64	100	-	-	11	45
	Wałbrzych	85	118	26	52	-	-	-	-
kujawsko-pomorskie	agl. bydgoska	176	359	2	14	1	6	-	-
	Toruń	116	203	48	98	-	-	-	-
	Włocławek	84	115	4	26	-	-	-	-
lubelskie	agl. lubelska	147	344	64	99	-	-	-	-
lubuskie	Gorzów Wlkp.	86	124	5	31	-	-	-	-
	Zielona Góra	58	118	-	-	-	-	-	-
łódzkie	agl. łódzka	409	876	55	99	6	28	9	15
małopolskie	agl. krakowska	327	759	100	100	100	100	100	100
	Tarnów	72	112	100	100	-	-	-	-
mazowieckie	agl. warszawska	517	1 724	47	83	2	3	5	7
	Płock	88	123	14	69	1	4	4	22
	Radom	112	218	26	62	2	10	5	20
opolskie	Opole	97	120	100	100	-	-	-	-
podkarpackie	Rzeszów	117	183	10	36	-	-	2	5
podlaskie	agl. białostocka	102	295	b.d. <sup>a)</sup>	b.d.	-	-	-	-
pomorskie	agl. trójmiejska	414	747	b.d.	b.d.	-	-	-	-
śląskie	agl. górnośląska	1 218	1 905	100	100	100	100	100	100
	agl. rybnicko-jastrzębska	298	293	100	100	100	100	100	100
	Bielsko-Biała	125	174	100	100	61	58	100	100
	Częstochowa	160	232	100	100	54	70	100	100
świętokrzyskie	Kielce	110	200	100	100	-	-	100	100
warmińsko-mazurskie	Olsztyn	88	175	-	-	-	-	-	-
	Elbląg	80	123	-	-	-	-	-	-
wielkopolskie	agl. poznańska	262	548	63	58	-	-	-	-
	Kalisz	69	105	100	100	-	-	18	5
zachodnio-pomorskie	agl. szczecińska	301	408	5	29	-	-	-	-
	Koszalin	98	109	-	-	-	-	-	-
<b>SUMA</b>		<b>6 165</b>	<b>11 546</b>	<b>59</b>	<b>80</b>	<b>33</b>	<b>31</b>	<b>38</b>	<b>35</b>

<sup>a)</sup> b.d. - brak danych dotyczących obszarów przekroczeń dla aglomeracji i miast, w których przekroczenia wystąpiły

Obok wskazania obszarów przekroczeń wartości kryterialnych, w raportach wojewódzkich z oceny rocznej określa się również prawdopodobne przyczyny tych przekroczeń we wskazanych rejonach. W przypadku pyłu zawieszonego PM10 oraz PM2,5, w 2014 r., podobnie jak w latach poprzednich, jako główną przyczynę dla przeważającej większości tzw. sytuacji przekroczeń (ok. 90%) wskazano oddziaływanie emisji związanych z indywidualnym ogrzewaniem budynków. Potwierdza to, m.in. analiza sezonowej zmienności stężeń w seriach pomiarów, w których, w wielu przypadkach przekroczenia poziomów dopuszczalnych dla dobowych stężeń PM10 występowały w przeważającej większości w okresie grzewczym. Sektor komunalno-bytowy ma największy udział w emisji pyłu do powietrza, co jest związane ze strukturą paliw wykorzystywanych na potrzeby ogrzewania (GIOŚ, 2011a). Dla kilku obszarów przekroczeń, jako główną przyczynę wskazano oddziaływanie emisji komunikacyjnej. Dotyczy to centrów dużych aglomeracji, np. warszawskiej. W pojedynczych przypadkach za główną przyczynę uznano oddziaływanie pobliskiej kopalni lub emisję związaną z prowadzeniem prac budowlanych i drogowych. Poza wskazaniem głównej przyczyny przekroczeń wartości normatywnych, określono również przyczyny dodatkowe, wśród których najczęściej wymieniane były emisje pyłu związane z ruchem pojazdów oraz szczególne, lokalne, niekorzystne warunki rozprzestrzeniania się zanieczyszczeń. Wskazywano je głównie dla sytuacji przekroczeń, które wystąpiły w województwach: dolnośląskim i małopolskim, co ma związek z charakterystyką topograficzną tych obszarów, np. lokalizacją miast w dolinach lub kotlinach górskich.

Oceny jakości powietrza wykonuje się także pod kątem dotrzymywania wartości normatywnych określonych dla wybranych zanieczyszczeń będących składnikami pyłu zawieszonego: poziomu dopuszczalnego dla ołowiu oraz poziomów docelowych dla: arsenu, kadmu, niklu i benzo(a)pirenu. W przypadku tego ostatniego zanieczyszczenia w 2014 r. przekroczenia wystąpiły na terenie wszystkich 46 stref w Polsce. Podobne wyniki oceny dotyczącej B(a)P – zaliczenie zdecydowanej większości stref do klasy C – uzyskano również w latach poprzednich, w których była wykonywana ocena dla tego zanieczyszczenia (np. w roku 2013: 42 strefom z 46 przypisano klasę C). Wysokie stężenia B(a)P stanowią jeden z głównych problemów jakości powietrza w Polsce, co ma związek przede wszystkim z emisją pochodzącą z indywidualnego ogrzewania budynków. Więcej informacji na temat stężeń tej substancji w powietrzu można znaleźć w rozdziale 11.4.1, natomiast źródła emisji zanieczyszczeń pyłowych w Polsce opisuje rozdział 3. W odniesieniu do metali ciężkich w prawie żadnym przypadku nie stwierdzano występowania przekroczeń (strefy uzyskiwały klasę A). W ocenie za rok 2014 jedynie stężenia arsenu zawartego w pyłe PM10 przekroczyły poziom docelowy w dwóch strefach położonych w województwie dolnośląskim. W roku poprzednim klasę C dla arsenu wskazano dla 4 stref południowo-zachodniej części kraju (w województwach: dolnośląskim i lubuskim).

Przekroczenia norm dla pyłu PM10 oraz PM2,5, skutkujące przyznawaniem strefom klas C, występowały na wielu obszarach w latach, dla których były prowadzone oceny (GIOŚ, 2011; GIOŚ, 2013; GIOŚ, 2014; GIOŚ, 2014a). Stanowi to poważny problem, ponieważ przekroczenia wciąż występują, pomimo działań podjętych w celu zmniejszania emisji pyłów np. w ramach POP wdrożonych w strefach, na terenie których je rejestrowano. Poprawy w tym zakresie należy się spodziewać po skutecznym wdrożeniu środków przewidywanych przez aktualnie wchodzące w życie nowe przepisy prawne, pozwalające władzom regionalnym na ograniczanie oddziaływania najbardziej szkodliwych źródeł emisji, związanych z indywidualnym ogrzewaniem budynków.

### 11.1.5. WSKAŹNIKI ŚREDNIEGO NARAŻENIA NA PYŁ ZAWIESZONY PM2,5

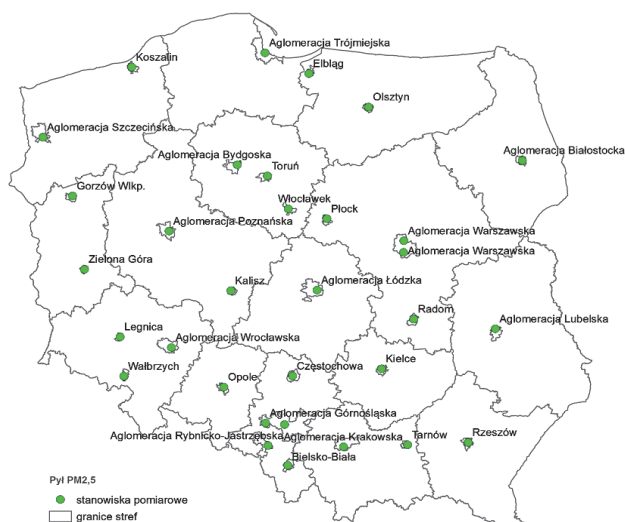
*dr inż. Barbara Toczko*

Dyrektywa w sprawie jakości powietrza i czystsze powietrze dla Europy wprowadzając wskaźnik średniego narażenia definiuje go jako średni poziom substancji w powietrzu określony na podstawie pomiarów przeprowadzonych w obszarze tła miejskiego, odzwierciedlający narażenie ludności na działanie zanieczyszczeń (Dyrektywa 2008/50/WE).

Transponując przepisy ww. dyrektywy do prawodawstwa polskiego zdefiniowano zarówno **krajowy wskaźnik średniego narażenia na pył PM<sub>2,5</sub> (WK)** jak i **wskaźnik średniego narażenia dla miasta o liczbie mieszkańców większej niż 100 tysięcy i aglomeracji (WŚN)** (Ustawa PoŚ, 2001).

Celem takiego podziału jest zwiększenie efektywności działań zmierzających do osiągnięcia **krajowego celu redukcji narażenia** (18 µg/m<sup>3</sup>) oraz **pułapu stężenia ekspozycji (PSE)** (20 µg/m<sup>3</sup>) będącego standardem jakości powietrza, nie tylko na poziomie kraju, ale również lokalnym (w aglomeracjach i miastach powyżej 100 tys. mieszkańców).

Monitoring pyłu zawieszonego PM<sub>2,5</sub> dla potrzeb obliczania wskaźników średniego narażenia jest prowadzony od 2010 r. na obszarach tła miejskiego. W systemie pomiarowym funkcjonują 32 stanowiska pomiarowe zlokalizowane w 30 miastach i aglomeracjach. Stanowiska te są jednocześnie wykorzystywane w systemie rocznych ocen jakości powietrza. W aglomeracji warszawskiej i aglomeracji górnośląskiej pomiary są prowadzone na 2 stanowiskach pomiarowych, w pozostałych aglomeracjach i miastach powyżej 100 tys. mieszkańców – na jednym stanowisku. Pomiary są prowadzone przez wojewódzkie inspektoraty ochrony środowiska, wyłącznie metodą manualną, za pomocą poborników niskoprzepływowych (LVS). Metoda ta zgodnie z normą EN 12341:2014 „Ambient air - Standard gravimetric measurement method for the determination of the PM<sub>10</sub> or PM<sub>2,5</sub> mass concentration of suspended particulate matter” jest metodą referencyjną.



*Rysunek 11.1-15. Lokalizacja stanowisk pomiarowych, w których prowadzone są pomiary stężenia pyłu PM<sub>2,5</sub> na potrzeby obliczenia krajowego wskaźnika średniego narażenia (opracowanie IOŚ-PIB na podstawie danych GIOŚ)*

Sposób obliczania zarówno WŚN jak i WK określa rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 13 września 2012 r. w sprawie sposobu obliczania wskaźników średniego narażenia oraz sposobu oceny dotrzymania pułapu stężenia ekspozycji (RMŚ, 2012). W sumie wskaźniki obliczane są dla 12 aglomeracji i 18 miast powyżej 100 tys. mieszkańców.

Zgodnie z ww. rozporządzeniem WK dla lat 2012-2014 obliczony został jako średnia arytmetyczna ze średnich rocznych stężeń pyłu PM<sub>2,5</sub> z trzech lat wg wzoru:

$$WK_R = \frac{1}{3} \left\{ \frac{\sum_{i=1}^{PR-2} Sa_{iR-2}}{P_{R-2}} + \frac{\sum_{i=1}^{PR-1} Sa_{iR-1}}{P_{R-1}} + \frac{\sum_{i=1}^{PR} Sa_{iR}}{P_R} \right\} \quad (11.1-1)$$

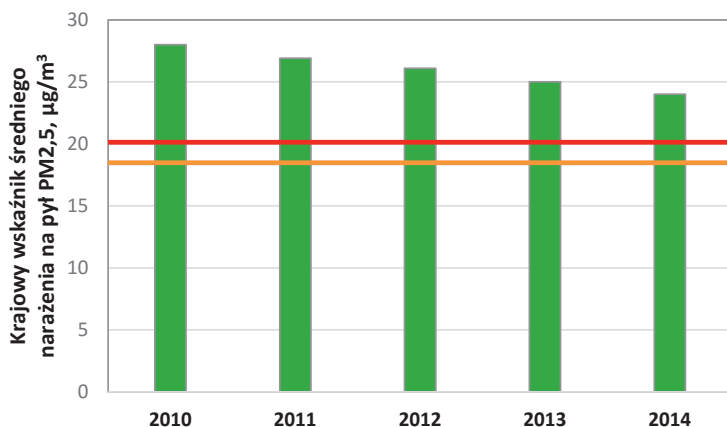
gdzie:  $WK_R$  – krajowy wskaźnik średniego narażenia dla roku R [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ];  $Sa_{iR-2}$ ,  $Sa_{iR-1}$ ,  $Sa_{iR}$  – średnie roczne stężenie pyłu PM<sub>2,5</sub> na i-tym stanowisku pomiarowym odpowiednio w roku R - 2, R - 1 i R [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ];  $p_{R-2}$ ,  $p_{R-1}$ ,  $p_R$  – liczba stanowisk pomiarowych, z których wyniki pomiarów uwzględniono w obliczeniu krajowego wskaźnika średniego narażenia odpowiednio w roku R - 2, R - 1 i R; R – rok, dla którego obliczany jest krajowy wskaźnik średniego narażenia.

$WK_{2010}$  obliczony został jako średnia arytmetyczna ze średnich rocznych stężeń pyłu PM<sub>2,5</sub> w roku 2010. Wskaźnik za rok 2011 obliczony został jako średnia arytmetyczna ze średnich rocznych stężeń pyłu PM<sub>2,5</sub> w latach 2010-2011.

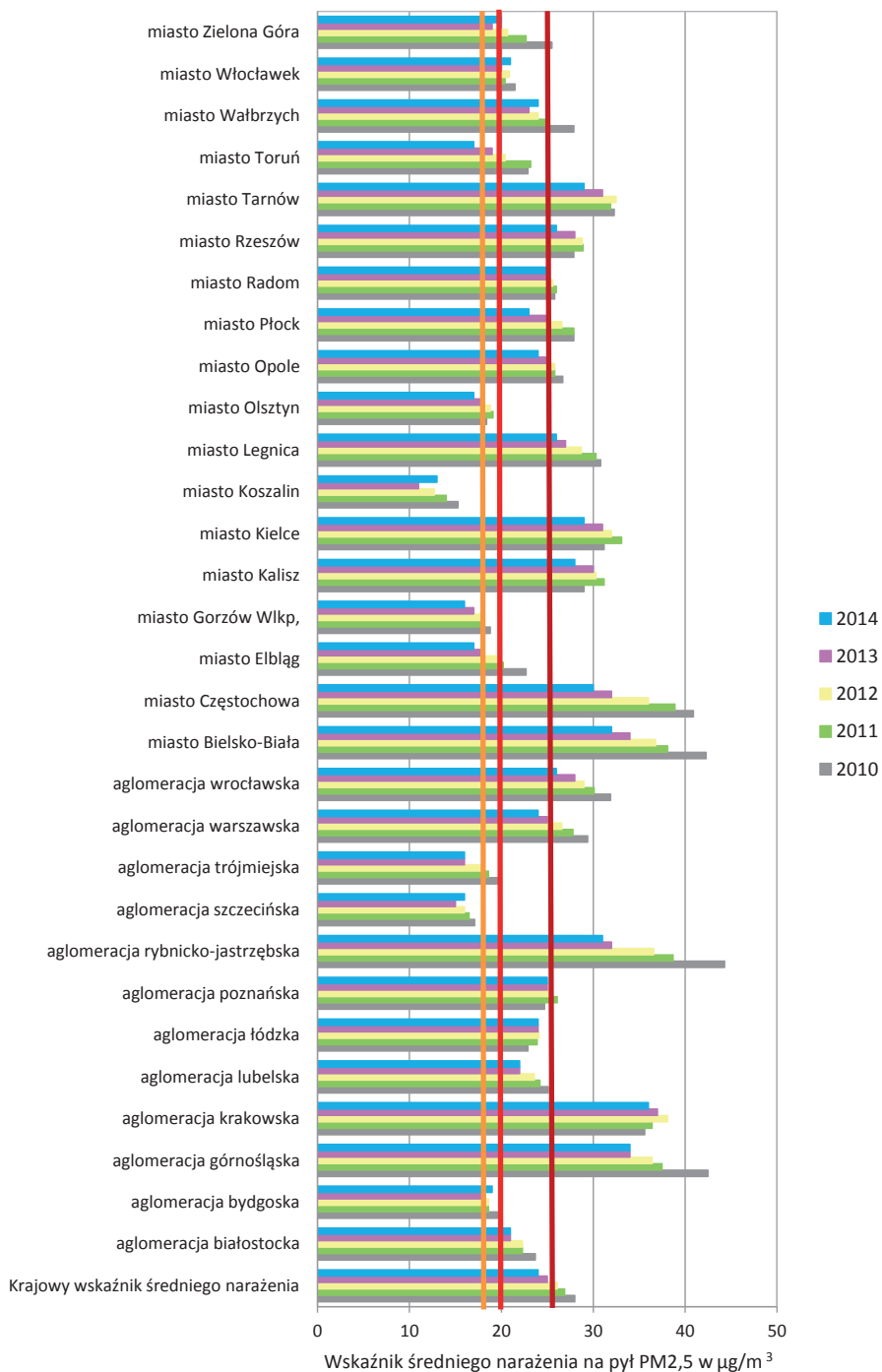
**Wskaźniki średniego narażenia dla poszczególnych aglomeracji i miast o liczbie mieszkańców większej niż 100 tysięcy (WŚN)** oblicza się analogicznie do WK; do obliczeń służą wyniki pomiarów pyłu PM<sub>2,5</sub> z tych samych stanowisk, jednak wskaźnik ten oblicza się wyłącznie w oparciu o wyniki pomiarów wykonanych na stanowisku/ stanowiskach pomiarowych znajdujących się w mieście/aglomeracji dla którego wskaźnik jest liczony.

Obliczone wskaźniki stanowią podstawę do oceny dotrzymania zarówno pułapu stężenia ekspozycji jak i krajowego celu redukcji narażenia (patrz rozdział 7.3). Za obliczanie wartości WŚN na pył PM<sub>2,5</sub> oraz ocenę dotrzymania krajowego celu redukcji narażenia i pułapu stężenia ekspozycji odpowiada Główny Inspektor Ochrony Środowiska.

W ostatnich pięciu latach, czyli od czasu rozpoczęcia pomiarów pyłu PM<sub>2,5</sub> na potrzeby obliczania WŚN najwyższe stężenia pyłu zawieszonego PM<sub>2,5</sub>, wystąpiły w roku 2010, a najniższe w roku 2014. Pośród stanowisk pomiarowych, z których dane zostały wykorzystane do obliczenia WŚN, w latach 2010-2013, najniższe roczne stężenia pyłu PM<sub>2,5</sub> odnotowywano w Koszalinie (2010 r. – 15,3  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , 2011 r. – 12,7  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , 2012 r. – 9,9  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  i w 2013 r. – 11,9  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ), w 2014 r. najniższe roczne stężenie odnotowano w Gorzowie Wlkp. (14,8  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ), najwyższe roczne stężenia pyłu PM<sub>2,5</sub> odnotowywano natomiast w aglomeracjach położonych w południowej Polsce (2010 r. – aglomeracja rybnicko-jastrzębska - 44,3  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , 2013 r. - aglomeracja górnośląska (stanowisko pomiarowe w Gliwicach) – 34,6  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ), 2011, 2012 i 2014 r. – aglomeracja krakowska – odpowiednio: 37,3  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , 41,3  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  i 35,9  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ). Różnica pomiędzy średnim rocznym stężeniem ze wszystkich stanowisk pomiarowych pyłu PM<sub>2,5</sub>, z których dane zostały wykorzystywane do obliczania WŚN dla roku 2010 oraz analogicznie policzonym stężeniem dla roku 2014 wyniosła 4,1  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , co z kolei przełożyło się na dużą różnicę wartości krajowych wskaźników średniego narażenia (4  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) (Rys. 11.1-16). Duża różnica wartości WK spowodowana była wyjątkowo niekorzystnymi warunkami meteorologicznymi (tj. częstymi inwersjami radiacyjnymi, ciszami wiatrowymi i niskimi temperaturami powietrza), które wystąpiły w chłodnej części 2010 r.



Rysunek 11.1-16. Krajowe wskaźniki średniego narażenia na pył PM<sub>2,5</sub> w latach 2010-2014 w odniesieniu do: (a) krajowego celu redukcji narażenia (linia pomarańczowa); (b) pułapu stężenia ekspozycji (linia czerwona). Opracowanie własne na podstawie danych PMŚ.



Rysunek 11.1-17. Wskaźniki średniego narażenia na pył PM<sub>2,5</sub> dla lat 2010-2014 w odniesieniu do: (a) krajowego celu redukcji narażenia (linia pomarańczowa); (b) pułapu stężenia ekspozycji (linia czerwona); (c) poziomu dopuszczalnego (linia bordowa). Opracowanie własne na podstawie danych PMŚ.

WK na pył PM<sub>2,5</sub> dla roku 2014 wyniósł 24 µg/m<sup>3</sup> i jego wartość była najniższa spośród krajowych wskaźników obliczonych dla analizowanego okresu, jednak na uwagę zasługuje fakt, iż mimo to wartość WK dla roku 2014 znacząco przekroczyła zarówno krajowy cel redukcji narażenia na pył PM<sub>2,5</sub> jak i pułap stężenia ekspozycji. W ocenie za 2014 r. jedynie 5 miast (Toruń, Koszalin, Gorzów Wlkp., Olsztyn i Elbląg) i 2 aglomeracje (aglomeracja szczecińska i aglomeracja trójmiejska) osiągnęły krajowy cel redukcji narażenia na pył PM<sub>2,5</sub>; Zielona Góra i aglomeracja bydgoska dotrzymały pułapu stężenia ekspozycji. W 2014 r. 11 miast i aglomeracji położonych w południowej i środkowej Polsce nie tylko nie osiągnęło ww. celów, ale dla stanowisk, z których dane wykorzystywane były do obliczania wskaźników średniego narażenia, nie dotrzymało nawet poziomu dopuszczalnego dla pyłu PM<sub>2,5</sub> (25 µg/m<sup>3</sup>) (Rys. 11.1-17) (GIOŚ, 2015b).

Z analizy zmian wartości WŚN w latach 2010-2014 wynika, że największe zmniejszenie wartości WŚN na pył PM<sub>2,5</sub> miało miejsce w aglomeracjach i miastach województwa śląskiego (od 8,5 µg/m<sup>3</sup> w aglomeracji górnośląskiej do 13,3 µg/m<sup>3</sup> w aglomeracji rybnicko-jastrzębskiej) i było to bezpośrednio związane z ekstremalnie wysokimi wartościami tych wskaźników dla roku 2010. Duży spadek wskaźnika średniego narażenia zaobserwowano również na obszarach miast o dużo niższych stężeniach zanieczyszczeń w powietrzu, gdzie potencjalnie trudniej uzyskać redukcje stężeń zanieczyszczeń (Zielona Góra – 5,5 µg/m<sup>3</sup>, Elbląg – 5,7 µg/m<sup>3</sup>, aglomeracja trójmiejska – 4 µg/m<sup>3</sup>, Gorzów Wlkp. – 2,8 µg/m<sup>3</sup> czy Toruń – 5,9 µg/m<sup>3</sup>). Duże redukcje zaobserwowano również w miastach Dolnego Śląska (aglomeracja wrocławska – 5,9 µg/m<sup>3</sup>, Wałbrzych – 3,9 µg/m<sup>3</sup>, Legnica – 4,3 µg/m<sup>3</sup>) oraz w aglomeracji warszawskiej (5,4 µg/m<sup>3</sup>). W tym samym okresie najmniejsze redukcje wartości WŚN na pył PM<sub>2,5</sub> miały miejsce w aglomeracjach: poznańskiej (0,3 µg/m<sup>3</sup>) i krakowskiej (0,4 µg/m<sup>3</sup>).

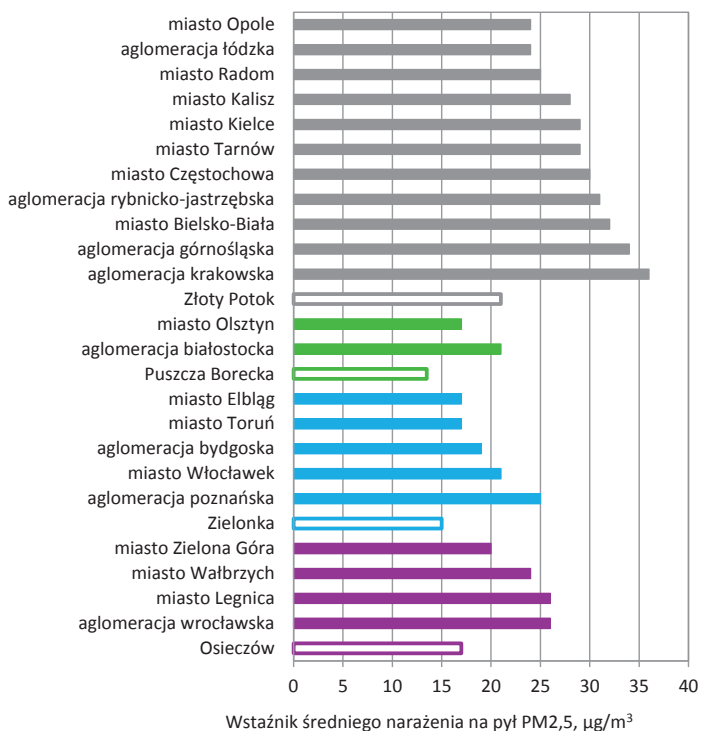
Pomimo spadku wartości wszystkich WŚN dla roku 2014 w porównaniu z rokiem 2010, na obszarach dużych miast i aglomeracji środkowej i południowej Polski wskaźniki te przekraczają pułap stężenia ekspozycji. Jedną z przyczyn przekroczeń tego kryterium w miastach są stosunkowo wysokie stężenia pyłu PM<sub>2,5</sub> na poziomie tła regionalnego, na obszarach pozamiejskich, oddalonych od źródeł emisji, co występuje zwłaszcza w tym rejonie Polski. Wskazuje na to porównanie WŚN na pył PM<sub>2,5</sub> obliczonych dla stanowisk pozamiejskich (tła regionalnego), w których prowadzone są pomiary pyłu PM<sub>2,5</sub>: Puszcza Borecka (województwo warmińsko-mazurskie); Zielonka (województwo kujawsko-pomorskie); Osieczów (województwo dolnośląskie); Złoty Potok (województwo śląskie) ze wskaźnikami dla dużych miast i aglomeracji położonych w odległości do 150 km od stacji tła regionalnego, z których dane wykorzystano do obliczeń. Z porównania tego wyłączono miasta, dla których wybrane stacje tła regionalnego nie były reprezentatywne np. znajdujących się nad morzem (Koszalin, aglomeracja trójmiejska).

Wartości WŚN dla obszarów pozamiejskich południowej i południowo-zachodniej Polski są zbliżone do krajowego celu redukcji narażenia (18 µg/m<sup>3</sup>) (stacja „Osieczów” – 17 µg/m<sup>3</sup>) lub nawet przekraczają tę wartość (stacja „Złoty Potok” – 21 µg/m<sup>3</sup>), dlatego też bez redukcji emisji zanieczyszczeń z dużych źródeł energetycznego spalania, mających bezpośredni wpływ na stężenia pyłu drobnego i jego prekursorów na obszarach pozamiejskich południowej Polski nie osiągnie się pułapu stężenia ekspozycji, a tym bardziej krajowego celu redukcji narażenia na pył PM<sub>2,5</sub>. Z porównania obliczonych WŚN wynika jednak, iż największy potencjał do redukcji stężenia pyłu PM<sub>2,5</sub> w powietrzu mają miasta i aglomeracje z województw: śląskiego, małopolskiego i dolnośląskiego (Rys. 11.1-18).

W Polsce północnej stężenia pyłu PM<sub>2,5</sub> na stacjach tła regionalnego są znacznie niższe i dla 2014 r. wynoszą one odpowiednio: Puszcza Borecka – 13,9 µg/m<sup>3</sup>, Zielonka – 14,6 µg/m<sup>3</sup>. Relatywnie niskie stężenia pyłu PM<sub>2,5</sub> na obszarach pozamiejskich północnej Polski ułatwiają dotrzymanie pułapu stężenia ekspozycji w miastach i aglomeracjach tam położonych. W roku 2014 na obszarach prawie wszystkich dużych miast i aglomeracji północnej części Polski dotrzymany został pułap stężenia ekspozycji, wyjątkiem była aglomeracja białostocka, dla której wskaźnik nieznacznie przekroczył wartość pułapu (21 µg/m<sup>3</sup>).

Wyniki badań składu pyłu PM<sub>2,5</sub> (patrz rozdział 11.4.3.) wskazują na duży wpływ prekursorów pyłu tworzących wtórne aerozole na stężenie pyłu drobnego, jak również potwierdzają istotny wpływ emisji pierwotnych pochodzących ze spalania paliw na stężenie tego zanieczyszczenia w Polsce. Jednocześnie należy podkreślić, iż WŚN na pył PM<sub>2,5</sub> ze względu na to, że są liczone jako średnie wieloletnie (trzyletnie), są parametrami statystycznymi mniej wrażliwymi na krótkotrwałe bardzo wysokie lub bardzo niskie stężenia zanieczyszczeń pyłowych, a tym samym lepiej nadają się do oceny efektywności działań na rzecz poprawy jakości powietrza niż średnie roczne czy średnie dobowe stężenia pyłu.





Rysunek 11.1-18. Porównanie wskaźników średniego narażenia dla wybranych dużych miast i aglomeracji ze wskaźnikami średniego narażenia obliczonymi dla wybranych obszarów pozamiejskich spełniających kryteria tła regionalnego wykonane dla roku 2014. Opracowanie własne na podstawie danych PMŚ.

### 11.1.6. WYNIKI MODELOWANIA

mgr Małgorzata Paciorek, mgr inż. Wojciech Trapp

Modelowanie stężeń zanieczyszczeń pyłowych w powietrzu atmosferycznym w skali województwa, wspomagające system oceny jakości powietrza jest wykonywane począwszy od 2005 r. Do obliczeń tych od początku wykorzystywano model CALMET/CALPUFF; od 2011 r. dla niektórych zastosowań (np. analizy stężeń wtórnych aerozoli nieorganicznych) wspomagając się modelem fotochemicznym CAMx. Do roku 2016 na potrzeby rocznej oceny jakości powietrza modelowanie pyłu zawieszonego przeprowadzane było w województwach: mazowieckim, zachodniopomorskim, łódzkim, dolnośląskim, pomorskim i podkarpackim. Od 2016 roku modelowaniem objęte będą wszystkie województwa.

Na wszystkich etapach procesu modelowania (przygotowanie danych emisyjnych, pól meteorologicznych, modelowanie, analiza rezultatów modelowania, ocena jakości modelowania) wykorzystywany jest system informacji geograficznej (GIS).

W niniejszym rozdziale przedstawiono wyniki modelowania przestrzennych rozkładów pyłu zawieszonego PM10 i PM2,5 wykonanych dla trzech, różnego typu, zastosowań:

- obliczenia wspomagające w ramach corocznej oceny jakości powietrza w województwie mazowieckim w roku 2014, na zlecenie WIOŚ w Warszawie, wykonane w 2015 r. (WIOŚ Warszawa, 2015);
- obliczenia diagnostyczne w ramach pracy „Aktualizacja prognoz pyłu PM10 i PM2,5 dla lat 2015, 2020 na podstawie modelowania z wykorzystaniem nowych wskaźników emisyjnych”, wykonane na zlecenie GIOŚ w 2012 r. (GIOŚ, 2012);
- obliczenia transgranicznego oddziaływania wysokich źródeł z terenu Polski w zakresie pyłu PM10 i PM2,5, z uwzględnieniem zawartości wtórnych aerozoli nieorganicznych w pyłe, wykonane w ramach pracy na zlecenie Ministerstwa Środowiska w 2013 r. (MŚ, 2013).

Przedstawione przykłady zastosowań modelowania w analizie zanieczyszczenia powietrza w Polsce przez pyły zawieszane, ilustrują możliwości jakie daje modelowanie rozprzestrzeniania się zanieczyszczeń dla różnych skal przestrzennych i czasowych.

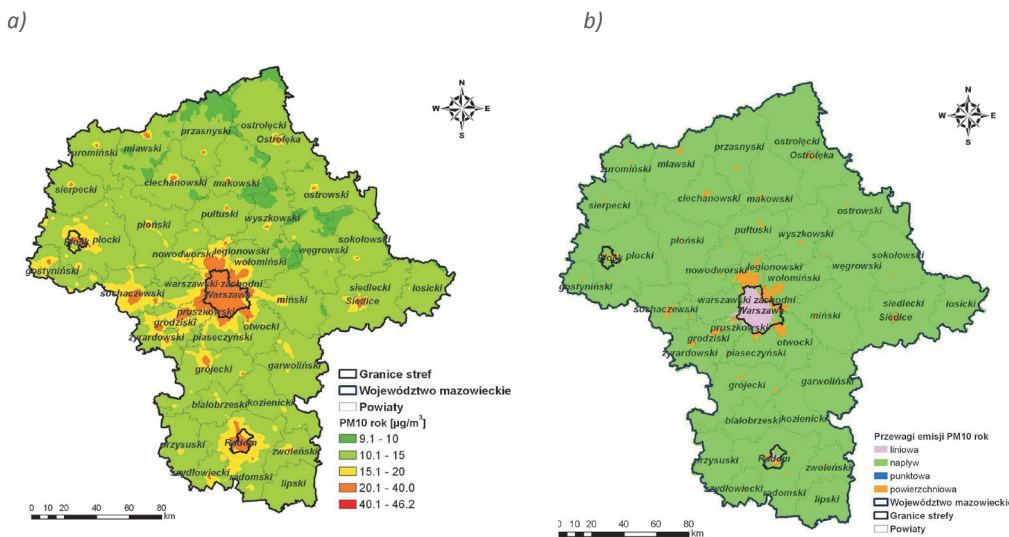
**Obliczenia wspomagające w ramach corocznej oceny jakości powietrza w województwie mazowieckim w roku 2014 (WIOŚ Warszawa, 2015).**

Obliczenia stężeń zanieczyszczeń pyłowych w województwie mazowieckim w roku 2014 wykonano modelem CALPUFF/CALMET.

Przyjęto schemat obliczeń: WRF → CALMET → CALPUFF bazujący na koncepcji zagnieżdżania modeli. Model WRF jest mezoskalowym numerycznym modelem meteorologicznym, modelem dynamicznym z asymilacją danych – zaprojektowanym do symulacji i prognozowania cyrkulacji atmosferycznej. Jako dane wejściowe wykorzystuje się informację pochodzącą z ogólnodostępnego amerykańskiego projektu NCEP/NCAR Reanalysis, który uwzględnia wszelkie dane pomiarowe z sieci pomiarów naziemnych, aerologicznych i opadowych oraz dane z sondaży i obserwacji satelitarnych. Informacja emisyjna dla modelu CALPUFF uwzględnia wszystkie rodzaje emisji – punktową, powierzchniową, liniową, z rolnictwa i naturalną (biogenną) ze zmiennością określoną przez model emisji, z uwzględnieniem zmienności przestrzennej, czasowej i zależności od warunków meteorologicznych.

Warunki brzegowe dla stężeń gazów i pyłów, w tym wtórnych aerozoli nieorganicznych, uzyskano z obliczeń modelem fotochemicznym CAMx wykonanych dla obszaru Polski z otoczeniem 250 km. Domena obliczeniowa zastosowana dla modelu CALPUFF objęła natomiast obszar województwa mazowieckiego z otoczeniem do 30 km.

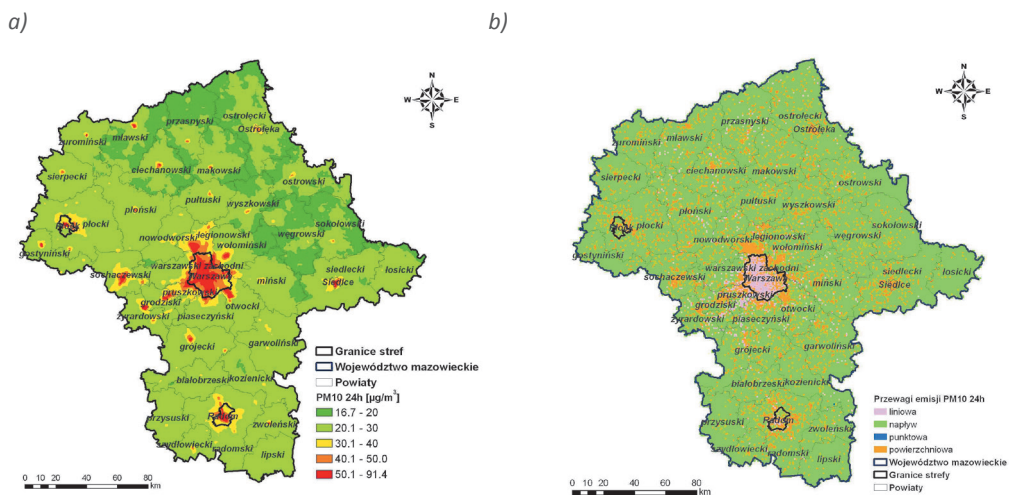
Na rysunku 11.1-19 pokazano rozkłady stężeń pyłów zawieszonych PM10 i PM2,5 oraz dominujący wpływ emisji każdego rodzaju w całym badanym obszarze.



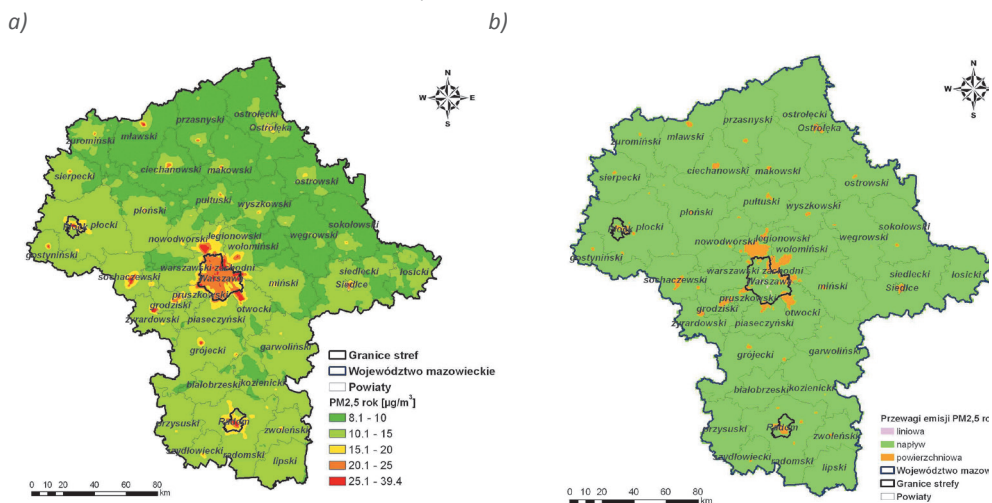
Rysunek 11.1-19. Rozkłady Sa (PM10) [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ] (rysunek a) oraz przewagi poszczególnych typów emisji (rysunek b) w przestrzennych rozkładach Sa (PM10) w województwie mazowieckim w 2014 r. Źródło: WIOŚ Warszawa, 2015.

Sa (PM10) w przeważającej części województwa mazowieckiego wyniosły od 9,1 do 20  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ . Natomiast wyższe stężenia, przekraczające Da (PM10) wystąpiły jedynie w pojedynczych receptorach w aglomeracji warszawskiej.

S90,4(PM10), na przeważającej części obszaru województwa mazowieckiego wyniosły od ok. 17 do 50  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ . Natomiast maksymalne stężenia, przekraczające D24(PM10), wystąpiły w niektórych miastach powiatowych oraz w aglomeracji warszawskiej. W miastach powiatowych, w których wystąpiły przekroczenia D24(PM10), dominujący wpływ miała emisja powierzchniowa, a jedynie w Warszawie emisja komunikacyjna. Na pozostałych obszarach województwa mazowieckiego przeważający udział miała emisja spoza obszaru województwa mazowieckiego, w skład której wchodzi: emisja z pasa 30 km wokół województwa, emisja z wysokich emitorów znajdujących się poza pasem 30 km wokół strefy a granicami domeny obliczeniowej oraz stężenia związane z warunkami brzegowymi.



Rysunek 11.1-20. Rozkłady S90,4 (PM10) [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ] (rysunek a) oraz przewagi poszczególnych typów emisji (rysunek b) w przestrzennych rozkładach S90,4 (PM10) w województwie mazowieckim w 2014 r. Źródło: WIOŚ Warszawa, 2015.



Rysunek 11.1-21. Rozkłady Sa(PM2,5) [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ] (rysunek a) oraz przewagi poszczególnych typów emisji (rysunek b) w przestrzennych rozkładach Sa(PM2,5) w województwie mazowieckim w 2014 r. Źródło: WIOŚ Warszawa, 2015.

Sa(PM<sub>2,5</sub>) na przeważającej części województwa wyniosły do 15 µg/m<sup>3</sup>. Natomiast wyższe stężenia, przekraczające Da(PM<sub>2,5</sub>) wystąpiły w miastach wokół aglomeracji warszawskiej, w Radomiu oraz w niektórych miastach powiatowych.

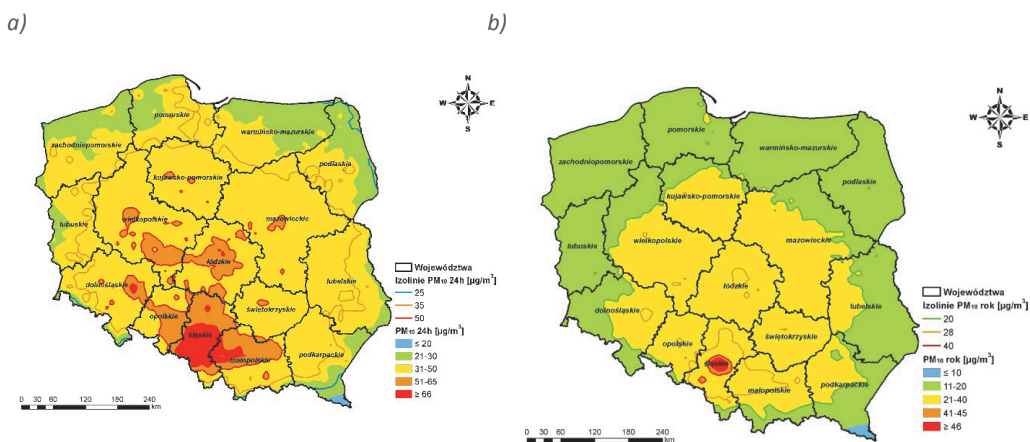
**Obliczenia diagnostyczne w ramach pracy „Aktualizacja prognoz pyłu PM<sub>10</sub> i PM<sub>2,5</sub> dla lat 2015, 2020 na podstawie modelowania z wykorzystaniem nowych wskaźników emisyjnych” (GIOŚ, 2012).**

Do modelowania zanieczyszczeń pyłowych i gazowych w skali kraju zastosowano fotochemiczny model trzeciej generacji, w pełni trójwymiarowy Eulerowski model transportu i chemii atmosfery – CAMx. Model był szeroko stosowany w różnych skalach (od miast poprzez aglomeracje do regionów) w Europie i na świecie (Trapp i in., 2010), (Lonati i Pirovano, 2010).

CAMx symuluje emisję, dyspersję, reakcje chemiczne i usuwanie zanieczyszczeń w troposferze w systemie zagnieżdżonych trójwymiarowych siatek.

Istotną rolę w jakości obliczeń odgrywają dobrze przygotowane pliki meteorologiczne, dlatego do obliczeń wykorzystane zostały pola parametrów przygotowane z użyciem modelu meteorologicznego WRF, tak jak w poprzednim przykładzie.

Poniżej przedstawiono wyniki obliczeń stężeń pyłów zawieszonych PM<sub>10</sub> i PM<sub>2,5</sub> w Polsce w 2010 r.



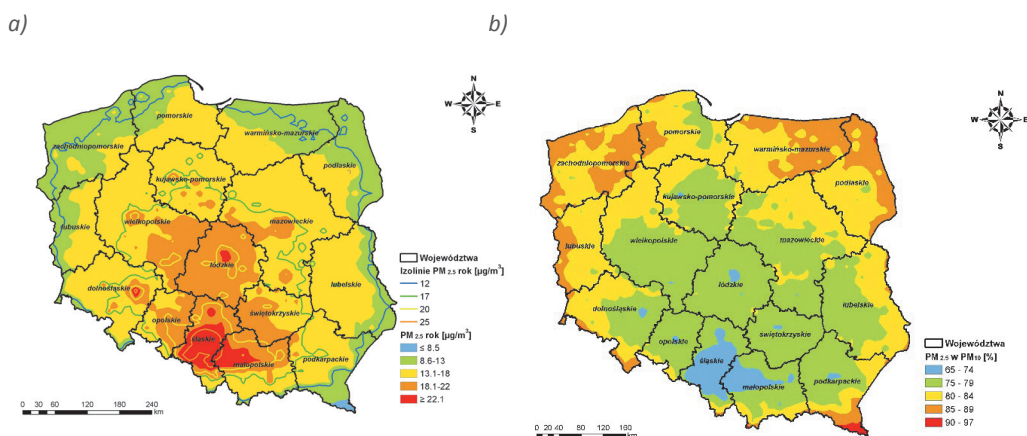
Rysunek 11.1-22. Rozkład stężeń S90,4( PM<sub>10</sub>) [µg/m<sup>3</sup>] (rysunek a) oraz Sa(PM<sub>10</sub>) (rysunek b) w Polsce w 2010 r. Źródło: GIOŚ, 2012.

Przekroczenia S90,4(PM<sub>10</sub>) w 2010 r. występują w kilku zwartych obszarach. Pierwszy obszar obejmuje całe województwo śląskie, znaczne części województwa małopolskiego i opolskiego oraz sięga jeszcze fragmentami do województw dolnośląskiego i łódzkiego. Drugi co do wielkości obszar ciągły umiejscowiony jest wokół aglomeracji łódzkiej i sięga do województwa wielkopolskiego (Kalisz, Ostrów Wlkp., Jarocin). Pozostałe obszary skoncentrowane są w województwach: poznańskim (największy wokół Poznania), kujawsko-pomorskim (Bydgoszcz, Toruń), mazowieckim (Warszawa, Żyrardów, Radom), łódzkim (Skierniewice), świętokrzyskim (Kielce), małopolskim (Nowy Sącz) oraz dolnośląskim (Legnica, Świdnica, Wałbrzych). Zgodnie z oczekiwaniami obszary przekroczeń Da(PM<sub>10</sub>) są znacznie mniejsze od obszarów przekroczeń występujących dla S90,4(PM<sub>10</sub>). Obszary te występują jedynie na terenie województwa śląskiego (aglomeracja górnośląska oraz Wodzisław Śląski i Rybnik).

Rysunek 11.1-23 przedstawia rozkład stężeń Sa(PM<sub>2,5</sub>) w 2010 r. Z analizy wynika, iż najwyższe stężenia pyłu PM<sub>2,5</sub> występują w aglomeracji łódzkiej, Częstochowie, Wrocławiu, a największy obszar przekroczeń

poziomu dopuszczalnego obejmuje w sposób ciągły aglomerację górnośląską, Wodzisław Śląski, Bielsko-Białą sięgając województwa małopolskiego poprzez Wadowice, Oświęcim aż do okolic Krakowa.

W miastach i aglomeracjach, gdzie występują najwyższe stężenia pyłu zawieszonego PM10, udział PM2,5 w PM10 jest stosunkowo najmniejszy. W tych obszarach mamy do czynienia z największą gęstością emisji, ponadto identyfikuje się tam duży udział paliw stałych wykorzystywanych w gospodarce komunalnej, a co za tym idzie związaną z tym emisję, w której istotny udział mają większe frakcje pyłu. Równocześnie na obszarach wiejskich i w znacznej odległości od źródeł należy oczekiwać największych wartości udziału PM2,5 w PM10, ponieważ w tych rejonach obserwuje się większy udział cząstek wtórnych w pyłe zawieszonym PM10.



Rysunek 11.1-23. Rozkład stężeń  $S_a(\text{PM}_{2,5})$  [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ] w Polsce w 2010 r. (rysunek a) oraz udziały pyłu PM2,5 w PM10 w Polsce w 2010 r. (rysunek b). Źródło: GIOŚ, 2012.

### Obliczenia transgranicznego oddziaływania wysokich źródeł z terenu Polski w zakresie pyłu PM10 i PM2,5, z uwzględnieniem zawartości wtórnych aerozoli nieorganicznych w pyłe (MŚ, 2013).

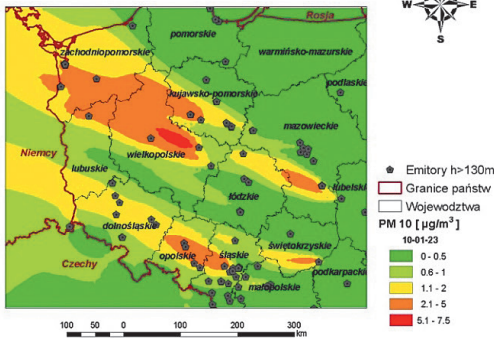
W opracowaniu analizowano oddziaływanie dużych źródeł przemysłowych z terenu Polski na przygraniczny pas o szerokości 100 km wzdłuż granicy polsko-niemieckiej. Obliczenia wykonano dla emitorów o wysokości kominą powyżej 130 m. Do modelowania zanieczyszczeń pyłowych zastosowano fotochemiczny model CAMx, a dane meteorologiczne – jak w poprzednich przykładach – pochodziły z modelu WRF.

Oprócz wartości średnich rocznych oraz średnich dobowych z całego badanego okresu analizowano wpływ dużych źródeł w trakcie trwania epizodów wysokich stężeń na obszarze Berlina.

Analizę wpływu polskich źródeł na wysokości stężeń pyłu zawieszonego w Berlinie w trakcie jednego z takich epizodów, który wystąpił w styczniu 2010 roku zobrazowano na rysunku 11.1-24. W dniu 23 stycznia 2010 r. stężenia pyłu zawieszonego PM10 pochodzącego z wysokich emitorów z terenu Polski na całym analizowanym obszarze nie przekroczyły  $7,4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . Przy czym maksymalne stężenia poza granicami Polski wyniosły  $2,2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . Największy udział w pyłe zawieszonym PM10 miały aerozole siarczanowe, których maksymalne stężenia dochodziły do  $3,2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . Stężenie pyłu pierwotnego PM2,5 nie przekraczało  $1,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ .

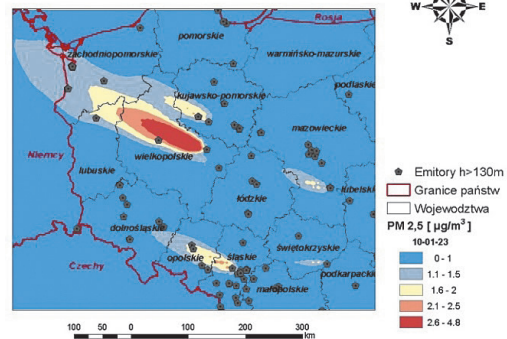
## PM10

Stężenia pyłów w trakcie trwania epizodu wysokich stężeń od 21 do 27 stycznia 2010 r.



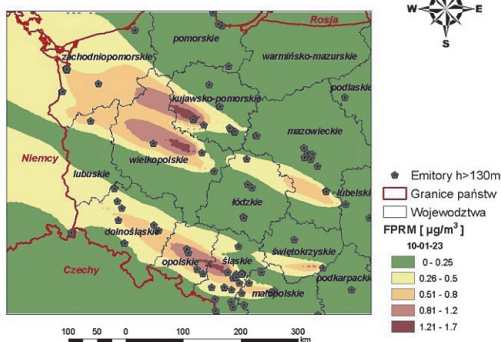
## PM2,5

Stężenia pyłów w trakcie trwania epizodu wysokich stężeń od 21 do 27 stycznia 2010 r.



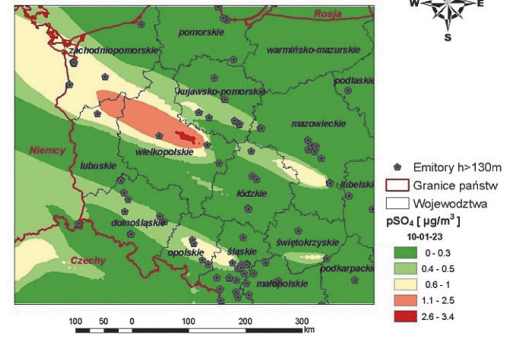
## Pył pierwotny PM2,5 (FPRM)

Stężenia pyłów w trakcie trwania epizodu wysokich stężeń od 21 do 27 stycznia 2010 r.



## Cząstki siarczanów (pSO<sub>4</sub>)

Stężenia pyłów w trakcie trwania epizodu wysokich stężeń od 21 do 27 stycznia 2010 r.



Rysunek 11.1-24. Stężenia pyłów drobnych (PM10 i PM2,5) oraz pyłu pierwotnego PM2,5 i siarczanów, pochodzące z dużych źródeł przemysłowych z terenu Polski, w dniu 23 stycznia 2010 r., w trakcie trwania epizodu wysokich stężeń w Berlinie. Wyniki modelu CAMx. Źródło: MŚ, 2013.

## 11.2 WYNIKI MONITORINGU OPTYCZNEGO

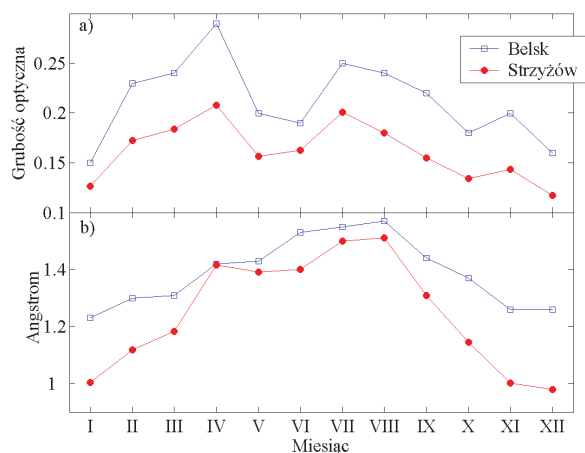
dr hab. Krzysztof Markowicz, profesor Uniwersytetu Warszawskiego

Monitoring podstawowej wielkości optycznej, jaką jest **grubość optyczna aerozolu** (patrz rozdział 6.2) prowadzony jest w Polsce w czterech stacjach pomiarowych (Sopot, Warszawa, Belsk i Strzyżów). Długookresowe wyniki pomiarów fotometrem słonecznym dostępne są dopiero od 2002 r. ze stacji w Belsku. Zmiany grubości optycznej, jakie miały miejsce we wcześniejszym okresie mogą być jedynie szacowane na podstawie standardowych pomiarów aktynometrycznych. Zaliczyć do nich można pomiary szerokopasmowego natężenia promieniowania bezpośredniego prowadzone przez Instytut Meteorologii i Gospodarki Wodnej. Opracowane wg metodologii zaproponowanej przez Markowicza i Uszkę-Kowalkowską (2015) dane pomiarowe ze stacji pomiarowej na Kasprowym Wierchu z okresu 1964-2013 wykazują znaczne zmiany wieloletnie. Średnia grubość optyczna aerozolu w tym okresie dla długości fali 580 nm wynosiła  $0,11 \pm 0,02$  (wielkość bezwymiarowa). Grubość optyczna aerozolu

w całym okresie wykazuje istotny statystycznie trend malejący na poziomie  $-13\pm 4\%$  na dekadę. W przypadku, gdy weźmie się pod uwagę jedynie lata, w których aktywność wulkaniczna była niewielka wówczas trend jest nieco większy i wynosi  $-17\pm 6\%$  na dekadę. Wysokie roczne wahania grubości optycznej związane są ze wzmożoną aktywnością wulkaniczną. Istotnie wyższe wartości w latach 1983-84 i po 1991 pokrywają się z wybuchami wulkanów El Chichón i Pinatubo. W szczególności po roku 1994 widoczna jest redukcja tła grubości optycznej związana z zanikiem aerozolu stratosferycznego (Markowicz i Uscka-Kowalkowska, 2015). Jeśli podzielić okres 1964-2003 na dwa, to w pierwszym widoczny jest wzrost grubości optycznej  $0,01\pm 0,005$  na dekadę ( $0,04\pm 0,02$  dla lat bez aktywności wulkanicznej). Dodatkowo trendy w tym okresie pokrywają się ze zjawiskiem globalnego zaciemnienia obserwowanego w wielu rejonach świata w drugiej połowie XX w. W drugim okresie natomiast widoczna jest znaczna redukcja grubości optycznej, na poziomie  $-0,04\pm 0,01$  na dekadę (dla lat bez aktywności wulkanicznej  $-0,02\pm 0,01$ ), co jest związane ze zjawiskiem globalnego rozjaśnienia. Zmiany długookresowe obserwowane na Kasprowym Wierchu są podobne do zmian raportowanych w innych stacjach europejskich. Statystycznie istotne ujemne trendy grubości optycznej aerozolu w okresie 1986-2005 widoczne są w danych pochodzących ze stacji niemieckich (Lindenberg, Zingst) i wynoszą ok. 60% (Ruckstuhl i in., 2008). W okresie 1995-2005 zanotowano trendy ujemne: pomiędzy 20 a 30% dla stacji nizinnych (Lindenberg, Zingst, Payerne) oraz 10-15% dla stacji wysokogórskich (Davos, Jungfraujoch). Znacznie większe ujemne trendy obserwowane dla stacji nizinnych niż górskich sugerują, że istotne znaczenie w tym przypadku mają efekty antropogeniczne. W przypadku aerozolu pochodzenia wulkanicznego zmiany te powinny być niezależne od wysokości stacji, gdyż aerozol wulkaniczny, który powoduje znaczne zmiany transmisji promieniowania w atmosferze, występuje jedynie w górnej troposferze lub dolnej stratosferze.

Na podstawie danych pomiarowych stwierdzono, że wzrost promieniowania słonecznego w Europie jest w głównej mierze związany z bezpośrednim efektem aerozolowym, a efekt pośredni ma mniejsze znaczenie (patrz rozdział 6.2). Pomimo znacznej redukcji emisji  $\text{SO}_2$  w Europie (ok. 60% w latach 1986-2005) efekt pośredni jest niewielki, co prawdopodobnie jest związane ze zmianą cyrkulacji w dużej skali, która spowodowała wzrost zachmurzenia. Oszacowana wartość wymuszania radiacyjnego dla obu efektów aerozolowych wynosi dla Europy ok.  $+1\text{W}/\text{m}^2$  (1981-2005), co miało prawdopodobnie duży wpływ na szybki wzrost temperatury w tym okresie. Wymuszanie bezpośrednio wynosi  $+0,84\text{W}/\text{m}^2$ , zaś pośrednie jedynie  $+0,16\text{W}/\text{m}^2$ .

W ostatnich latach w dalszym ciągu obserwuje się w Polsce redukcję grubości optycznej aerozolu. Pomiarzy w Belsku w latach 2002-2012 prowadzone w ramach sieci AERONET wykazują ujemny trend na poziomie  $-0,05$  (24%) na dekadę dla długości fali 500 nm. Bardzo duże znaczenie w tym przypadku miał rok 2002, kiedy wystąpiły intensywne pożary biomasy na Ukrainie. W tym roku średnia roczna anomalia grubości optycznej wynosiła 0,06, przy czym wartość średnia wieloletnia dla Belska wynosi 0,22. Jeśli pominąć rok 2002 wówczas trend grubości optycznej jest znacznie mniejszy i wynosi jedynie  $-0,03$  na dekadę.



Rysunek 11.2-1. Przebieg roczny średnich miesięcznych wartości grubości optycznej uzyskany na podstawie obserwacji wykonanych w latach 2006-2014 (a) dla długości fali 500 nm oraz wykładnika Angströma (b) w Belsku (niebieskie kwadraty) oraz Strzyżowie (czerwone kółka). Opracowanie własne.

Grubość optyczna aerozolu wykazuje znaczne zmiany w krótszej skali czasowej. Przebieg roczny grubości optycznej aerozolu w Belsku oraz w Strzyżowie został przedstawiony na rysunku 9.2-1a. Obie stacje charakteryzują się bardzo zbliżonym przebiegiem rocznym, przy czym mniejsze wartości występują na Podkarpaciu. Jest to związane z wysokością nad poziom morza, która w przypadku stacji w Strzyżowie wynosi 440 m oraz charakterystyki rejonu, w którym brak dużych źródeł zanieczyszczeń antropogenicznych. Maksimum grubości optycznej w obu stacjach występuje w okresie wiosennym i późnoletnim, zaś minimum w okresie zimowym. Podobny przebieg został odnotowany w stacji wysokogórskiej na Kasprowym Wierchu. Wartości w okresie zimowym są w tym przypadku ok. 3 razy mniejsze niż wiosną i latem (Markowicz i Uscka-Kowalkowska, 2015). Maksimum wiosenne jest związane z transportem z dalekiego zasięgu pyłu mineralnego z rejonów Sahary oraz pyłu emitowanego podczas pożarów na Ukrainie, Białorusi, a także w Polsce (głównie wypalanie traw) (Jarosławski i Pietruczuk, 2010). Maksimum transportu pyłu mineralnego wiosną zostało zauważone przez Maciszewską i in. (2010) na podstawie wieloletniej reanalizy symulacji numerycznych wykonanych globalnym modelem transportu NAAPS (ang. *Navy Aerosol Analysis and Prediction System*). W przypadku pożarów maksimum wiosenne jest zgodne z danymi pochodzącymi z detektora satelitarnego MODIS oraz z wynikami symulacji modelem NAAPS. Drugie maksimum w okresie letnim pokrywa się z maksimum aktywności pożarowej w Europie Wschodniej (Jarosławski i Pietruczuk, 2010), ale w tym przypadku są to głównie pożary torfowisk na Ukrainie wywołane brakiem opadów i wysoką temperaturą. Tak więc za wyższe wartości grubości optycznej w okresie ciepłym odpowiadają w głównej mierze emisje naturalne. Emisje antropogeniczne są w tym okresie niższe niż w chłodnej porze roku, jednak jak pokazują wyniki symulacji numerycznych z modelu NAAPS czy średnie z wielu modeli w ramach projektu MACC (ang. *Monitoring Atmospheric Composition & Climate*) również latem przyczyną antropogeniczną do grubości optycznej jest większy niż zimą. Przyczyną tego stanu rzeczy są zmiany warunków meteorologicznych, takich jak wysokość warstwy granicznej czy mezoskalowa cyrkulacja atmosferyczna (patrz rozdział 4). W zimie wysokość warstwy granicznej jest ponad 2 razy niższa niż latem (Stachlewska i in., 2012). Silna konwekcja w okresie letnim powoduje podnoszenie warstwy granicznej atmosfery do wysokości średnio ponad 2 km. Jesienią oraz zimą procesy konwekcyjne są znacznie słabsze co skutkuje obniżeniem się warstwy granicznej średnio poniżej 1 km. Wyniki pomiarów lidarowych prowadzonych w ramach sieci EARLINET (Amiridis i in., 2005) wskazują, że wkład aerozolu znajdującego się w warstwie granicznej do całkowitej grubości optycznej wynosi średnio ok. 70%. Wielkość ta jednak ulega zmianie w zakresie od 50-95% w zależności od adwekcji aerozolu w środkowej i górnej troposferze związanej z transportem długozasięgowym. W efekcie wysoki poziom warstwy granicznej atmosfery w cieplej porze roku powoduje, że może ona zmagazynować więcej aerozolu niż w okresie jesienno-zimowym (Zawadzka i in., 2013). Dodatkowo, w okresie wiosenno-letnim częściej występują antycyklonalne układy ciśnienia, które powodują wielkoskalowe osiadanie w środkowej i dolnej troposferze, zaś niska prędkość wiatru sprzyja kumulacji zanieczyszczeń.

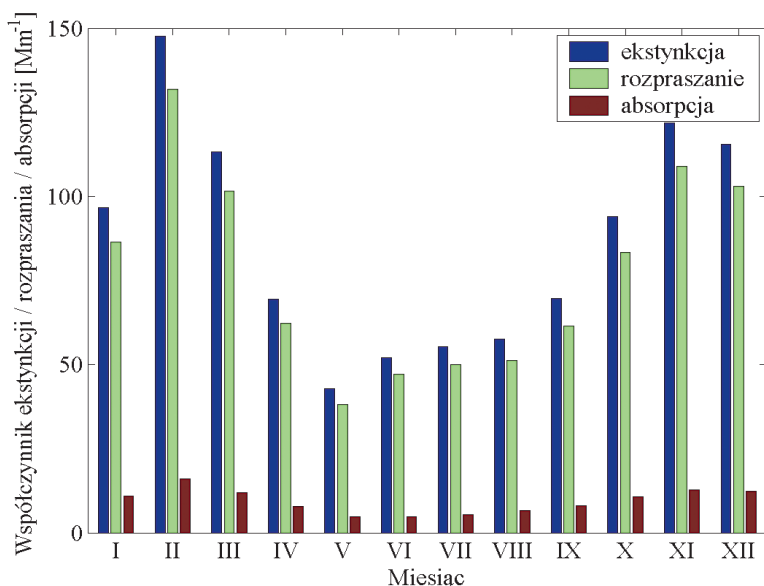
Zgodnie z wynikami uzyskanymi z modelu NAAPS, w rejonie Polski największy wkład do grubości optycznej mają siarczany (ok. 0,12), w dalszej kolejności aerozol morski i pył pustylny (ok. 0,03) oraz aerozole rozpuszczalne w wodzie (0,01) i sadza (poniżej 0,001) (Maciszewska i in., 2010). Bardzo niska wartość grubości optycznej sadzy może sugerować niewielki wpływ na transfer promieniowania słonecznego w atmosferze. Jednak sadza ma bardzo wysoki współczynnik absorpcji, przez co nawet niewielkie jej ilości wpływają znacząco na własności optyczne mieszaniny aerozolu i wartość wymuszania radiacyjnego.

Przebieg roczny wykładnika Ångströma wykazuje podobne zmiany jak grubość optyczna (Rys. 11.2-1b). Niższe wartości w okresie zimowym wskazują na większe cząstki w porównaniu do okresu letniego. Znaczna zmiana wielkości aerozolu pomiędzy okresem letnim i zimowym wynika z efektu higroskopijnego oraz różnic w składzie chemicznym zanieczyszczeń. W chłodnej porze roku, ze względu na wysoką wilgotność względną powietrza, aerozol higroskopijny jest bardziej uwodniony. Tym samym widmo rozmiaru cząstek przesuwają się w stronę większych rozmiarów. W okresie letnim aerozol nie rośnie tak znacznie jak zimą, co skutkuje wyższym wykładnikiem Ångströma.

Pomiary profili pionowych własności optycznych aerozolu wykonane przy użyciu lidarów, ceilometrów oraz dronów pokazują, że w okresie jesienno-zimowym współczynnik ekstynkcji wykazuje bardzo silne mak-



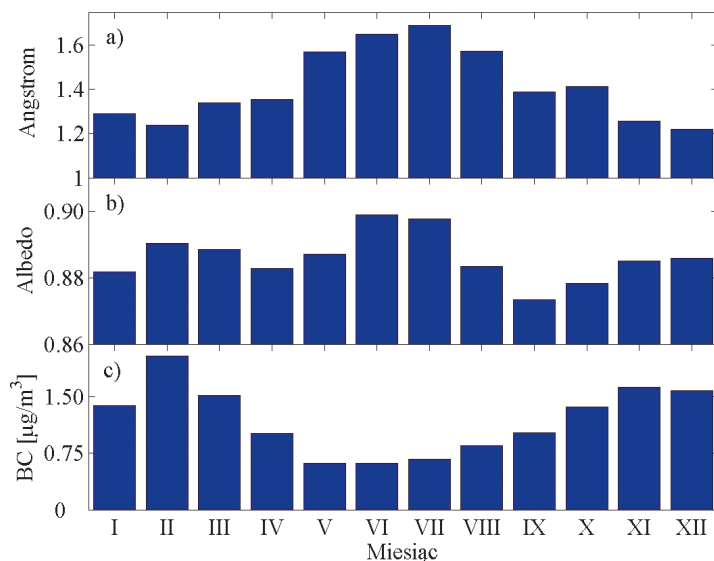
simum blisko powierzchni ziemi oraz szybki spadek z wysokością. Latem natomiast wielkości są mniejsze przy powierzchni ziemi i większe w wyższych warstwach troposfery. Silna akumulacja aerozolu w dolnej warstwie granicznej podczas chłodnej pory roku jest szczególnie widoczna w rejonach dużych miast oraz w kotlinach górskich. Warunki takie występują podczas antycyklonalnych sytuacji meteorologicznych z bardzo niskimi prędkościami wiatru geostroficznego oraz przy przyziemnych inwersjach radiacyjnych temperatury powietrza. W rejonach górskich dodatkowym mechanizmem jest wiatr katabatyczny wywołany grawitacyjnym spływem chłodnego powietrza wzdłuż stoków, który sprzyja akumulacji zanieczyszczeń emitowanych w warunkach lokalnych. Pomiary profili pionowych współczynnika absorpcji i koncentracji węgla cząsteczkowego w rejonie kotliny Strzyżowa ukazują bardzo silne zmiany w warstwie 100 metrów nad kotliną. Maksymalne wartości współczynnika absorpcji i koncentracji węgla cząsteczkowego jakie zaobserwowano przekraczały odpowiednio  $40 \text{ Mm}^{-1}$  i  $40 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (Markowicz i in., 2014). Wartości te są ok. 30 razy wyższe niż średnie roczne i bardzo wysokie nawet z punktu widzenia aglomeracji miejskich. Silna akumulacja aerozolu absorbującego prowadzi do znacznego pochłaniania promieniowania słonecznego, które może sięgać lokalnie wartości  $60 \text{ K}/\text{dobę}$ . Powoduje to stabilizację dolnej warstwy granicznej i utrzymywanie się silnej inwersji radiacyjnej, która może być zlikwidowana tylko w skutek wystąpienia znacznych gradientów ciśnienia powodujących przepływ powietrza i dynamiczne mieszanie powietrza.



Rysunek 11.2-2. Przebieg średnich miesięcznych wartości współczynnika rozpraszania, absorpcji i ekstynkcyj na podstawie pomiarów wykonanych w latach 2011-2015 w Strzyżowie. Opracowanie własne.

Zupełnie inny przebieg roczny wykazują wielkości optyczne aerozolu w warstwie powietrza przylegającej bezpośrednio do powierzchni ziemi. W tym przypadku maksymalne wartości występują jesienią i zimą, a najniższe wiosną. Rysunek 11.2-2 przedstawia roczny cykl współczynnika ekstynkcyj, rozpraszania oraz absorpcji aerozolu dla długości fali 535 nm w Strzyżowie na Podkarpaciu. Obserwowane maksima zimowe są ok. 2-3 razy większe niż wartości notowane w półroczu ciepłym. Wartości współczynnika rozpraszania światła zmieniają się od ok.  $38 \text{ Mm}^{-1}$  w maju do wartości  $132 \text{ Mm}^{-1}$  w lutym, podczas gdy współczynnik absorpcji przyjmuje wartości od  $4,9 \text{ Mm}^{-1}$  do  $16,1 \text{ Mm}^{-1}$ . Znacznie mniejsze wartości współczynnika absorpcji w stosunku do współczynnika rozpraszania są typowe dla cząstek aerozolu. Stosunek współczynnika rozpraszania do sumy współczynnika rozpraszania i absorpcji jest wyrażany przez albedo pojedynczego rozpraszania. Wielkość ta została przedstawiona na rysunku 11.2-3b. Przebieg roczny albedo pojedynczego rozpraszania wykazuje jedynie niewielkie wahania. Średnia roczna wartość wynosi 0,89, co jest wartością względnie małą. Przy takiej

wartości aerozol w okresie zimowym prowadzi do dodatniego wymuszania radiacyjnego na górnej granicy atmosfery oraz silnej redukcji promieniowania słonecznego docierającego do powierzchni ziemi. Zmiany współczynnika absorpcji aerozolu są skorelowane z koncentracją węgla cząsteczkowego (Rys. 11.2-3c), który jest w głównej mierze odpowiedzialny za pochłanianie promieniowania słonecznego. O ile roczny przebieg grubości optycznej i współczynnika ekstynkcji jest skorelowany ujemnie, to przebiegi roczne dla wykładników Ångströma tych wielkości są zbliżone (Rys. 11.2-3a). Świadczy to o znaczącym udziale cząstek drobnych w półroczu ciepłym oraz cząstek dużych w chłodnej porze roku.



Rysunek 11.2-3. Przebieg średnich miesięcznych wartości wykładnika Ångströma dla współczynnika ekstynkcji, albedo pojedynczego rozpraszania oraz koncentracji węgla cząsteczkowego (BC) na podstawie pomiarów wykonanych w latach 2011-2015 w Strzyżowie. Opracowanie własne.

Wyniki obserwacji prowadzonych na stacji tła w Strzyżowie wskazują na wyraźny cykl dobowy, który jest skorelowany z cyklem gradientu pionowego temperatury. Występowanie inwersji przyczynia się do zwiększenia wartości współczynników absorpcji i rozpraszania. Średnie wartości współczynników ekstynkcji, rozpraszania i absorpcji wynoszą odpowiednio 86,77 oraz 9,4 Mm<sup>-1</sup>. Podczas warunków inwersyjnych średnie tych wartości parametrów optycznych rosną o ok. 20% poza albedem pojedynczego rozpraszania i wykładnikiem Ångströma. W czasie bardzo silnych inwersji (gradient temperatury powietrza przekracza 5 °C/100 m) współczynnik ekstynkcji sięga 195 Mm<sup>-1</sup> co stanowi ok. 175% wartości średniej.

Zmienność przestrzenna grubości optycznej aerozolu nad Polską jest wynikiem lokalnych emisji zanieczyszczeń, transportu dalekiego zasięgu, procesów przemian i depozycji oraz warunków meteorologicznych. Lokalne emisje mają stosunkowo niewielki, kilku, kilkunastoprocentowy, wpływ na wartość grubości optycznej aerozolu (Zawadzka i in., 2013). Na podstawie obserwacji prowadzonych w latach 2005-2011 w Obserwatorium Geofizycznym w Belsku oraz w Laboratorium Transferu Radiacyjnego w Warszawie stwierdzono, że wpływ aglomeracji miejskiej Warszawy na grubość optyczną wynosi ok. 0,02 (dla długości fali 500 nm). W przypadku danych satelitarnych uzyskanych z detektora MODIS różnica ta wynosi 0,03 (dla długości fali 550 nm), co stanowi ok. 15% (Zawadzka i in., 2013). Podobne wartości były raportowane przez Chubarova i in. (2011) dla rejonu Moskwy. Średnia różnica grubości optycznej między dwoma stacjami AERONET-u, zlokalizowanymi w centrum i na obrzeżach miasta wynosi 0,02 dla fali 500 nm. Jak pokazała Zawadzka i in. (2013)

wpływ emisji pochodzących z aglomeracji warszawskiej na własności optyczne aerozolu jest zwiększony podczas występowania określonych warunków meteorologicznych. Różnice w grubości optycznej dla prędkości wiatru poniżej 2,5 m/s, wyniosły ok. 0,04-0,05. Podobne zmiany (0,05) odnotowane zostały w przypadku bardzo stabilnej warstwy granicznej, przy gradiencie temperatury w pierwszych 200 m powyżej 5 K/100 m. Jeszcze większe różnice obserwowane są podczas epizodów smogowych. W skrajnych zanotowanych przypadkach, gdy stężenie PM10 przekraczało w centrum Warszawy 300  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , różnice grubości optycznej pomiędzy Warszawą a Belskiem wynosiły 0,2 (50%).

## 11.3 EPIZODY WYSOKICH STĘŻEŃ PYŁU ZAWIESZONEGO

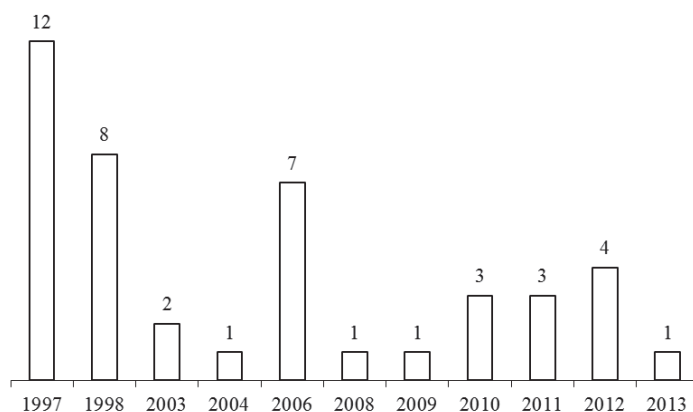
*dr Ewa Krajny, dr Leszek Ośródk*

Jednym z bardziej uciążliwych dla ludzi i środowiska przejawów zanieczyszczenia powietrza atmosferycznego jest kumulacja zanieczyszczeń w warstwie przyziemnej (patrz rozdział 4). Ma to miejsce w przypadku wystąpienia tak zwanych epizodów smogowych, czyli sytuacji z wysokimi stężeniami zanieczyszczeń – w warunkach polskich dotyczy to głównie koncentracji ozonu w ciepłej porze roku (kwiecień – wrzesień) i pyłu zawieszonego w porze chłodnej (październik – marzec). Najczęściej zaistnienie takich sytuacji związane jest z niekorzystnymi warunkami meteorologicznymi do rozprzestrzeniania się zanieczyszczeń powietrza, które utrzymują się na większym obszarze rozpatrywanego terytorium.

Definicję epizodu, czyli sytuacji z wysokimi stężeniami zanieczyszczeń powietrza, można przedstawić z punktu widzenia co najmniej trzech aspektów: prawnego, zdrowotnego i meteorologicznego. Z punktu widzenia prawnego i zdrowotnego w przypadku pyłu zawieszonego PM10, który będzie przedmiotem rozważań niniejszego rozdziału, za epizod wysokich jego stężeń można przyjąć przekroczenie dopuszczalnej wartości średniej dobowej pyłu zawieszonego PM10 (S24(PM10)) określonej w rozporządzeniu Ministra Środowiska (RMŚ, 2012c) i identycznego poziomu definiowanego przez Światową Organizację Zdrowia (WHO) to jest wartości 50  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ . Jednak takie podejście skutkowałoby identyfikacją zbyt licznej populacji takich sytuacji występujących w różnych warunkach meteorologicznych. Utrudniałoby to ich klasyfikację. Stąd w niektórych pracach za epizod wysokiego stężenia PM10 uznawano sytuację, gdy na stacjach tła miejskiego lub/i regionalnego wystąpiło znaczące tj. o ponad 50% przekroczenie jego dobowego poziomu dopuszczalnego tzn. średniodobowe stężenie PM10 było większe od 75  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  (GIOŚ 2013a). Jednak analiza liczebności takich sytuacji, a także badanie obszaru ich występowania nie kwalifikowały, zdaniem autorów, do właściwego rozpoznania epizodów o charakterze krajowym. Okazuje się, że w niektórych miejscach, ze względu na mniejszy potencjał emisyjny, przekroczenia tej wartości zdarzają się niezmiernie rzadko, mimo sprzyjających temu warunków atmosferycznych. W związku z tym, w pracy przyjęto kryterium meteorologiczne zakładając, że czynnikiem decydującym o wystąpieniu epizodu pyłowego jest określona sytuacja synoptyczna. Jej wskaźnikiem jest powszechność wystąpienia znacząco podwyższonych stężeń PM10 na stacjach PMS wyznaczana kryteriami statystycznymi. W rozdziale obok epizodów o zasięgu krajowym, zwanych tutaj ponadregionalnymi, wyodrębniono także epizody o mniejszym rozmiarze przestrzennym. W tym celu wprowadzono pojęcie wskaźnika smogowego (WS) przyjmując za kryterium:

- **epizodu ponadregionalnego (WS1)** – przekroczenie wartości 95. percentyla rozkładu S24(PM10) na co najmniej 75% całkowitej populacji stacji PMS, przy jednoczesnym wystąpieniu S24(PM10) o wartości  $\geq 75 \mu\text{g}/\text{m}^3$  na co najmniej trzech stacjach;
- **epizodu regionalnego (WS2)** – przekroczenie S24(PM10)  $\geq 75 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , które wystąpiło na co najmniej trzech stacjach w ciągu trzech kolejnych dni, z wyłączeniem epizodów ponadregionalnych;
- **epizodu lokalnego (WS3)** – przekroczenie S24 PM10  $\geq 75 \mu\text{g}/\text{m}^3$  na co najmniej jednej stacji przez okres trzech dni, z wyłączeniem epizodów ponadregionalnych i regionalnych.

Do analizy wykorzystano stężenia pyłu PM10 ze wszystkich dostępnych stacji w Polsce, zgromadzone w bazie AIRBASE Europejskiej Agencji Środowiska z okresu 1997- 2012 oraz uzupełnione danymi PMŚ GIOŚ dla 2013 i 2014 roku. W analizie uwzględniono dane zarówno ze stacji automatycznych jak i manualnych. Pewną trudność interpretacyjną stanowiła zmienna liczba stacji pomiarowych PMŚ w poszczególnych latach. Od 1997 roku, sieć monitoringu jakości powietrza ulegała znacznemu rozwojowi osiągając zbliżony do aktualnego stan liczebności w 2007 roku. Stąd za jednorodny liczebnie materiał obserwacyjny można uznać jedynie okres 2007 – 2014. Jest to jednak zdaniem autorów zbyt krótki okres do analizy zmian czasowych epizodów stężeń PM. W związku z tym zdecydowano się na włączenie całej dostępnej bazy danych o stężeniach pyłu PM10 z lat 1997-2014 stosując tam, gdzie to było możliwe, odniesienie do wartości względnych (stosunek stacji spełniających kryterium do ogółu działających stacji). Wykorzystując zdefiniowany wyżej **wskaźnik epizodu ponadregionalnego (WS1)** zidentyfikowano ogółem 43 takich dni, niezbyt równomiernie występujących w poszczególnych latach (Rys. 11.3-1, Tab. 11.3-1). Najwięcej tego typu sytuacji zanotowano dla lat 1997, 1998 i 2006. Ze względu na fakt, że sieć monitoringu jakości powietrza przed rokiem 2005 nie była równomiernie rozmieszona w skali kraju, a ta istniejąca obejmowała głównie aglomerację górnośląską i krakowską, to nadreprezentacja epizodów w latach 1997 i 1998 może wynikać z przypisania epizodów lokalnych wskaźnikowi epizodu ponadregionalnego. Już wstępna analiza rozkładu liczby epizodów w poszczególnych latach wykazuje dużą ich zależność od warunków meteorologicznych. W latach, gdy średnia temperatura miesięcy w roku, w których występowały epizody była niższa od przeciętnej, notowano zwiększoną liczbę epizodów ponadregionalnych (styczeń 1997 i 2006, grudzień 1998, luty 2012). Z kolei w latach, gdy temperatury sezonu zimowego były znacząco wyższe od przeciętnej, nie notowano epizodów ponadregionalnych lub były one nieliczne (1999-2002, 2004-2005, 2007-2009). Analiza danych wykazała, że w roku 2014 nie odnotowano epizodu ponadregionalnego, według przyjętego kryterium dla tego typu sytuacji.



Rysunek 11.3-1. Liczba epizodów ponadregionalnych PM10 w Polsce w latach 1997-2013. Opracowanie własne.

Tabela 11.3-1. Daty epizodów ponadregionalnych PM10 z lat 1997-2013 oraz ich charakterystyka.

Data	Liczba stacji pomiarowych	Stacja monitoringu PM10, na której zanotowano maksymalne stężenie w Polsce	Wartość maksymalna S24(PM10) [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]	S24 PM10/50 [%]	% stacji, na których notowane były przekroczenia S24(PM10)			
					Wartość stężenia [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]			
					> 50	> 200	> 300	
1997	2 sty	6	Gliwice, Zabrze	232	4,6	100%	50%	0%
	7 sty	6	Gliwice	257	5,1	100%	33%	0%
	8 sty	6	Wrocław	335	6,7	100%	67%	17%
	9 sty	8	Bytom	399	8,0	100%	63%	13%
	10 sty	7	Kraków	177	3,5	100%	0%	0%
	13 sty	8	Wrocław	177	3,5	100%	0%	0%
	15 sty	8	Wrocław	224	4,5	100%	13%	0%
	22 sty	8	Bytom	188	3,8	100%	0%	0%
	27 sty	8	Kraków	210	4,2	100%	13%	0%
	3 lut	8	Kraków	224	4,5	100%	13%	0%
9 mar	6	Bytom	210	4,2	100%	17%	0%	
12 mar	8	Bytom	200	4,0	100%	0%	0%	
1998	13 sty	7	Kraków	212	4,2	100%	14%	0%
	25 sty	8	Kraków	220	4,4	100%	13%	0%
	26 sty	8	Kraków	348	7,0	100%	63%	13%
	27 sty	7	Kraków	301	6,0	100%	71%	14%
	27 lis	4	Bytom	215	4,3	100%	25%	0%
	3 gru	6	Kraków	221	4,4	83%	17%	0%
	4 gru	5	Kraków	298	6,0	100%	60%	0%
	24 gru	5	Kraków	194	3,9	100%	0%	0%
2003	24 lut	30	Kraków	268	5,4	93%	10%	0%
	26 lut	29	Kraków	282	5,6	90%	10%	0%
2004	28 sty	74	Skierniewice, Ciechanów	233	4,7	93%	8%	0%
2006	9 sty	128	Rybnik	596	11,9	90%	17%	6%
	10 sty	131	Rybnik	550	11,0	88%	27%	13%
	23 sty	128	Zamość	347	6,9	92%	17%	2%
	24 sty	122	Nowy Sącz	501	10,0	92%	22%	5%
	26 sty	130	Kościerzyna	407	8,1	92%	35%	10%
	27 sty	127	Rybnik	830	16,6	92%	50%	20%
	28 sty	123	Rybnik	812	16,2	84%	31%	10%
2008	30 gru	189	Rybnik	514	10,3	86%	11%	1%
2009	14 sty	193	Jelenia Góra	358	7,2	92%	11%	1%
2010	25 sty	162	Racibórz	386	7,7	92%	13%	4%
	26 sty	160	Gorlice	498	10,0	93%	34%	11%
	9 lut	171	Bydgoszcz	296	5,9	91%	4%	0%
2011	24 lut	160	Szczawno-Zdrój	246	4,9	94%	6%	0%
	3 mar	160	Godów	261	5,2	95%	1%	0%
	4 mar	159	Zabrze	417	8,3	84%	16%	3%
2012	3 lut	180	Szczawno-Zdrój	369	7,4	94%	18%	1%
	4 lut	184	Myszków	261	5,2	92%	6%	0%
	11 lut	174	Myszków	429	8,6	91%	33%	7%
	12 lut	167	Żory	492	9,8	81%	40%	12%
2013	24 sty	194	Żywiec	344	6,9	89%	12%	1%

Występowanie epizodów o zasięgu ponadregionalnym wiąże się najczęściej z ich dłuższym niż jednodniowym czasem trwania. Niejednokrotnie dni z epizodami wysokich stężeń przerywane są krótkimi okresami poprawy jakości powietrza. Przyjmując, że kilkudniowa taka poprawa nie kończy epizodu, najdłuższy zidentyfikowany epizod trwał z krótkimi przerwami od 2 do 27 stycznia 1997 r., przy czym przyjęte kryterium epizodu spełnione było w 9 dniach tego okresu. Kolejny długotrwały epizod ponadregionalny wystąpił od 9 do 28 stycznia 2006 r., przy czym kryterium epizodu było spełnione w 7 dniach tego okresu. Spośród zidentyfikowanych dni z epizodami ponadregionalnymi PM10 w 38 przypadkach wystąpiło przekroczenie  $S_{24}(PM_{10}) > 200 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , w tym, na co najmniej jednej stacji pomiarowej, a w 20 przypadkach przekroczenie średniego dobowego stężenia  $PM_{10} > 300 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . Najwyższe średniodobowe stężenia pyłu zanotowano podczas epizodu styczniowego 2006 r., kiedy to na stacji w Rybniku stężenie  $PM_{10}$  ponad 16-krotnie przekraczało dobowe stężenie dopuszczalne. W większości przypadków wartość maksymalnego  $S_{24}(PM_{10})$  podczas epizodu przekraczała 4-krotność jego poziomu dopuszczalnego.

Jedną z charakterystyk mocy epizodu jest wielkość  $S_{24}(PM_{10})$  jego kulminacji (Tab. 11.3-2).

Analiza tabeli 11.3-2 wskazuje, że większość kulminacji (maksymalnych stężeń dobowych) epizodów ponadregionalnych występuje przy warunkach pogodowych charakteryzujących się:

- średnią dobową temperaturą powietrza  $< 0^\circ\text{C}$  (93,1%);
- średnią dobową prędkością wiatru  $\leq 1,5 \text{ m/s}$  (62%);
- udziałem cisz w dobie  $\geq 25\%$  czasu (62%);
- brakiem opadu lub opadem śladowym (86,2%);
- sytuacją antycyklonalną bądź „zerową” (86,2%);
- występowaniem masy powietrza polarno-morskiego starego (PPms) lub masy powietrza polarnego-kontynentalnego (PPmk) (93,1%).

Tabela 11.3-2. Wybrane warunki meteorologiczne występujące podczas kulminacji epizodów ponadregionalnych z lat 1997-2013, dla stacji na których wystąpiło najwyższe stężenie  $PM_{10}$ .

Data	Temperatura powietrza		Prędkość wiatru średnia dobową [m/s]	Udział cisz w dobie [%]	Opad atm. [mm]	Typ cyrkulacji wg. Lityńskiego	Masa powietrza	
	średnia dobową [ $^\circ\text{C}$ ]	minimalna [ $^\circ\text{C}$ ]						
1997	2 sty	-12,1	-15,2	0,3	75%	0,0	Ea	PPk
	9 sty	-6,9	-13,6	0,5	50%	.	$O_0$	PPk
	13 sty	-6,1	-12,7	1,9	0%	.	Wa	PPms
	15 sty	-4,2	-6,4	1,3	25%	.	NWa	PPms
	22 sty	-2,3	-4,7	1,9	0%	.	Wa	PPm
	27 sty	-10,1	-16,6	1,4	25%	.	NWa	PPk
	3 lut	-7,7	-13,7	0,3	75%	.	Wa	PPk
	9 mar	3,6	-2,4	1,1	13%	.	NWa	rmp
12 mar	<b>7,4</b>	<b>-1,1</b>	1,4	0%	.	NWa	PPms	
1998	13 sty	-1	-3,6	0,5	63%	.	$NW_0$	PPmc
	26 sty	-7,8	-11,4	0,6	75%	.	Na	PPk
	27 lis	-1,1	-3	0,3	75%	0,0	$SE_0$	PPk
	4 gru	-5,8	-11,4	1,4	13%	2,6	Oc	PPk
	24 gru	-7,3	-11,3	0,9	25%	.	SWa	PPms
2003	24 lut	-5,1	-11,4	1,6	25%	.	Oa	PPk
	26 lut	-3,6	-9,1	1,8	25%	.	SEa	PPk
2004	28 sty	-5,8	-7,5	1,8	0	0,4	Sc	PPms

Data	Temperatura powietrza		Prędkość wiatru średnia dobową [m/s]	Udział cisz w dobie [%]	Opad atm. [mm]	Typ cyrkulacji wg. Lityńskiego	Masa powietrza	
	średnia dobową [°C]	minimalna [°C]						
2006	9 sty	-12,5	-14,4	1,3	0%	0,0	Sa	PPk
	24 sty	<b>-21,1</b>	<b>-28,3</b>	0,8	25%	.	Oa	PPk
	27 sty	-10,2	-14,4	2,5	0%	.	Na	PPk
2008	30 gru	-5,0	-7,9	2,4	0%	.	Oa	PPk
2009	14 sty	-8,7	-17,1	1,1	38%	1,8	Oa	PPk
2010	26 sty	-17,6	-21,6	1,5	38%	.	SEa	PPk
	9 lut	-7,1	-8,2			0,0	Ec	PPms
2011	24 lut	-11,5	-20	1,3	25%	.	SEa	PPk
	4 mar	-0,7	-7,6	1,0	25%	.	NWa	PPk
2012	3 lut	-17,2	-24,1	0,8	50%	0,0	SEa	PPk
	12 lut	-17,6	-23,3	2,0	13%	.	Oa	PPk
2013	24 sty	-5,2	-9,2	0,8	38%	0,6	NE <sub>0</sub>	PPms

Objaśnienie: kropka – brak opadu, 0,0 – ślad opadu tj. <0,1 mm;

typy cyrkulacji (Lityński, 1969): antycyklonalne - Ea, Wa, NWa, SWa, Oa, SEa, Sa, cyklonalne: Oc, Sc, Ec, zerowe: O<sub>0</sub>, NW<sub>0</sub>, SE<sub>0</sub>, NE<sub>0</sub>; masy powietrza: PP – powietrze polarne, m – morskie, k – kontynentalne, c - ciepłe, s – stare, rmp – resztkowa masa powietrza.

Tak ukształtowane warunki meteorologiczne podczas epizodu świadczą, że za jego powstanie odpowiadają głównie emisje pochodzące ze źródeł lokalnych (komunalnych i komunikacyjnych), a ich przyczyną są ogólnocykluacyjne warunki meteorologiczne sprzyjające powstawaniu nisko położonych warstw inwersyjnych. W takich sytuacjach uwięzione pod inwersją lub w warstwie inwersyjnej zanieczyszczenia pyłowe pozostają w miejscu emisji lub przemieszczają się nawet na dalekie odległości, ale bez kontaktu z atmosferą swobodną. Dodatkowo ze względu na fakt, że silniej za powstawaniem tego typu epizodów odpowiada temperatura powietrza, niż inne czynniki meteorologiczne, można przyjąć, że warunki termiczne odgrywają zasadniczą rolę w ich powstawaniu (termiczne sterowanie emisją, przyziemne izotermie i inwersje temperatury powietrza).

Częstsze od epizodów ponadregionalnych są epizody o mniejszym zasięgu terytorialnym, to jest regionalne (WS2) i lokalne (WS3). Dla ich charakterystyki posłużono się terminem „stacjo-dzień”, który oznacza wystąpienie epizodu na jednej stacji w ciągu jednego dnia. Oczywiście dla odnotowania tego zjawiska musi być spełnione kryterium epizodu regionalnego lub lokalnego. Identyfikacja takich epizodów ze względu na dużą zmienność liczby i lokalizacji stacji pomiarowych jest jednak obarczona błędem. Tam gdzie na małym terenie zlokalizowano wiele stacji w pierwszych latach funkcjonowania monitoringu jakości powietrza, liczba tego typu epizodów jest znacząco większa, niż w obszarach o niezbyt gęstej sieci (w tabelach 11.3-3 – 11.3-6 okres niejednorodny zaznaczono kursywą). Zdecydowano się jednak na ich prezentację dla pokazania odmienności warunków meteorologicznych, które odpowiadają za te sytuacje w porównaniu z epizodami ponadregionalnymi.

Liczbę epizodów regionalnych przedstawiono w tabelach 11.3-3 i 11.3-4.

Tabela 11.3-3. Liczba epizodów regionalnych (wyrażona w stacjo-dniach) w poszczególnych województwach w latach 1997-2014.

Rok	województwo														
	dolnośląskie	kujawsko-pomorskie	lubelskie	lubuskie	łódzkie	małopolskie	mazowieckie	opolskie	podkarpackie	podlaskie	pomorskie	świętokrzyskie	śląskie	warmińsko-mazurskie	wielkopolskie
1997	36					116	25						171		
1998	16					123	12						109		
1999	6			7		82	3						132		
2000						10							23		
2001	1			4		9	3				3		102		
2002	3			5		84	8				1		146		
2003	3			2		69	2	4			3		104		
2005	4		1	1	1	28	2	5		1			18		1
2006	9	2	1	4		70	4	4		2			12		2
2007				1		5	1	1					11		
2008	2					28	1						9		
2009	1					33		3			1		12		
2010	3			3		2		3					1		
2011	5			8		16	8		1	1			15	1	
2012	7	3		10	2	73	2			4		2	42		
2013	33	6		28		108	2	3		6		2	85		4
2014	17	2		14		68	1	13		2	1	4	70		2

Tabela 11.3-4. Liczba epizodów regionalnych (wyrażona w stacjo-dniach) w poszczególnych województwach z podziałem na miesiące w latach 1997-2014.

Miesiąc	województwo														
	dolnośląskie	kujawsko-pomorskie	lubelskie	lubuskie	łódzkie	małopolskie	mazowieckie	opolskie	podkarpackie	podlaskie	pomorskie	świętokrzyskie	śląskie	warmińsko-mazurskie	wielkopolskie
styczeń	38			11		240	34	3	1	1		2	237		
luty	9			16		114	8	3		5	1	1	193		
marzec	13			1		49	8			1			67	1	
kwiecień	4			13		20	4	2		2	3	2	52		1
wrzesień	3			3		17	3				1		37		
październik	2		1	5	1	39	5	1		1	2		72		
listopad	34	6		22	1	142	3	13		4	2	1	218		5
grudzień	43	7	1	16	1	303	9	14		2		2	186		3



Zasięg terytorialny **epizodów regionalnych (WS2)** dotyczy najczęściej obszaru jednego lub dwóch województw, a liczba wystąpień w poszczególnych latach waha się dość znacznie (od braku takich sytuacji w województwie zachodniopomorskim do ponad 150 stacjo-dni w województwie śląskim i małopolskim). Liczba dni z tego typu epizodami w poszczególnych latach jest także zmienna i podobnie jak w przypadku epizodów ponadregionalnych, jest zależna od warunków meteorologicznych. Szczególnie dużo takich sytuacji (> 200 stacjo-dni) zanotowano w latach 1997, 1998, 1999, 2002 i 2013. Najmniej zaś w latach 2000, 2007-2011 (< 60 stacjo-dni), a w roku 2004 sytuacji takich nie zidentyfikowano w ogóle. W przebiegu rocznym epizody regionalne występują w większej liczbie miesięcy niż epizody ponadregionalne, ale nie występują od maja do sierpnia. Warunki meteorologiczne sprzyjające powstawaniu epizodów regionalnych są podobne do tych, w których kształtują się epizody ponadregionalne. Odmiennością jest tu temperatura powietrza, której średniodobowa wartość może przekraczać 0°C przy jednoczesnej ujemnej temperaturze minimalnej. Jednakże przy tworzeniu się tych epizodów większe znaczenie ma prędkość wiatru, której średniodobowa wartość jest najczęściej < 1,5 m/s. Dla przykładu spośród 80 zanotowanych epizodów regionalnych w województwie śląskim i małopolskim w dniu wystąpienia maksimum stężeń obserwowano:

- średnią dobową temperatura powietrza < 0°C w około 50% przypadków;
- średnią dobową prędkością wiatru ≤ 1,5 m/s (~70%);
- udziałem cisz w dobie ≥ 25% czasu (~60%);
- brakiem opadu lub opadem śladowym (~80%).

Jeszcze powszechniejsze są epizody lokalne (WS3). Liczbę przypadków ich wystąpienia w latach 1997-2014 przedstawiono w tabelach 11.3-5 i 11.3-6.

Tabela 11.3-5. Liczba epizodów lokalnych (wyrażona w stacjo-dniach) w poszczególnych województwach w latach 1997-2014.

Rok	województwo															
	dolnośląskie	kujawsko-pomorskie	lubelskie	lubuskie	łódzkie	małopolskie	mazowieckie	opolskie	podkarpackie	podlaskie	pomorskie	świętokrzyskie	śląskie	warmińsko-mazurskie	wielkopolskie	zachodniopomorskie
1997	42					147	29						232			
1998	20					153	15						138			
1999	10			12		99	19						266			
2000	6			8		33	7				6		182			
2001	4			5		28	5				12		237			
2002	9			6		160	15				16		258			
2003	6			6	1	122	7	7			6		209			
2004	3	2	2	28		30	8	3		5			13			1
2005	10	4	3	10	4	111	17	30	1	6	4		64		8	1
2006	15	11	5	21	1	188	23	28	3	11	5		72		6	
2007	14	4	7	18	1	150	6	6		5	4	2	57		4	
2008	16	3	4	2	1	165	13	7		6			64			
2009	22	3	2	13	8	111	6	10	1	7	4	1	86		8	
2010	20	8		25	1	85	13	16		17	2	1	112		2	
2011	68	6	2	58	2	173	19	14	1	25		14	201	1	12	

Rok	województwo															
	dolnośląskie	kujawsko-pomorskie	lubelskie	lubuskie	łódzkie	małopolskie	mazowieckie	opolskie	podkarpackie	podlaskie	pomorskie	świętokrzyskie	śląskie	warmińsko-mazurskie	wielkopolskie	zachodniopomorskie
2012	42	13	1	60	3	134	15	6		13	3	7	126	1	10	
2013	66	12	2	92		201	4	14	1	19	3	5	234		15	1
2014	32	4		44		121	7	28	1	4	3	7	140		6	

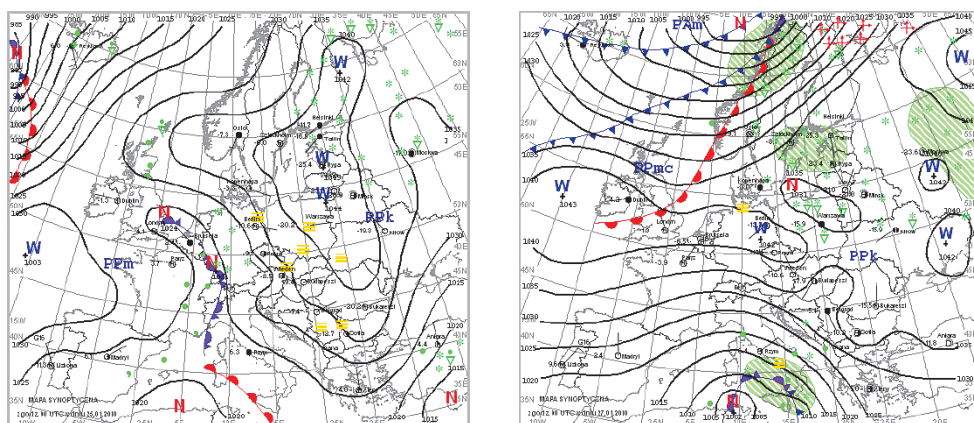
Tabela 11.3-6. Liczba epizodów lokalnych (wyrażona w stacji-dniach) w poszczególnych województwach z podziałem na miesiące w latach 1997-2014.

Miesiąc	województwo															
	dolnośląskie	kujawsko-pomorskie	lubelskie	lubuskie	łódzkie	małopolskie	mazowieckie	opolskie	podkarpackie	podlaskie	pomorskie	świętokrzyskie	śląskie	warmińsko-mazurskie	wielkopolskie	zachodniopomorskie
Styczeń	74	1	2	53		418	45	27	1	11	4	11	468		7	
Luty	45	8	5	80	4	275	32	34		12	9	2	425		9	2
Marzec	56	14	3	65	4	214	32	20	4	20	12	8	303	1	20	
Kwiecień	9	3	4	37	1	80	29	6	1	4	8	3	143		4	
Maj					1	3	6						16			
Czerwiec		1				5	5				2		3			
Lipiec	1			1		4	1				1		4			
Sierpień	1		1	1		13	6			2			35			
Wrzesień	9	2		7		52	13	3		8	4		81			
Październik	36	17	6	56	3	181	29	14	1	21	11	2	312	1	11	
Listopad	73	8		35	3	349	9	23		17	3	2	435		8	1
Grudzień	101	16	7	73	6	617	21	42	1	23	14	9	466		12	

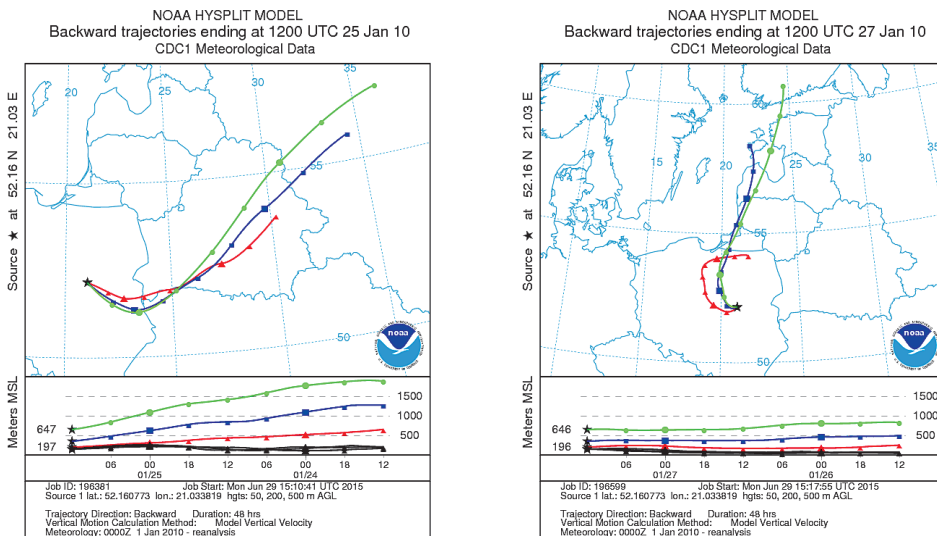
**Epizody lokalne (WS3)** występują przeważnie na obszarach o większym potencjale emisyjnym, także z udziałem emisji przemysłowej, położonych w niekorzystnych topograficznie warunkach wentylacyjnych (duże kotliny śródogórskie lub doliny rzeczne). Statystycznie mogą one wystąpić w każdym miesiącu w roku. W analizowanym okresie zarejestrowano pojedyncze przypadki ich występowania, także w województwie zachodniopomorskim (listopad 2004 r., luty 2005 r., luty 2013 r.), które jako jedyne województwo w Polsce nie notowało innych typów epizodów. W przebiegu rocznym epizody lokalne zdarzają się we wszystkich miesiącach roku. Obserwuje się je w zróżnicowanych sytuacjach synoptycznych, w większości przypadków w warunkach słabo-gradientowego pola ciśnienia, gdy na warunki meteorologiczne wpływają głównie czynniki lokalne. Średnia

temperatura powietrza podczas kulminacji tego typu epizodów była w większości przypadków < 5°C przy minimalnej dobowej najczęściej < 0°C. Średnia dobowa prędkość wiatru nie przekraczała 1,5 m/s.

Pośród wymienionych typów epizodów najbardziej charakterystyczny przebieg mają te ponadregionalne. W badanym okresie był to styczniowy epizod roku 2006. Ze względu na to, że znalazł on swój szeroki opis w literaturze przedmiotu (np. Juda-Rezler i in., 2011), w dalszej części przedstawiono fazy przebiegu epizodu WS1 na przykładzie sytuacji, która wystąpiła w dniach 23-27 stycznia 2010 r. Obszarowo obejmował on całą Polskę, jak również pogranicze polsko – czeskie w rejonie Śląska i Moraw (Blažek i in., 2010). Był tak znaczący, że wysokie stężenia PM10 obserwowane były także na stacjach ze zwyczajowo niższymi stężeniami tej substancji. Na rysunkach 11.3-2, 11.3-3, 11.3-4 przedstawiono przebieg stężeń PM10 oraz towarzyszące warunki pogodowe dla Warszawy.

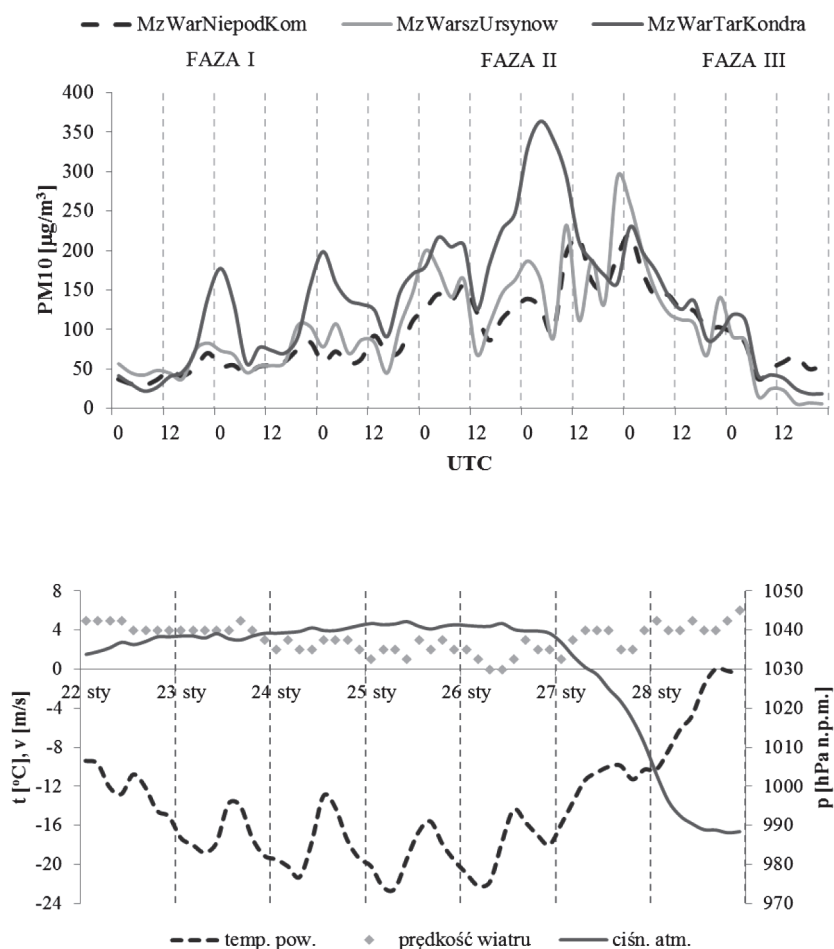


Rysunek 11.3-2. Mapy synoptyczne dla 25 i 27 stycznia 2010 z godziny 00 UTC. Źródło: IMGW-PIB.

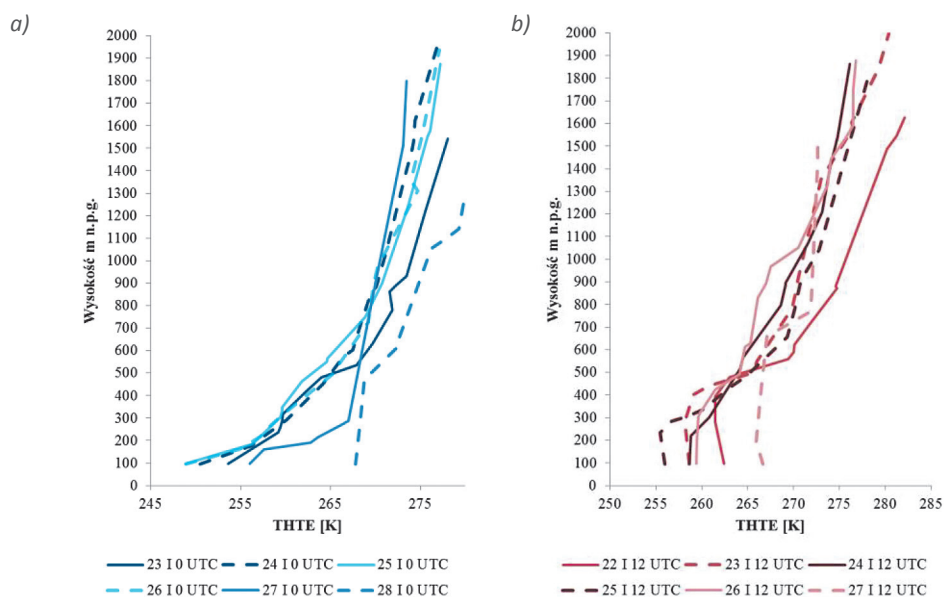


Rysunek 11.3-3. 48-godzinne trajektorie wsteczne cząstek powietrza wyznaczone przy użyciu modelu HYSPLIT w odniesieniu do Warszawy na 25 i 27 stycznia 2010 r. godziny 12 UTC dla wysokości 50 m n.p.g. (linia czerwona), 200 m n.p.g. (linia niebieska), 500 m n.p.g. (linia zielona) i wysokość warstwy mieszania (wykres dolny). Autorzy dziękują NOAA Air Resources Laboratory (ARL) za udostępnienie modelu transportu i dyspersji HYSPLIT oraz strony READY (<http://www.arl.noaa.gov/ready.php>)

Epizod ten powstał w trakcie rozbudowywania się od 22 do 26 stycznia 2010 r. silnego wyżu z centrum nad Rosją. Ze wschodu napływało bardzo mroźne powietrze polarno-kontynentalne (PPk). Dnia 27 stycznia 2010 r. Polska znalazła się w zasięgu głębokiego niżu barycznego z ośrodkiem nad Skandynawią. Zaczęła napływać masa cieplejszego i wilgotnego powietrza polarno-morskiego (PPmc) (Rys. 11.3-2, Rys. 11.3-3).



Rysunek 11.3-4. Stężenie PM10 dla trzech stacji PMŚ w Warszawie: Komunikacyjna, Ursynów, Targówek (górny wykres) oraz temperatura powietrza, prędkość wiatru i ciśnienie atmosferyczne od 22 do 28 stycznia 2010 r. w Warszawie (dolny wykres). Opracowanie własne na podstawie danych PMŚ i IMGW-PIB.



Rysunek 11.3-5. Pionowy profil temperatury pseudo-potencjalnej z sondażu aerologicznego w Legionowie z godziny 00 UTC (a) i 12 UTC (b) dla 22 – 28 stycznia 2010 r. Źródło: IMGW-PIB.

Analiza przebiegu warunków meteorologicznych i stężeń PM10 pozwoliła na wyodrębnienie trzech faz charakterystycznych dla analizowanego epizodu WS1:

- FAZY 1 umacniania się układu wyżowego, charakteryzującej się stopniowym spadkiem temperatury powietrza i prędkości wiatru oraz wzrostem ciśnienia atmosferycznego, występowaniem izotermii, a następnie inwersji temperatury, szczególnie w godzinach nocnych, co spowodowało powstawanie stałej równowagi atmosfery. W okresie tym dominował napływ zimnej masy powietrza polarno-kontynentalnego (PPk) ze wschodu (sytuacja taka podczas analizowanego epizodu trwała od północy 22 stycznia do godzin nocnych 24 stycznia).
- FAZY 2 stabilizacji charakteryzującej się dobowymi wahaniami amplitudy temperatury powietrza i utrzymywaniem się niskiej prędkości wiatru oraz występowaniem okresów bezwietrznych (cisza atmosferycznych). W tej fazie warstwa inwersyjna była już ukształtowana, warstwa mieszania była niska i ulegała tylko niewielkim wahaniom dobowym. Obserwowany był słaby napływ powietrza ze wschodu lub występowała całkowita stagnacja mas powietrza (faza ta zakończyła się w godzinach popołudniowych 27 stycznia).
- FAZY 3 zaniku wyżu i dostawania się obszaru objętego epizodem pod wpływ zatoki niżowej, w strefie przemieszczania się frontu atmosferycznego. Faza ta charakteryzowała się szybkim wzrostem temperatury powietrza, zwiększeniem prędkości wiatru, stopniowym wypłycaniem się inwersji aż do jej zaniku, wzrostem chwiejności atmosfery i wysokości warstwy mieszania. Sytuacja taka zaczęła się w nocy z 27/28 stycznia, kiedy to Polska znalazła się w zasięgu głębokiego niżu barycznego, napłynęła masa nieco cieplejszego i wilgotnego powietrza polarno-morskiego (PPmc), zaczął padać śnieg, a strefa opadów okresami intensywnych, postępowała od północnego-zachodu w głąb kraju, wiatr był umiarkowany i dość silny, okresami porywisty, powodował zawieje i zamiecie.

## Podsumowanie

Niekorzystna jakość powietrza w zakresie pyłu PM10 w Polsce ma swoje odzwierciedlenie w pojawianiu się epizodów ich wysokich stężeń (smogu zimowego). Jest oczywistym, że obszary, które charakteryzują się najwyższymi stężeniami zanieczyszczeń będą także narażone na występowanie tego typu sytuacji. Nale-

żą do nich w szczególności województwa: małopolskie, śląskie, dolnośląskie i mazowieckie. Na ich terenie obserwuje się wszystkie, zdefiniowane w tym rozdziale, typy epizodów. W przypadku innych województw częstość występowania takich sytuacji, choć determinowana warunkami meteorologicznymi zależna jest przede wszystkim od lokalnego potencjału emisyjnego. Jedynie w przypadku epizodów o charakterze ponadregionalnym na wszystkich stacjach pomiarowych PM<sub>5</sub> notuje się znaczące podwyższenie stężeń zanieczyszczeń pyłowych. Sytuacje takie są jednoznacznie związane z niekorzystnymi, do rozprzestrzeniania się zanieczyszczeń, warunkami meteorologicznymi (sytuacja antycyklonalna o dużym zasięgu terytorialnym, słaby wiatr, silna inwersja termiczna, ujemna średnia dobową temperatura powietrza). Ze względu na dominację czynnika termicznego w ich tworzeniu się i rozwoju w danym sezonie, można zidentyfikować takie sytuacje na podstawie analizy odchyłań średnich temperatur miesięcznych od wieloletniej normy klimatycznej. Ich częstość występowania jest w pewnym sensie zależna od wahań klimatu. Inne typy epizodów są znacznie częstsze od ponadregionalnych i różnią się warunkami meteorologicznymi, przy których występują. Epizody regionalne są także związane z sytuacjami antycyklonalnymi lub słabogradientowymi układami niskiego ciśnienia, ale obserwuje się je przy wyższej temperaturze powietrza i niższych prędkościach wiatru niż w przypadku epizodów ponadregionalnych. Występują one na obszarach o dużym potencjalnie emisyjnym. Z kolei epizody lokalne są najmniej zależne od ogólnych warunków meteorologicznych. Do ich utworzenia wystarczy słabogradientowa sytuacja baryczna, niekorzystne topograficznie warunki wentylacyjne i zwiększona emisja lokalna. Cechą wyróżniającą je jest możliwość pojawiania się w ciągu całego roku.

## 11.4. STĘŻENIA SKŁADNIKÓW PYŁU ZAWIESZONEGO

W skład pyłu zawieszonego wchodzi składniki różnego pochodzenia, które mogą być szkodliwe dla zdrowia ludzi i z tego względu ich stężenia podlegają ocenie w ramach systemu monitoringu jakości powietrza. Do tej grupy należą metale ciężkie i wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA), badane zarówno na stacjach tła miejskiego, jak i na stacjach tła regionalnego. Na podstawie zawartości różnego rodzaju składników zawartych w pyłe można wnioskować o źródłach jego pochodzenia (zarówno w odniesieniu do pyłu pierwotnego, jak i wtórnego), jak i o procesach, które przyczyniły się do powstania pyłu wtórnego. Do tego typu analiz i ocen służyć mogą zarówno badania wspomnianych wcześniej metali ciężkich i WWA, jak i anionów, kationów, węgla organicznego (OC) i elementarnego (EC). Dla ołowiu w pyłe PM<sub>10</sub> określony został poziom dopuszczalny stężeń; dla arsenu, kadmu, niklu oraz benzo(a)pirenu w pyłe PM<sub>10</sub> określone zostały poziomy docelowe stężeń; dla rtęci nie przyjęto w przepisach żadnej wartości normatywnej (patrz rozdział 7.3). Pozostałe składniki, badane w pyłe PM<sub>2,5</sub> służą lepszemu rozpoznaniu procesów zachodzących w atmosferze przy tworzeniu i rozprzestrzenianiu pyłu i nie określono dla nich poziomów, które nie powinny być przekraczane.

### 11.4.1. WIELOPIERŚCIENIOWE WĘGLOWODORY AROMATYCZNE

*mgr inż. Jacek Iwanek, mgr Dominik Kobus, dr inż. Grażyna Mitosek*

Zanieczyszczenie powietrza przez WWA, w tym benzo(a)piren (B(a)P), obok zanieczyszczenia powietrza pyłem PM<sub>10</sub> i PM<sub>2,5</sub>, stanowi poważny problem w wielu aglomeracjach i miastach w Polsce. Wysokie stężenia WWA występują też w mniejszych miejscowościach i na terenach pozamiejskich. W przypadku B(a)P na znacznej części stacji pomiarowych wystąpiły przekroczenia wartości dopuszczalnych (poziomu docelowego). Problemy z dotrzymaniem wartości dopuszczalnych dla tego zanieczyszczenia występują nie tylko w Polsce, ale także w wielu krajach Europy Centralnej, Wschodniej i Południowej (EEA, 2014).

W niniejszym rozdziale przedstawiono ocenę stanu zanieczyszczenia powietrza WWA w Polsce w 2014 r. Omówiono stężenia następujących substancji: benzo(a)pirenu, benzo(a)antracenu, benzo(b)fluorantenu, benzo(j)fluorantenu, benzo(k)fluorantenu, indeno(1,2,3-cd)pirenu i dibenzo(a,h)antracenu.

Informacje opracowano na podstawie wyników pomiarów prowadzonych w ramach Państwowego Monitoringu Środowiska w 2014 r. zgromadzonych w krajowej bazie danych o jakości powietrza (JPOAT2.0). Uwzględniono wyniki ze 133 stanowisk pomiarowych benzo(a)pirenu, 26 stanowisk dibenzo(ah)antracenu i po 27 stanowisk dla pozostałych WWA. Ze względu na znaczną liczbę uwzględnionych stanowisk B(a)P wyniki dla tego zanieczyszczenia przedstawiono w tabeli w sposób zbiorczy dla każdego województwa oddzielnie. Dla pozostałych WWA w tabeli zestawiono wyniki z poszczególnych stanowisk pomiarowych.

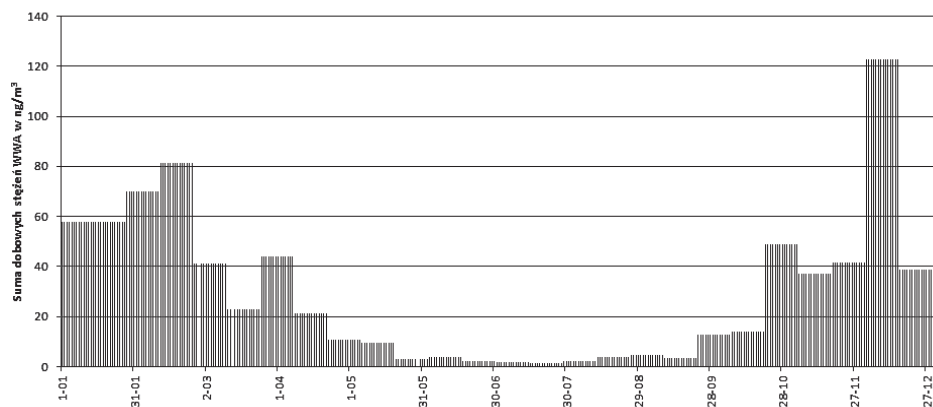
Dane dotyczące stężeń WWA z innych krajów europejskich, a także wyniki pomiarów WWA z Polski z lat wcześniejszych uzyskano z bazy danych AirBase prowadzonej przez Europejską Agencję Środowiska.

## Stężenia WWA

Głównym źródłem emisji WWA w Polsce jest emisja z niskich emitorów związana z ogrzewaniem budynków (Dębski i in., 2015). Z tego względu stężenia WWA cechuje wyraźna sezonowa zmienność (podobnie jak stężenia PM<sub>10</sub> i PM<sub>2,5</sub>) i zależność od zapotrzebowania na ciepło do ogrzewania domów. Na rysunku 11.4-1 przedstawiono typowy dla stacji tła miejskiego przebieg sumy dobowych stężeń siedmiu WWA na przykładzie wyników pomiarów ze stacji w Katowicach. Stężenia dobowe WWA w sezonie ciepłym są z reguły wielokrotnie niższe niż w okresie grzewczym.

Wyniki pomiarów wskazują na znaczne zróżnicowanie stężeń WWA w Polsce (Rys. 11.4-2, Tab. 11.4-1), przy czym są to generalnie stężenia wysokie, które notowane są w Polsce od wielu lat (GIOŚ, 2012c; GIOŚ, 2013c; GIOŚ, 2014).

Wysokie stężenia występują nie tylko w największych miastach i aglomeracjach Polski, ale i w mniejszych miejscowościach, gdzie w większym stopniu niż w aglomeracjach stosowane jest indywidualne ogrzewanie budynków, z wykorzystaniem pieców i palenisk o niskiej sprawności energetycznej, spalających paliwa stałe o różnej, często złej, jakości.

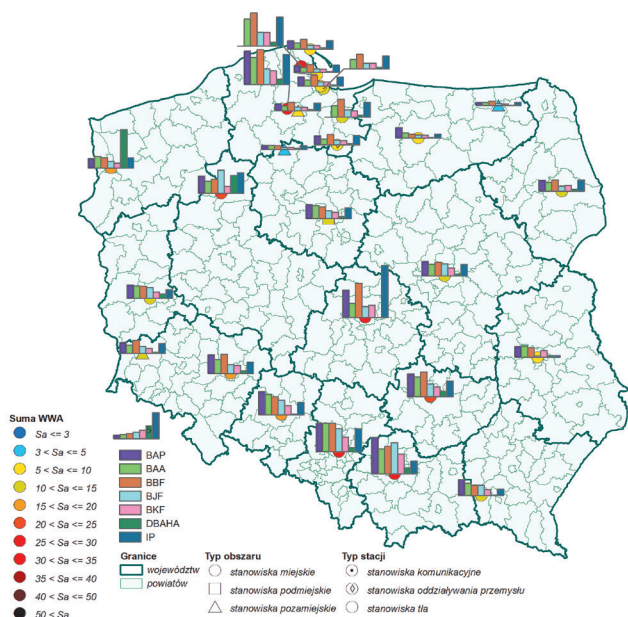


Rysunek 11.4-1. Przebieg sumy dobowych stężeń 7 WWA w 2014 r. na stacji w Katowicach (SIKatowKato\_kosu) [ng/m<sup>3</sup>]. Opracowanie własne na podstawie danych PMŚ.

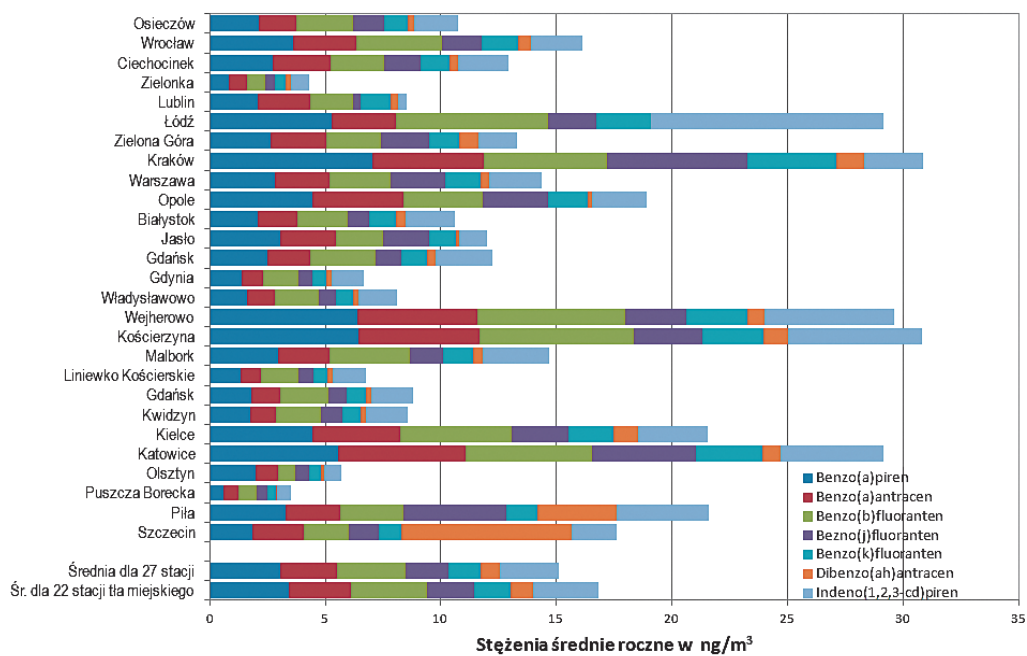
W 2014 r. najwyższe średnie roczne stężenie benzo(a)pirenu zanotowano na stacjach w niewielkich miastach: Nowej Rudzie, Nowym Targu i Opocznie (powyżej 14 ng/m<sup>3</sup>). Spośród stacji, gdzie jednocześnie prowadzone były pomiary stężeń pozostałych sześciu WWA, suma stężeń siedmiu WWA przyjmowała najwyższą wartość na stacjach tła miejskiego w Krakowie i w Kościerzynie w woj. pomorskim (powyżej 30 ng/m<sup>3</sup>).

Najniższe wartości sumy średnich rocznych stężeń WWA zanotowano na stacjach tła regionalnego (w Puszczy Boreckiej i w Zielonce) oraz na stacjach położonych w miastach woj. pomorskiego innych niż Kościerzyna i Wejhe-

rowo, a także w Olsztynie i Lublinie (poniżej 10 ng/m<sup>3</sup>) (Rys. 11.4-2, 11.4-3, Tab. 11.4-1). Zakresy zmienności stężeń średnich rocznych poszczególnych WWA przedstawiono w tabeli 11.4-1 i na rysunkach 11.4-2, 11.4-3, 11.4-4.



Rysunek 11.4-2. Stężenia średnie roczne benzo(a)pirenu (BAP), benzo(a)antracenu (BAA), benzo(b)fluorantenu (BBF), benzo(j)fluorantenu (BJF), benzo(k)fluorantenu (BKF), indeno(1,2,3-cd)pirenu (IP) i dibenzo(a,h)antracenu (DBAHA) oraz suma średnich rocznych stężeń siedmiu WWA w 2014 r. w ng/m<sup>3</sup>. Opracowanie własne na podstawie danych PMŚ.



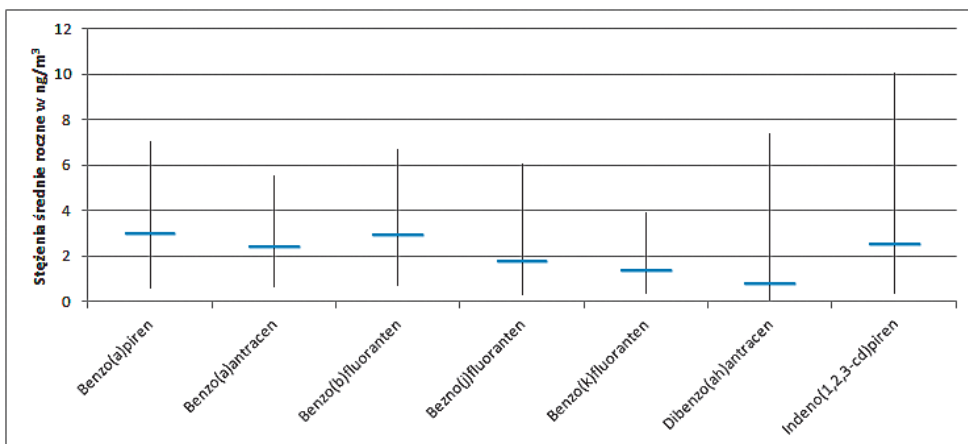
Rysunek 11.4-3. Stężenia średnie roczne WWA w 2014 r. na stanowiskach pomiarowych PMŚ. Opracowanie własne na podstawie danych PMŚ.



Tabela 11.4-1. Średnie roczne stężenia benzo(a)pirenu, benzo(a)antracenu, benzo(b)fluorantenu, benzo(j)fluorantenu, benzo(k)fluorantenu, indeno(1,2,3-cd)pirenu i dibenzo(a,h)antracenu w 2014 r. Opracowanie własne na podstawie danych PMŚ.

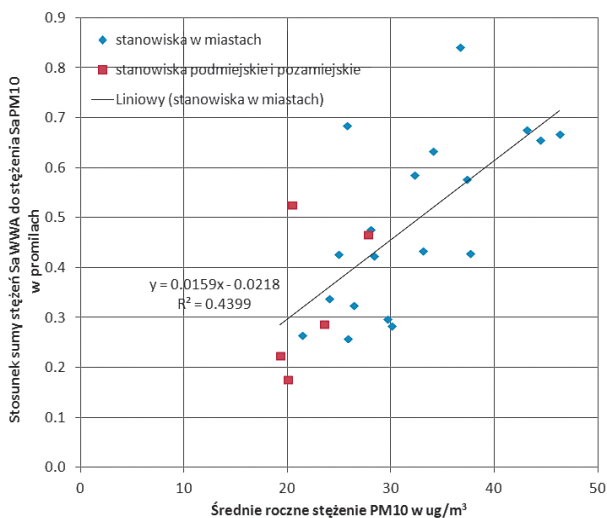
Lp.	Miejscowość	Województwo	Stężenia średnie roczne w 2014 r. w [ng/m <sup>3</sup> ]							Suma WWA
			Benzo(a)piren	Benzo(a)antracen	Benzo(b)fluoranten	Benzo(j)fluoranten	Benzo(k)fluoranten	Dibenzo(a,h)antracen	Indeno(1,2,3-cd)piren	
1	Osieczów	dolnośląskie	2,1	1,6	2,5	1,4	1,0	0,3	1,9	10,7
2	Wrocław	dolnośląskie	3,6	2,7	3,7	1,7	1,6	0,6	2,2	16,1
3	Ciechocinek	kujawsko-pomorskie	2,7	2,5	2,3	1,6	1,3	0,4	2,1	12,9
4	Zielonka	kujawsko-pomorskie	0,8	0,8	0,8	0,4	0,4	0,3	0,8	4,3
5	Lublin	lubelskie	2,1	2,2	1,9	<u>0,3</u>	1,3	0,4	<u>0,4</u>	8,5
6	Łódź	łódzkie	5,3	2,8	6,6	2,1	2,4		<b>10,0</b>	29,1
7	Zielona Góra	lubuskie	2,6	2,4	2,3	2,1	1,3	0,8	1,7	13,3
8	Kraków	małopolskie	<b>7,0</b>	4,8	5,3	<b>6,0</b>	<b>3,9</b>	1,2	2,5	<b>30,9</b>
9	Warszawa	mazowieckie	2,8	2,3	2,6	2,4	1,5	0,4	2,2	14,4
10	Opole	opolskie	4,5	3,9	3,4	2,8	1,7	0,2	2,4	18,9
11	Białystok	podlaskie	2,1	1,7	2,2	0,9	1,2	0,4	2,2	10,6
12	Jasło	podkarpackie	3,0	2,4	2,0	2,0	1,2	0,1	1,2	12,0
13	Gdańsk	pomorskie	2,5	1,8	2,8	1,1	1,1	0,4	2,5	12,2
14	Gdynia	pomorskie	1,4	1,0	1,5	0,6	0,6	0,2	1,4	6,7
15	Władysławowo	pomorskie	1,6	1,2	1,9	0,7	0,7	0,3	1,6	8,1
16	Wejherowo	pomorskie	6,4	5,2	6,4	2,7	2,6	0,8	5,6	29,6
17	Kościerzyna	pomorskie	6,4	5,2	<b>6,7</b>	3,0	2,6	1,0	5,8	30,8
18	Malbork	pomorskie	3,0	2,2	3,5	1,4	1,3	0,4	2,9	14,7
19	<i>Liniewko Kościerskie</i>	pomorskie	1,3	0,9	1,6	0,7	0,6	0,2	1,4	6,7
20	Gdańsk	pomorskie	1,8	1,2	2,1	0,8	0,8	0,3	1,8	8,8
21	Kwidzyn	pomorskie	1,7	1,1	2,0	0,9	0,8	0,3	1,8	8,6
22	Kielce	świętokrzyskie	4,4	3,8	4,8	2,5	1,9	1,1	3,0	21,5
23	Katowice	śląskie	5,5	<b>5,5</b>	5,5	4,5	2,9	0,8	4,4	29,1
24	Olsztyn	warmińsko-mazurskie	2,0	1,0	<u>0,7</u>	0,6	0,5	0,1	0,7	5,7
25	<i>Puszcza Borecka</i>	warmińsko-mazurskie	<u>0,6</u>	<u>0,6</u>	0,8	0,4	<u>0,3</u>	<u>0,1</u>	0,6	<u>3,5</u>
26	Piła	wielkopolskie	3,3	2,3	2,7	4,5	1,3	3,5	4,0	21,6
27	Szczecin	zachodniopomorskie	1,9	2,2	2,0	1,3	0,9	<b>7,4</b>	2,0	17,6
<b>Minimum</b>			0,6	0,6	0,7	0,3	0,3	0,1	0,4	3,5
<b>Maksimum</b>			7,0	5,5	6,7	6,0	3,9	7,4	10,0	30,9
<b>Średnia dla 27 stacji</b>			3,1	2,4	3,0	1,8	1,4	0,8	2,6	15,1
<b>Śr. dla 22 stacji tła miejskiego</b>			3,4	2,7	3,3	2,0	1,6	1,0	2,8	16,8

Uwaga – w tabeli wyniki ze stanowisk innych niż tła miejskiego napisane są kursywą, wartość najwyższa dla wszystkich stanowisk czcionką pogrubioną, wartość najniższa czcionką podkreśloną.



Rysunek 11.4-4. Zakres zmienności wartości stężeń średnich rocznych (pionowa kreska) poszczególnych WWA w [ng/m<sup>3</sup>] na 27 stanowiskach pomiarowych PMŚ w Polsce w 2014 r. oraz średnia arytmetyczna stężeń ze wszystkich stanowisk (pozioma niebieska kreska). Opracowanie własne na podstawie danych PMŚ.

Stężenia WWA oznaczane są w pyłe PM10. Z reguły na stanowiskach gdzie notowane są większe stężenia pyłu PM10, większy jest procentowy udział WWA w tym pyłe (Rys. 11.4-5). Można to łączyć z faktem, że zwykle wyższe od przeciętnych stężenia pyłu PM10 występują w rejonach, w których na stężenia PM10 znaczący wpływ ma emisja z niskich emitorów odprowadzających do powietrza spaliny z pieców, kotłów, kominków itp. służących do ogrzewania budynków. Ta kategoria źródeł emisji charakteryzuje się znaczącą emisją WWA do powietrza (Dębski i in., 2014, 2015). W czystych rejonach, oddalonych od obszarów z dużą emisją zanieczyszczeń z ogrzewania budynków, stężenie WWA w pyłe PM10 jest znacznie mniejsze. Wraz ze zbliżaniem się do rejonów o dużym stężeniu PM10 stężenia WWA rosną proporcjonalnie w większym stopniu niż stężenia PM10.



Rysunek 11.4-5. Zależność zawartości WWA w pyłe PM10 w funkcji stężenia PM10 w 2014 r. na stanowiskach pomiarowych PMŚ. Opracowanie własne na podstawie danych PMŚ.

## Stężenia benzo(a)pirenu

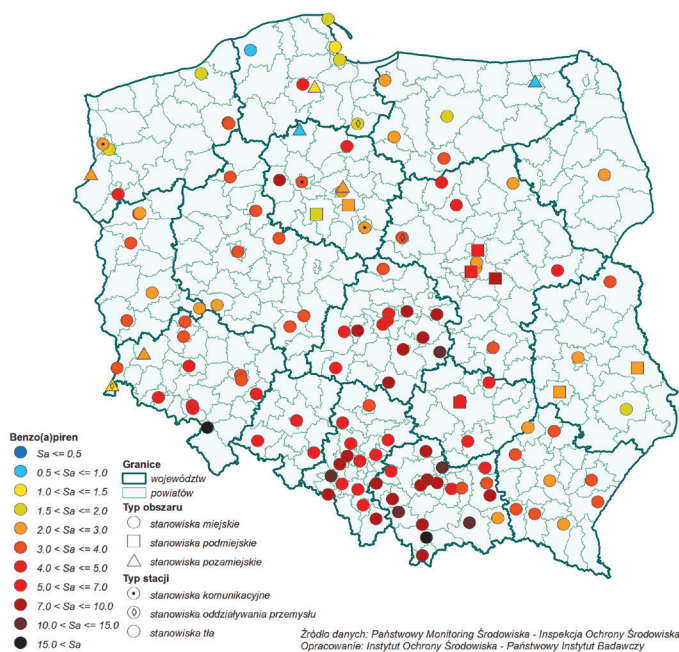
Stężenia benzo(a)pirenu (B(a)P) w powietrzu traktowane są jako wskaźnik zanieczyszczenia powietrza WWA, z której to grupy tylko dla B(a)P określone jest stężenie dopuszczalne, tzw. poziom docelowy, równy  $1 \text{ ng/m}^3$  dla stężenia średniego rocznego<sup>28</sup>.

Pośród 133 stanowisk, z których wyniki uwzględniono przy ocenie zanieczyszczenia powietrza B(a)P w 2014 r., 112 to stanowiska typu tła miejskiego, 6 tła pozamiejskiego, 8 stanowisk tła podmiejskiego, 3 stanowiska komunikacyjne i 4 stanowiska zlokalizowane w strefie oddziaływania emisji przemysłowych (w tym jedno poza obszarem miejskim).

Wartości stężeń średnich rocznych B(a)P zarejestrowanych w 2014 r. na poszczególnych stanowiskach pomiarowych zaprezentowane zostały na mapie na rysunku 11.4-6.

W 2014 r. na 127 stanowiskach (95%) stężenie B(a)P przekraczało poziom docelowy (Tab. 11.4-2). Przekroczenia te wystąpiły we wszystkich województwach. W dwunastu województwach przekroczenia wystąpiły na wszystkich stanowiskach pomiarowych uwzględnionych w analizie. Najwyższe stężenie średnie roczne zanotowano na stacji tła miejskiego w Nowej Rudzie w woj. dolnośląskim ( $17,0 \text{ ng/m}^3$ ). Wyższe niż przeciętne stężenia B(a)P notowane były głównie w miastach południowej i centralnej Polski. Stężenia średnie roczne B(a)P wyższe od  $1 \text{ ng/m}^3$  wystąpiły na 131 ze 133 stanowisk.

Najniższe stężenia uzyskano na stacji tła regionalnego w Puszczy Boreckiej w woj. warmińsko-mazurskim ( $0,6 \text{ ng/m}^3$ ) i na stacji tła pozamiejskiego w Zielonce ( $0,8 \text{ ng/m}^3$ ). Stężenia niższe niż przeciętne dla kraju notowane były na większości stacji położonych w północnej i zachodniej części Polski oraz w województwach podlaskim i lubelskim (Rys. 11.4-6.).



Rysunek 11.4-6. Stężenia średnie roczne benzo(a)pirenu w 2014 r. [ $\text{ng/m}^3$ ]. Opracowanie własne na podstawie danych PMŚ.

<sup>28</sup> Zgodnie z Wytycznymi Komisji Europejskiej do decyzji 2011/850/UE, dotrzymanie poziomu docelowego B(a)P ( $1 \text{ ng/m}^3$ ) sprawdza się po uprzednim zaokrągleniu wartości stężenia średniego rocznego B(a)P do całości. Oznacza to, że zgodnie z ww. Wytycznymi, poziom docelowy uznaje się za przekroczony, jeżeli stężenie średnie roczne B(a)P jest równe lub wyższe  $1,5 \text{ ng/m}^3$ .

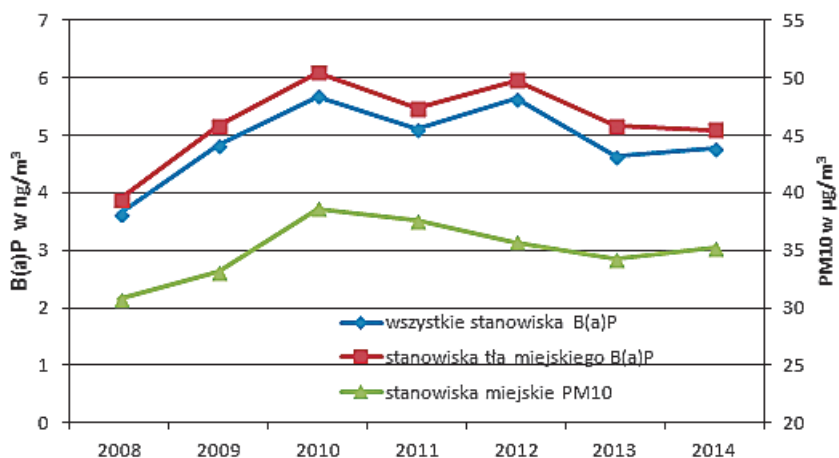
Spośród 112 stanowisk tła miejskiego, na 110 stanowiskach (98%) stężenie B(a)P przekraczało poziom docelowy (Tab. 11.4-2). Przekroczenia wystąpiły we wszystkich województwach. W czternastu województwach przekroczenia te wystąpiły na wszystkich stanowiskach pomiarowych tła miejskiego tam zlokalizowanych.

Tabela 11.4-2. Stężenia średnie roczne benzo(a)pirenu w 2014 r. Opracowanie własne na podstawie danych PMŚ.

Lp.	Województwo	Liczba stanowisk uwzględnionych [-]	Liczba stanowisk z przekroczeniami <sup>1)</sup> [-]	Stężenie średnie roczne B(a)P		
				Wartość minimalna [ng/m <sup>3</sup> ]	Wartość średnia [ng/m <sup>3</sup> ]	Wartość maksymalna [ng/m <sup>3</sup> ]
1	dolnośląskie (Ds)	13	12	1,0	5,05	17,0
2	kujawsko-pomorskie (Kp)	9	8	0,8	3,13	7,7
3	lubelskie (Lb)	5	5	1,8	2,37	3,2
4	lubuskie (Lu)	6	6	2,1	2,96	3,9
5	łódzkie (Ld)	13	13	4,0	7,18	14,6
6	małopolskie (Mp)	19	19	2,6	7,47	15,2
7	mazowieckie (Mz)	11	11	2,2	4,52	8,0
8	opolskie (Op)	3	3	4,5	5,37	6,6
9	podkarpackie (Pk)	9	9	2,7	3,07	3,4
10	podlaskie (Pd)	1	1	2,1	2,1	2,1
11	pomorskie (Pm)	7	4	1,0	2,18	6,4
12	śląskie (Sl)	14	14	3,1	6,58	12,1
13	świętokrzyskie (Sk)	4	4	4,3	5,02	6,1
14	warmińsko-mazurskie (Wm)	5	4	0,6	2,26	3,8
15	wielkopolskie (Wp)	7	7	2,0	3,19	3,6
16	zachodniopomorskie (Zp)	7	7	1,7	2,82	4,9
<b>Razem</b>		<b>133</b>	<b>127</b>	<b>0,6</b>	<b>4,775</b>	<b>17,0</b>

<sup>1)</sup> liczba stanowisk, na których stężenie średnie roczne B(a)P przekroczyło poziom docelowy. Zgodnie z Wytycznymi Komisji Europejskiej do decyzji 2011/850/UE, dotrzymanie poziomu docelowego B(a)P (1 ng/m<sup>3</sup>) sprawdza się po uprzednim zaokrągleniu wartości stężenia średniego rocznego B(a)P do całości. Oznacza to, że zgodnie z ww. Wytycznymi, stężenie docelowe uznaje się za przekroczone, jeżeli stężenie średnie roczne B(a)P jest równe lub wyższe 1,5 ng/m<sup>3</sup>.

Na rysunku 11.4-7 przedstawiono uśrednione dla kraju stężenia średnie roczne B(a)P dla wszystkich stanowisk (przeszło 100 stanowisk pomiarowych) i dla stanowisk tła miejskiego dla lat 2008-2014, a także uśrednione stężenia PM10 dla wszystkich stanowisk miejskich. Podobnie jak w przypadku stężeń PM10, również stężenia B(a)P najwyższe wartości przyjmowały w 2010 r. Średnia arytmetyczna ze stężeń rocznych na stanowiskach tła miejskiego osiągnęła wówczas wartość 6,1 ng/m<sup>3</sup>. W 2012 r. stężenia były wyższe niż rok wcześniej, minimalnie niższe niż w najgorszym, 2010 r. W 2013 r. uśrednione stężenia B(a)P i PM10 były niższe niż rok wcześniej. Średnia ze stężeń B(a)P w miastach w 2014 r. była nieco niższa niż rok wcześniej (5,1 ng/m<sup>3</sup>), przy jednoczesnym niewielkim wzroście średniej ze stężeń średnich rocznych ze wszystkich stanowisk pomiarowych (4,8 ng/m<sup>3</sup>). Stężenia B(a)P utrzymują się od wielu lat na wysokim poziomie, znacznie przekraczającym poziom docelowy.



Rysunek 11.4-7. Uśrednione dla kraju stężenia średnie roczne B(a)P [ng/m<sup>3</sup>] dla wszystkich stanowisk i dla stanowisk tła miejskiego oraz uśrednione dla stanowisk miejskich stężenia średnie roczne pyłu PM10 [µg/m<sup>3</sup>]. Opracowanie własne na podstawie danych PMŚ i AirBase.

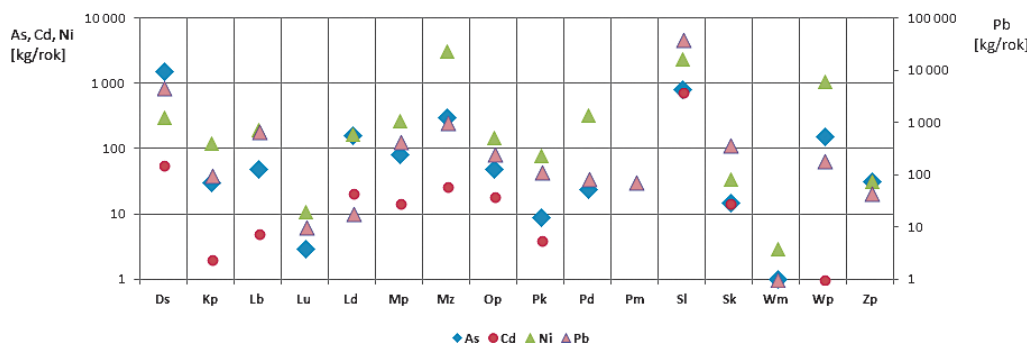
## 11.4.2. METALE CIĘŻKIE

### 11.4.2.1. ARSEN, KADM, NIKIEL I OŁÓW

*mgr Dominik Kobus, mgr inż. Jacek Iwanek, dr inż. Grażyna Mitosek*

Arsen, kadm, nikiel i ołów należą do metali ciężkich będących składnikami pyłu zawieszonego, dla których w prawodawstwie Unii Europejskiej (dyrektywy 2004/107/WE i 2008/50/WE) oraz krajowym ustanowiono wartości kryterialne stężenia w powietrzu. Jednocześnie zanieczyszczenia te zostały objęte obowiązkowymi badaniami w ramach ocen jakości powietrza, pozwalającymi, między innymi, na kontrolę dotrzymywania norm jakości powietrza w tym zakresie na obszarze kraju. Oceny te, podobnie, jak w przypadku pyłu zawieszonego, są oparte przede wszystkim na wynikach pomiarów stężeń wymienionych metali, zawartych w pyłe PM10, z ewentualnym stosowaniem uzupełniających źródeł informacji: modelowania i metod szacowania. W rozdziale przedstawiono informacje dotyczące stężeń wymienionych metali ciężkich w powietrzu w Polsce, oparte na wynikach pomiarów z 2014 r., wykonanych na 95 stacjach pomiarowych pracujących w ramach PMŚ. Spośród tej grupy 6 stacji zlokalizowanych jest na obszarach pozamiejskich, natomiast pozostałą część stanowią stacje miejskie i podmiejskie.

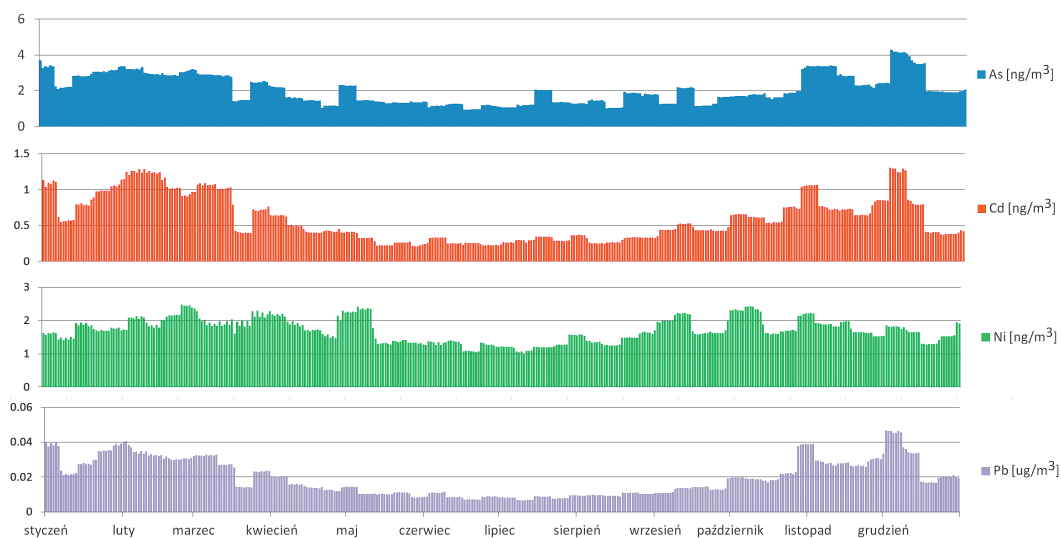
Głównymi źródłami emisji do powietrza rozpatrywanych metali ciężkich są procesy spalania w przemyśle oraz w produkcji i transformacji energii, a także w sektorze komunalno-bytowym. W przypadku niklu jako przeważającą kategorię źródeł wskazuje się procesy spalania poza przemysłem (Dębski i in., 2015). Porównanie emisji arsenu, kadmu, niklu i ołowiu z zakładów szczególnie uciążliwych dla środowiska w województwach wskazuje na bardzo duże regionalne zróżnicowanie wielkości tego typu emisji (Rys. 11.4-8). Prezentowane dane dotyczą zanieczyszczeń wprowadzonych w sposób zorganizowany (tzn. z wszelkiego rodzaju urządzeń technologicznych i grzewczych za pośrednictwem emitorów-kominów, wyrzutni wentylacyjnych) oraz w sposób niezorganizowany (z hałd, składowisk, w toku przeładunku substancji sypkich lub lotnych, z hal produkcyjnych itp.) (GUS, 2014). Nie należy ich utożsamiać z całkowitą emisją metali z obszarów województw. Należy zwrócić uwagę, iż ołów przedstawiono na osobnej skali, a także, iż ze względu na znaczne dysproporcje wielkości emisji w poszczególnych województwach dla ich zobrazowania wykorzystano skalę logarytmiczną.



Rysunek 11.4-8. Porównanie wielkości emisji arsenu (As), kadmu (Cd), niklu (Ni) i ołowiu (Pb) [kg/rok] z zakładów szczególnie uciążliwych w województwach w 2013 r. (skrótów nazw województw podano w tabeli 11.4-2). Opracowanie własne na podstawie danych GUS, 2014.

Regionalne zróżnicowanie wyników pomiarów wielkości stężeń poszczególnych substancji często jest skorelowane z różnicami w wojewódzkich emisjach pochodzących z zakładów szczególnie uciążliwych (Rys. 11.1-10, 11.4-11, Tab. 11-1). Bardzo widoczne jest to w przypadku arsenu, dla którego największe wartości emisji przypadają dla województwa dolnośląskiego, na terenie którego wystąpiły też w roku 2014 najwyższe stężenia, przekraczające, jako jedyne w kraju, wartość docelową ustanowioną dla tego zanieczyszczenia. Dla pozostałych metali największa emisja przypada na województwo śląskie, na obszarze którego występują również najwyższe stężenia. Zauważalne jest również podwyższone, w stosunku do pozostałych województw (z wyłączeniem śląskiego), średnie stężenie niklu na terenie województwa mazowieckiego, które też charakteryzuje się najwyższą emisją tego zanieczyszczenia z zakładów szczególnie uciążliwych. Stężenia metali ciężkich zawartych w pyłe zawieszonym charakteryzuje zmienność sezonowa, podobnie, jak w przypadku PM10 oraz PM2,5. Najwyższe stężenia występują w okresie zimowym i jesiennym, co jest związane ze zwiększoną emisją pyłu pochodzącego z indywidualnych systemów grzewczych oraz często niekorzystnymi warunkami rozpraszania zanieczyszczeń (Rys. 11.4-9).

W 2014 r. najwyższe średnie roczne stężenie **arsenu** wystąpiło w Głogowie, w województwie dolnośląskim (14,5 ng/m<sup>3</sup>, co stanowi ok. 240% poziomu docelowego). Przekroczenie standardu nastąpiło również na dwóch innych stanowiskach położonych w tym województwie: w Legnicy i Polkowicach (odpowiednio: 11 ng/m<sup>3</sup> i 6,5 ng/m<sup>3</sup>). Przekroczenia te zadecydowały o zakwalifikowaniu stref: dolnośląskiej oraz miasta Legnica, jako jedyńskich w kraju, do klasy C w ocenie jakości powietrza pod kątem zanieczyszczenia arsenem w roku 2014. Stężenia arsenu w roku 2013 również przekroczyły poziom docelowy w tych dwóch strefach. Wówczas przekroczenia wystąpiły również w strefie lubuskiej oraz w Zielonej Górze. Na wymienionych stanowiskach w województwie dolnośląskim podwyższone stężenia arsenu występowały w różnych terminach w ciągu całego roku. Brak sezonowego przebiegu wartości stężeń w ciągu roku wskazuje na przemysłowy charakter zanieczyszczenia. Podobne wnioski zawarte są opracowanym dla Legnicy programie ochrony powietrza, gdzie wskazano potencjalny udział emisji powstałej w wyniku procesów hutnictwa rud metali nieżelaznych (HM „Legnica”) (Paciorek i in., 2013). Jedną z potencjalnych przyczyn występowania wysokich stężeń arsenu jest również podwyższona zawartość tego metalu w węglu brunatnym, którego pokłady znajdują się na tym obszarze kraju.

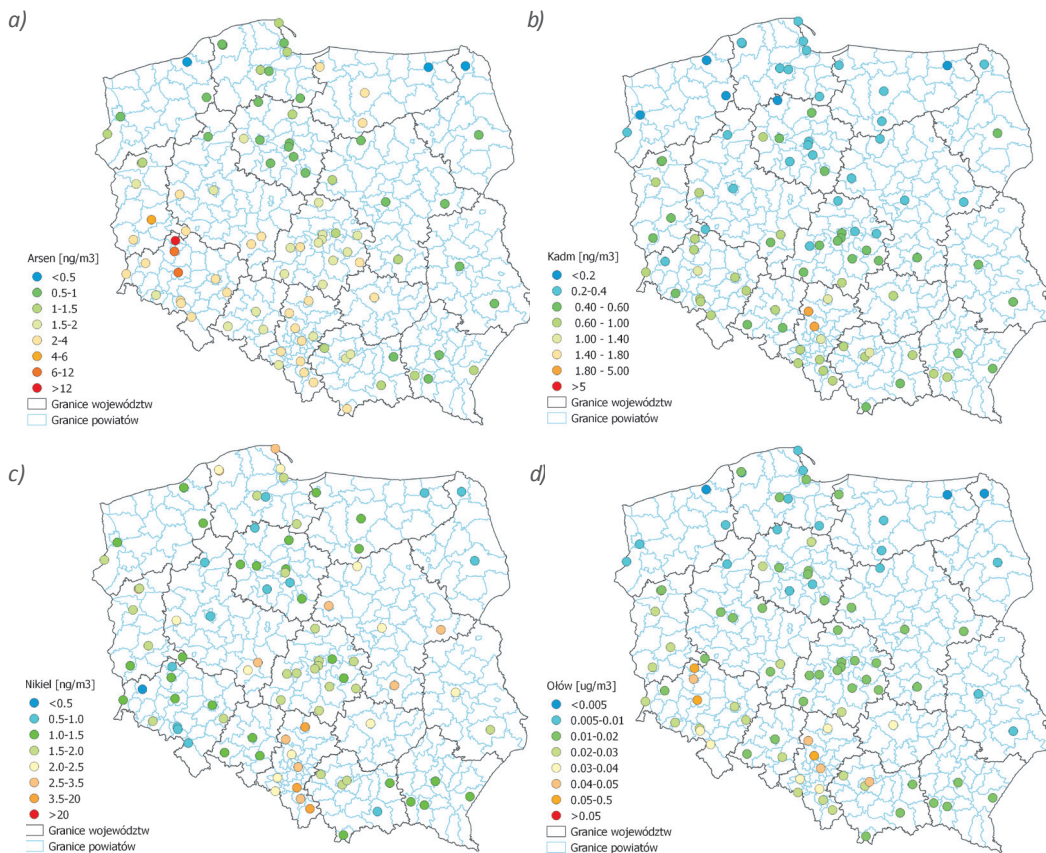


Rysunek 11.4-9. Roczne przebiegi uśrednionych dobowych wartości stężeń arsenu (As), kadmu (Cd) i nikielu (Ni) w [ng/m<sup>3</sup>] oraz ołowiu (Pb) w [µg/m<sup>3</sup>] z wszystkich uwzględnionych stanowisk pomiarowych w 2014 r. Opracowanie własne na podstawie danych PMŚ.

Biorąc pod uwagę uśrednione wartości stężeń ze stanowisk miejskich i podmiejskich, najwyższe stężenia arsenu występują w województwie dolnośląskim. Kolejnymi województwami pod względem wielkości tego wskaźnika dla roku 2014 są: warmińsko-mazurskie, lubuskie, wielkopolskie i śląskie (Rys. 11.4-10a, 11.4-11, 11.4-12). W przypadku województwa warmińsko-mazurskiego, w roku 2014 podwyższone, jakkolwiek niższe od poziomu wartości docelowej, stężenia As wystąpiły zarówno na terenie większych miast (Olsztyn, Elbląg), jak i na stacji zlokalizowanej w mniejszej miejscowości (Nidzica). Była to sytuacja wyjątkowa na tle poprzednich lat, w których stężenia rejestrowane w tym regionie mieściły się na poziomie średnim dla kraju.

Najniższe średnie stężenia w roku 2014 zanotowano na stacjach tła miejskiego w Suwałkach (0,3 ng/m<sup>3</sup>) i w Koszalinie (0,44 ng/m<sup>3</sup>) oraz na pozamiejskiej stacji tła regionalnego Puszcza Borecka (0,47 ng/m<sup>3</sup>). Na stacji tła pozamiejskiego w województwie dolnośląskim (Osieczów) stężenia arsenu zawartego w pyłe PM10 były kilkakrotnie wyższe, niż na podobnych stacjach w innych rejonach kraju, również przewyższając wartości zanotowane na wielu stacjach zlokalizowanych w miastach.

Na żadnym stanowisku w kraju w 2014 r. nie został przekroczony poziom docelowy stężeń **kadmu** zawartego w pyłe PM10. Najwyższe stężenia zanotowano w województwie śląskim: w Tarnowskich Górach (2,74 ng/m<sup>3</sup>) oraz Lublińcu (2,4 ng/m<sup>3</sup>). Jest to związane, między innymi, ze zlokalizowanym w tym rejonie przemysłem hutniczym produkcji cynku i innych metali nieżelaznych. Największe zarejestrowane stężenie stanowi 46% wartości normatywnej. Przy uwzględnieniu uśrednionych danych ze stanowisk miejskich i podmiejskich, najwyższe stężenia wystąpiły w województwach: śląskim, świętokrzyskim (dane tylko z jednego stanowiska) i dolnośląskim, natomiast najniższe w: zachodniopomorskim i pomorskim (Rys. 11.4-11). Wartość średnia roczna 0,13 ng/m<sup>3</sup> zarejestrowana na stacji tła miejskiego w Koszalinie stanowiła najniższą w Polsce. Kolejną (0,15 ng/m<sup>3</sup>) zanotowano na stacji w Puszczy Boreckiej.



Rysunek 11.4-10. Stężenia średnie roczne arsenu [ng/m<sup>3</sup>] (a), kadmu [ng/m<sup>3</sup>] (b), niklu [ng/m<sup>3</sup>] (c) i ołowiu [μg/m<sup>3</sup>] (d) w 2014 r. Opracowanie własne na podstawie danych PMŚ.

Podobnie, jak w przypadku kadmu, również stężenia **niklu**, zmierzone na wszystkich stanowiskach pomiarowych w kraju, mieściły się w roku 2014 poniżej poziomu docelowego. Taka sytuacja miała miejsce we wszystkich dotychczasowych ocenach jakości powietrza, prowadzonych zgodnie z prawodawstwem UE. Najwyższe uśrednione stężenia zanotowano w województwie śląskim, kolejno w: mazowieckim i świętokrzyskim. Na stacji pomiarowej w Żywcu zarejestrowano stężenie średnie 4,5 ng/m<sup>3</sup> (23% normy), co stanowiło najwyższą wartość w kraju. Kolejnymi są wyniki pochodzące z Pszczyny i Częstochowy. Z kolei najniższe stężenia wystąpiły w Osieczowie (województwo dolnośląskie, 0,46 ng/m<sup>3</sup>), Suwałkach i Nowym Sączu.

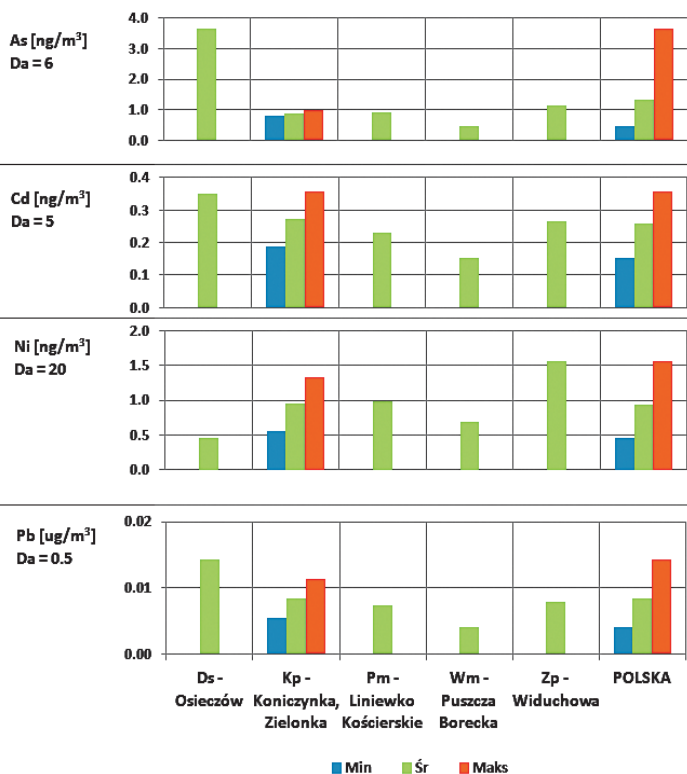
Wartość dopuszczalna ustanowiona dla średnich rocznych stężeń **ołowiu** wynosi 0,5 μg/m<sup>3</sup>. Nie została ona przekroczona w roku 2014, podobnie jak w latach poprzednich, na żadnym stanowisku pomiarowym w kraju. Najwyższe stężenie zanotowano w Tarnowskich Górach (0,06 μg/m<sup>3</sup>, co stanowi ok. 12% normy), Głogowie, Legnicy i Katowicach. Z kolei najniższe stężenia wystąpiły w Suwałkach (0,003 μg/m<sup>3</sup>), w Koszalinie i na stacji tła regionalnego w Puszczy Boreckiej. Średnia obliczona dla wszystkich stanowisk w kraju wynosi 0,019 μg/m<sup>3</sup>, czyli około 4% wartości dopuszczalnej).

Województwa z najwyższymi uśrednionymi stężeniami ołowiu to: śląskie, dolnośląskie i świętokrzyskie, natomiast najniższymi poziomami stężenia tego zanieczyszczenia charakteryzują się województwa: podlaskie, zachodniopomorskie i lubelskie.





Rysunek 11.4-11. Porównanie stężeń średnich rocznych metali ciężkich w województwach w 2014 r. – stacje miejskie i podmiejskie. Dane pochodzące z jednego stanowiska w województwie, zostały przedstawione jako wartość średnia (skrótów nazw województw podano w tabeli 11.4-2). Opracowanie własne na podstawie danych PMŚ.



Rysunek 11.4-12. Porównanie stężeń średnich rocznych metali ciężkich w województwach w 2014 r.– stacje pozamiejskie. Dane pochodzące z jednego stanowiska w województwie, zostały przedstawione, jako wartość średnia. Opracowanie własne na podstawie danych PMŚ.

Najwyższe stężenia rozważanych metali ciężkich występują w południowo-zachodnich rejonach kraju. W przypadku niklu wyróżnia się również obszar centralny - województwo mazowieckie. Poza arsenem, stężenia pozostałych metali ciężkich mieszczą się w limitach ustanowionych w prawodawstwie UE i polskim.

#### 11.4.2.2. RTĘĆ

dr inż. Halina Pyta

Rtęć jest pierwiastkiem toksycznym o silnej aktywności chemicznej i biologicznej, krążącym głównie w obiegu atmosferycznym i hydrobiologicznym. Jakkolwiek w środowisku występuje w ilościach śladowych, to jej aktywność sprawia, że stanowi ona zagrożenie dla organizmów żywych, gdyż nie ulega biodegradacji i gromadzi się w łańcuchach troficznych (zjawisko bioakumulacji). Źródłem rtęci w powietrzu są procesy naturalne (spalanie biomasy i erupcje wulkanów), antropogeniczne (wydobycie i produkcja złota na skalę rzemieślniczą, spalanie paliw kopalnych, metalurgiczna przeróbka rud żelaza i metali nieżelaznych, spalanie odpadów i produkcja cementu) oraz naturalna lub antropogeniczna reemcja z powierzchni lądowych i wodnych (Pacyna i in., 2010).

W powietrzu rtęć obecna jest głównie w postaci par formy elementarnej  $Hg^0$ , nieorganicznych soli i związków organicznych (alkilopochodnych). Może występować w fazie gazowej (np. jako pary  $Hg^0$  lub  $HgCl_2$ ) lub w postaci związanej z cząstkami pyłu zawieszonego. Tę ostatnią, aerozolową postać rtęci ( $Hg_p$ ) oznacza się często akronimem TPM (ang. *Total Particulate Mercury*) lub PBM (ang. *Particulate Bound Mercury*). Rtęć występuje również w chmurach, w formie rozpuszczonej bądź nierozpuszczonej, np. jako molekuly gazu uwięzionego w kryształkach lodu (śniegu) lub jako cząstki stałe zawieszone w kroplach deszczu. Forma jonowa

$\text{Hg}^{2+}$  (rzadziej  $\text{Hg}^+$ ) obecna jest w powietrzu zarówno w fazie gazowej (RGM, ang. *Reactive Gaseous Mercury*), jak i związanej z cząstkami pyłu zawieszonego oraz w postaci rozpuszczonej w wodzie. Rtęć elementarna, z uwagi na bardzo słabą rozpuszczalność w wodzie, występuje zasadniczo w postaci par  $\text{Hg}^0$  i w formie związanej z cząstkami stałymi.

O ile stężenie podstawowej formy rtęci atmosferycznej  $\text{Hg}^0$  wyraża się w  $\text{ng}/\text{m}^3$ , to stężenie rtęci aerozolowej  $\text{Hg}_p$  jest zwykle znacznie niższe, rzędu  $\text{pg}/\text{m}^3$ . W rejonach oddalonych od źródeł emisji antropogenicznej przyjmuje ono wartości rzędu kilku-kilkunastu  $\text{pg}/\text{m}^3$ , np. 1-9  $\text{pg}/\text{m}^3$  w Chuncheon (Korea). W obszarach miejsko-przemysłowych stężenia są zazwyczaj wyższe, a ich wartości zależą od wielkości i charakteru aglomeracji – np. w Michigan (USA) notowano stężenia z przedziału 2-611  $\text{pg}/\text{m}^3$ , w Szanghaju (Chiny) z przedziału 230-529  $\text{pg}/\text{m}^3$ , a w uprzemysłowionym Pekinie (Chiny) z przedziału 180-3510  $\text{pg}/\text{m}^3$  (Kim i in., 2012). Tym niemniej znane są przypadki (procesy pozyskiwania złota w dorzeczu Amazonki, Brazylia), kiedy stężenie  $\text{Hg}_p$  sięgało poziomu 100  $\text{ng}/\text{m}^3$  (Hacon i in., 1995). Udział formy aerozolowej  $\text{Hg}_p$  zazwyczaj nie przekracza kilku % całkowitego stężenia rtęci w powietrzu. Wg badań Hladikovej i in. (2001), prowadzonych w Słowacji w latach 1996-1997, udział  $\text{Hg}_p$  w stężeniu rtęci atmosferycznej wynosił od 0,4% do 42,1% (najwyższe stężenie  $\text{Hg}_p$  odnotowano w rejonie huty miedzi w Krompachach). Średni udział  $\text{Hg}_p$  w obszarach rolniczych Słowacji wynosił 2,3% i był prawie 3-krotnie niższy niż w obszarach zurbanizowanych (6,1%).

Pomimo niewielkiego udziału masowego  $\text{Hg}_p$ , depozycja aerozolowej rtęci stanowi ważny element migracji tego toksycznego pierwiastka w środowisku. Rtęć w postaci aerozolowej jest wynikiem bezpośredniej emisji pyłu zawierającego ten pierwiastek, adsorpcji obecnych w powietrzu par  $\text{Hg}^{2+}$  i gazowej rtęci elementarnej  $\text{Hg}^0$  na cząstkach pyłu zawieszonego oraz rozpuszczania związków Hg w wilgotnych cząstkach aerozoli (Forlano i in., 2000; Malcolm i Keeler, 2007). Przypuszcza się, że im dalej od źródła, tym większy wpływ na stężenie  $\text{Hg}_p$  i chemiczną specjację Hg w pyłe mają wtórne mechanizmy wzbogacania – sorpcja i konwersja rtęci gazowej na granicy faz cząstka stała-powietrze (Sakata i Marumoto, 2002; Xiu i in., 2005).

Czas pozostawania  $\text{Hg}_p$  w powietrzu jest stosunkowo krótki i wynosi od kilku godzin do kilku tygodni, w zależności od prędkości opadania cząstek pyłu o zróżnicowanej wielkości i własnościach fizyko-chemicznych (Schroeder i Munthe, 1998). To sprawia, że w przypadku rtęci występującej w postaci aerozolowej można mówić, co najwyżej, o lokalnej bądź regionalnej skali zanieczyszczenia (w odróżnieniu do inertyjnie chemicznie formy elementarnej  $\text{Hg}^0$ , przenoszonej na dalekie odległości w układzie transgranicznym i transkontynentalnym).

W standardowej analizie próbek pyłu zawieszonego na zawartość Hg podaje się całkowitą masę rtęci i jej związków. Problemy natury analitycznej nie pozwoliły zebrać dostatecznie wielu danych nt. chemicznej specjacji  $\text{Hg}_p$ , która decyduje o biologicznej dostępności tego pierwiastka i potencjalnym zagrożeniu zdrowia. Wyjątek stanowią tu badania prowadzone w Toronto (Kanada) przez Fenga i współpracowników (2004), które wykazały, że głównymi składnikami  $\text{Hg}_p$  są:  $\text{HgO}$  – 40% m/m,  $\text{Hg}^0$  – 27% m/m,  $\text{HgCl}_2$  – 23% m/m,  $\text{HgS}$  – 9% m/m.

Oznaczanie zawartości rtęci w pyłe zawieszonym jest jednym z elementów monitoringu rtęci na stacjach Mercury Deposition Network w USA i w Kanadzie. W krajach UE nie prowadzi się obligatoryjnego monitoringu rtęci aerozolowej, a dyrektywa 2004/107/WE, regulująca kwestie monitorowania rtęci atmosferycznej zawiera jedynie zalecenie prowadzenia takich pomiarów. Istotną przeszkodą w monitorowaniu tej formy rtęci w Europie jest brak uzgodnień odnośnie referencyjnych metodok pomiarowych na wzór tych, które Europejski Komitet Normalizacyjny wprowadził dla całkowitej rtęci gazowej oraz depozycji rtęci (PN-EN 15852:2010; PN-EN 15853:2010). Źródłem kontrowersji są różnice w zakresie pobierania próbek pyłu, preparatyki i metod analizy chemicznej, które decydują o porównywalności wyników pomiarowych.

Próbki pyłu mogą być pobierane w sposób konwencjonalny, metodą filtracji (podkłady o strukturze włóknistej lub membrany z tworzyw sztucznych), za pomocą poborników nisko- (LVS) lub wysokoobjętościowych (HVS), z użyciem oprawek typu filter pack, bądź z separacją frakcji (głowice i impaktory). Wg niektórych autorów konwencjonalna technika filtracji prowadzi w pewnych sytuacjach do błędów. Formy Hg

słabo związane z pyłem mogą być „wydmuchane” (ang. *blow off*) przez strumień przepływającego powietrza lub odparowane z wodą obecną w materiale filtra i w warstwie pyłu. Gdy zebrany na filtrze pył pozostaje w kontakcie z dużą objętością powietrza o wysokim stężeniu gazowej rtęci, niektóre jej formy mogą zostać zaadsorbowane (Landis i in., 2005). W celu uniknięcia oddziaływań między osadzonymi na filtrze cząstkami pyłu a gazową rtęcią zaczęto stosować wstępną denudację fazy gazowej. W monitoringu  $Hg_p$  w USA używa się obecnie denuderów z wewnętrzną powierzchnią powlekaną KCl, umożliwiającą wiązanie RGM (Landis i in., 2002a). Technika ta ma również swoje ograniczenia – sprawdzona została wyłącznie w badaniu drobnych cząstek o średnicy  $<2,5 \mu m$  (grubsze cząstki muszą być usunięte ze strumienia pobieranego powietrza gdyż powodują dezaktywację denudera).

Oznaczanie Hg przebiega zasadniczo z użyciem klasycznych metod spektroskopowych, które wymagają uwolnienia z matrycy próbki formy  $Hg^0$  lub wcześniejszej konwersji  $Hg^{2+}$  ( $Hg^+$ ) do  $Hg^0$ . Przygotowanie próbek odbywa się przez mineralizację w kwasach lub rozkład termiczny. W pierwszej metodzie odzysku rtęć jest wydzielana przy użyciu czynnika utleniającego w silnie kwasowym środowisku, a następnie przez redukcję  $SnCl_2$  (możliwość zanieczyszczenia próbek). Rozkład termiczny polega na wygrzewaniu próbki pyłu w wysokiej temperaturze (ok.  $900^\circ C$ ), w której wszystkie formy rtęci mogą być termicznie zdesorbowane i przekształcone w formę elementarną. Przy stosowaniu ultra czystych odczynników do mineralizacji i zachowaniu reżimów czystości pomieszczeń laboratoryjnych obie metody odzysku dają porównywalne rezultaty (Szmyd i in., 2006).

W detekcji rtęci wykorzystuje się technikę zimnych par w układzie atomowej spektrometrii absorpcyjnej (CVAAS, *Cold Vapour Atomic Absorption Spectrometry*), bądź znacznie czulszej spektrometrii fluorescencyjnej (CVAFS, *Cold Vapour Atomic Fluorescence Spectrometry*). Znane są również przypadki zastosowania niektórych metod analizy jądrowej – np. neutronowej analizy aktywacyjnej (NAA, *Neutron Activation Analysis*) lub emisji promieniowania X wzbudzonej protonami (PIXE, *Particle Induced X-Ray Emission*). Obie metody to techniki nieniszczące, stosowane do analizy powierzchniowej lub cienkich warstw, które mają jednak swoje ograniczenia. PIXE nie nadaje się do analizy lotnych związków Hg. NAA ma względnie wysoki próg detekcji, jest czuła na obecność niektórych pierwiastków zawartych w materiale filtracyjnym, co może zmieniać obraz widma i wymaga długiego czasu naświetlania próbki (Pyta, 2010).

W dalszej części niniejszego podrozdziału przedstawiono wyniki pomiarów stężenia  $Hg_p$  w różnych frakcjach pyłu zawieszonego, na stanowiskach reprezentatywnych dla warunków tła miejskiego (stanowisko IPIŚ PAN w Zabrze, aglomeracja górnośląska) i pozamiejskiego (stanowiska WIOŚ w Katowicach: Złoty Potok – stacja tła regionalnego, Godów – stanowisko przygraniczne). Zaprezentowane wyniki spełniają warunki porównywalności danych, zarówno w zakresie pobierania prób i oceny stężenia pyłu metodą grawimetryczną, które przebiegały zgodnie z zaleceniami właściwych norm (PN-EN 12341:2006 i PN-EN 14907:2006), jak również w zakresie analizy chemicznej. Oznaczenia wszystkich próbek pyłu na zawartość Hg wykonano w laboratorium Zespołu Imisji IPIŚ PAN z zastosowaniem tej samej procedury badawczej. Oznaczenie polegało na termicznym rozkładzie próbki i detekcji uwolnionych par  $Hg^0$  techniką CVAAS z wykorzystaniem analizatora MA-2 (Nippon Instr. Co.), zaopatrzonego w piec do katalitycznego utleniania produktów rozkładu i mokry układ eliminacji artefaktów oraz wewnętrzny amalgamator, poprawiający selektywność odczytu. Kalibrację przeprowadzono metodą roztworów wzorcowych, a walidację – z użyciem certyfikowanych materiałów odniesienia NIST 1633b i 2583. Metodykę analityczną opisano szczegółowo m.in. w pracy Pyta i in. (2012).

I tak, w tabeli 11.4–3 zestawiono wyniki nieciągłej rocznej serii dobowych pomiarów stężenia  $Hg_p$  i zawartości Hg w pyłe na stanowisku w Zabrze, w zakresie całkowitego pyłu zawieszonego TSP i niezależnie – frakcji PM<sub>10</sub>, PM<sub>2,5</sub> i PM<sub>1</sub>. Pomiarów prowadzono od końca maja 2011 r. do czerwca 2012 r. z częstością 8 – 10 w miesiącu, przy użyciu poborników LVS, pracujących równolegle z jednakową wydajnością  $2,3 m^3/h$ . Celem pomiarów było określenie poziomów rtęci w różnych frakcjach PM, z pokazaniem zależności wynikających z sezonowej zmienności warunków meteorologicznych i wielkości emisji oraz oceną dystrybucji rtęci pomiędzy te frakcje pyłu, które z uwagi na wielkość cząstek wnikają do układu oddechowego.

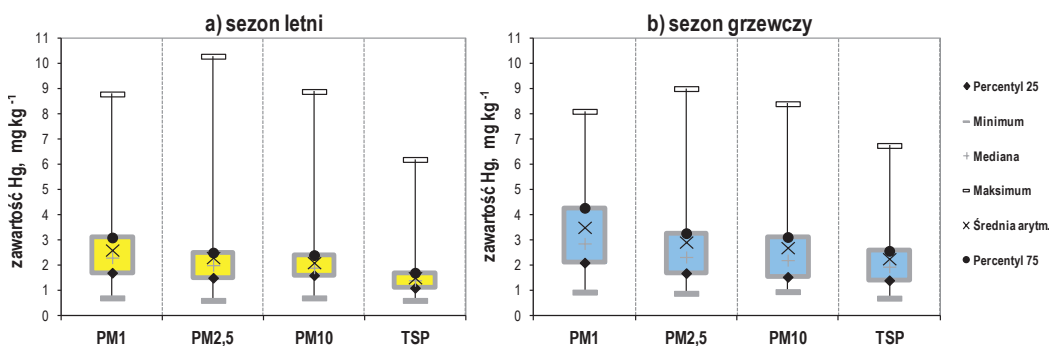
Przeciętne w analizowanym okresie stężenie rtęci związanej z PM1, PM2,5, PM10 i TSP przyjmowało wartości odpowiednio 44, 111, 143 i 150 pg/m<sup>3</sup>. Dla porównania, stężenie rtęci związanej z frakcją PM2,5 w uprzemysłowionym Detroit (USA), zmieniało się w granicach od 2 do 160 pg/m<sup>3</sup>, przyjmując średnio 21 pg/m<sup>3</sup> (Liu i in., 2007). Względnie wysokie poziomy stężenia rtęci aerozolowej w Zabrze są ściśle związane z wysokim zapyleniem powietrza w śląskich miastach, gdzie na emisję z sektora komunalno-bytowego nakłada się emisja z licznych źródeł energetyki zawodowej, przemysłowej i szeregu nieenergetycznych procesów wytwórczych. Problem emisji komunalnej jest szczególnie widoczny w Zabrzu, mieście o stosunkowo słabo rozwiniętej sieci ciepłowniczej w porównaniu do innych miast regionu.

Zaobserwowano wyraźną sezonową zmienność stężenia Hg<sub>p</sub>, w konsekwencji sezonowych zmian stężenia pyłu zawieszonego. W zależności od frakcji, stężenie aerozolowej rtęci było w sezonie grzewczym wyższe niż w sezonie letnim od 2 do 4 razy.

Tabela 11.4-3. Stężenie rtęci związanej z pyłem [pg/m<sup>3</sup>], stężenie pyłu [μg/m<sup>3</sup>] i zawartość Hg w przeliczeniu na masę próbki pyłu [mg/kg] – statystyki opisowe rocznej serii pomiarów w Zabrzu, 2011-2012. Źródło: Pyta i in., 2012.

Okres pomiarowy	Parametr statystyczny	Stężenie rtęci [pg/m <sup>3</sup> ]				Stężenie pyłu [μg/m <sup>3</sup> ]				Zawartość rtęci w pyłe [mg/kg]			
		PM1	PM2,5	PM10	TSP	PM1	PM2,5	PM10	TSP	PM1	PM2,5	PM10	TSP
Sezon letni	Średnia arytm.	29,6	43,0	62,1	71,5	12,6	20,1	31,2	50,5	2,6	2,3	2,1	1,5
	Odchylenie stand.	16,1	28,8	33,0	37,5	6,1	9,7	13,7	20,2	1,5	1,7	1,3	0,9
	Mediana	25,8	33,7	52,4	60,2	11	18	28	48	2,3	2,0	1,9	1,4
	Minimum	7,3	8,5	17,4	20,4	5	7	10	14	0,7	0,3	0,7	0,6
	Maksimum	94,6	161,1	193,8	193,0	31	56	79	112	8,8	10,3	8,9	6,2
	Ilość pomiarów	59	59	59	59	59	59	59	59	59	59	59	59
Sezon grzewczy	Średnia arytm.	57,7	174,1	220,0	222,7	18,6	69,4	94,5	110,4	3,5	2,9	2,7	2,3
	Odchylenie stand.	36,8	127,7	167,4	170,2	10,9	52,1	78,2	86,7	1,9	1,9	1,7	1,3
	Mediana	45,7	131,7	161,7	165,7	16	58	75	90	2,9	2,3	2,2	1,9
	Minimum	13,0	19,9	25,1	37,7	3	9	9	10	0,9	0,9	0,9	0,7
	Maksimum	156,8	598,5	917,9	935,2	48	269	427	467	8,1	9,0	8,4	6,8
	Ilość pomiarów	63	63	63	63	63	63	63	63	63	63	63	63
Średnio	Średnia arytm.	44,1	110,7	143,0	150,3	15,7	45,8	63,9	82,0	3,1	2,6	2,4	1,9
	Odchylenie stand.	31,9	114,4	145,1	146,3	9,4	45,4	65,1	70,8	1,8	1,8	1,5	1,2
	Mediana	33,7	69,6	95,9	96,9	13	28	42	61	2,7	2,1	2,1	1,6
	Minimum	7,3	8,5	17,4	20,4	3	7	9	10	0,7	0,3	0,7	0,6
	Maksimum	156,8	598,5	917,9	935,2	48	269	427	467	8,8	10,3	8,9	6,8
	Ilość pomiarów	122	122	122	122	122	122	122	122	122	122	122	122

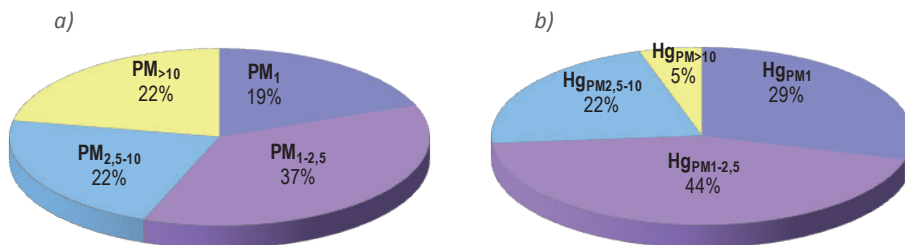
Warto jednak zauważyć, że w przypadku rtęci następował wyższy wzrost stężenia niż wynikałoby to z sezonowych zmian stężenia pyłu. O ile średnie stężenie TSP w sezonie grzewczym było 2,2-krotnie wyższe niż w sezonie letnim, to średnie stężenie rtęci związanej z TSP okazało się wyższe w sezonie grzewczym 3,1-krotnie. W przypadku PM10 stosunek średniego stężenia pyłu w sezonie grzewczym i letnim wynosił 3,0, a w przypadku stężenia rtęci w PM10 było to już 3,5. Dla PM2,5 stosunek stężeń pyłu w obu sezonach wyniósł 3,5, a stosunek stężeń rtęci w tej frakcji aż 4,0. I dalej, dla PM1 stosunek stężeń pyłu w obu sezonach wyniósł 1,5, a stosunek stężeń rtęci związanej z PM1 w sezonie grzewczym i letnim był równy 1,9. Tak więc, w sezonie grzewczym następuje wzbogacenie pyłu rtęcią w porównaniu do sezonu letniego i dotyczy to zwłaszcza frakcji cząstek drobnych. Średnia zawartość rtęci w TSP wynosiła 1,9 mg/kg, natomiast we frakcjach PM10, PM2,5 i PM1 było to odpowiednio 2,4 mg/kg, 2,6 mg/kg i 3,1 mg/kg. W sezonie grzewczym odnotowano wzrost zawartości rtęci w poszczególnych frakcjach pyłu w stosunku do wielkości typowych dla sezonu letniego o 30% do 50%. Zjawisko to ma prawdopodobnie charakter wtórny i jest efektem niższej temperatury powietrza w chłodniejszym półroczu, sprzyjającej kondensacji par rtęci na cząstkach pyłu zawieszonych (Liu i in., 2007). Opisane różnice w sezonowym rozkładzie zawartości rtęci w przeliczeniu na masę poszczególnych frakcji pyłu ilustruje rysunek 11.4-13. W sezonie grzewczym widać wyżej ulokowaną średnią i medianę oraz szerszy obszar międzykwartylowy (od 25-go do 75-go percentyla).



Rysunek 11.4-13. Wykres skrzynkowy zawartości rtęci w przeliczeniu na masę próbki pyłu PM1, PM2,5, PM10 i TSP w sezonie (a) letnim i (b) grzewczym, Zabrze 2011-2012. Źródło: Pyta i in., 2012.

Oceniając udział stężenia rtęci związanej z poszczególnymi frakcjami pyłu w stężeniu rtęci w TSP (dystrybucję rtęci pomiędzy różne frakcje PM), można zauważyć, że nie układa się on proporcjonalnie do udziału stężenia odpowiednich frakcji pyłu w stężeniu TSP (Rys. 11.4-14). Jedyne 5% masy rtęci związanej z pyłem zatrzymuje się w grubszej frakcji PM<sub>>10</sub>, której udział w TSP stanowi aż 22%. Pozostałe 95% Hg<sub>p</sub> przypada na frakcję inhalabilną PM10. Wzbogacaniu rtęcią podlega zasadniczo pył respirabilny PM2,5, a w obrębie tej frakcji – szczególnie silnie wzbogacony jest pył submikronowy PM1, którego cząstki są zdolne pokonywać barierę ścian komórkowych i dostawać się do krwiobiegu. Tak więc, aż 73% masy rtęci związanej z TSP przypada na frakcję PM2,5, w tym 29% masy rtęci związanej z fazą stałą aerozolu atmosferycznego występuje we frakcji PM1. Nie zauważono dodatkowego wzbogacenia rtęcią frakcji grubej PM2,5-10. Zarówno udział masowy cząstek grubych w stężeniu TSP jak i udział stężenia Hg<sub>PM2,5-10</sub> w stężeniu Hg<sub>TSP</sub> był taki sam i wyniósł 22%.

Zbliżoną dystrybucję rtęci do obserwowanej w Zabrzu uzyskano w badaniach prowadzonych w Chinach. Np. w Szanghaju prawie 50% masy rtęci występowało w pyłe o średnicy <1,6 μm (Xiu i in., 2005). W Pekinie 73% masy rtęci zawarte było w pyłe o średnicy < 3,3 μm, a 85% masy rtęci aerozolowej związane było z frakcją < 7 μm (Wang i in., 2006).



Rysunek 11.4-14. Udział procentowy (a) stężenia PM<sub>1</sub>, PM<sub>1-2,5</sub>, PM<sub>2,5-10</sub> i PM<sub>>10</sub> w stężeniu TSP oraz (b) stężenia rtęci związanej z PM<sub>1</sub>, PM<sub>1-2,5</sub>, PM<sub>2,5-10</sub> i PM<sub>>10</sub> w stężeniu rtęci w TSP, Zabrze 2011-2012. Źródło: Pyta i in., 2012.

Pokazane przykłady dystrybucji masy Hg<sub>p</sub> wskazują, że:

- pierwotne procesy pochodzenia rtęci w pyłe mają charakter wysokotemperaturowy (stąd wyższa zawartość Hg w drobnych cząstkach kondensacyjnych);
- równie istotne są wtórne procesy wzbogacania pyłu w powietrzu przez sorpcję rtęci gazowej, której stężenie jest o 2 rzędy wielkości wyższe (efektywność sorpcji rośnie ze spadkiem wielkości cząstek pyłu);
- wzbogacaniu pyłu rtęcią sprzyja wysoka zawartość węgla elementarnego EC i sam mechanizm filtracji pyłu na etapie pobierania próbek (drobniejsze cząstki pyłu, o wyższej zawartości EC silniej adsorbują rtęć gazową ze strumienia przepływającego powietrza i łatwiej zatrzymują ją w przestrzeni międzyporowej warstwy wydzielonego pyłu).

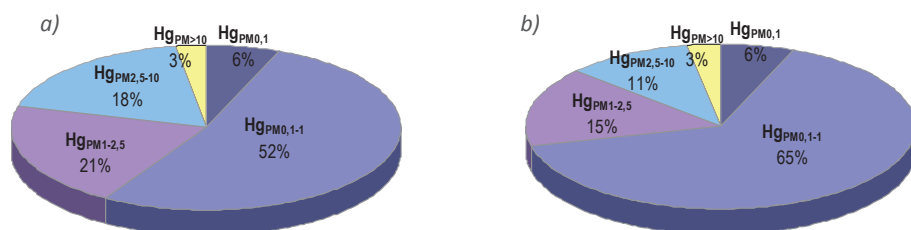
W celu uszczegółowienia dystrybucji rtęci aerozolowej na stanowisku w Zabrzu przeprowadzono eksperyment z wykorzystaniem impaktora kaskadowego (DLPI firmy Dekati), który pracując z wydajnością 1,8 m<sup>3</sup>/h umożliwił rozdzielanie aerozolu atmosferycznego na 13 frakcji ziarnowych w zakresie średnicy aerodynamicznej cząstek D<sub>p</sub> od 30 nm do > 10 μm. Próbkę pyłu pobierano okresowo w cyklach 3-dobowych, w okresie od stycznia do grudnia 2013 r. łącznie pobrano 16 serii próbek, po 8 w sezonie letnim i grzewczym. Ze względu na możliwość zanieczyszczenia próbek rtęcią obecną w pomieszczeniu wagowym (śladowe ilości analitu na poszczególnych stopniach impaktora), filtry nie były kondycjonowane i ważone, nie określono zatem zawartości Hg w przeliczeniu na masę pyłu. W tabeli 11.4-4 zestawiono uśrednione wyniki pomiarów dla 13 frakcji PM oraz dane o stężeniu Hg<sub>p</sub>, uzyskane po skumulowaniu do podstawowych frakcji ziarnowych: PM<sub>0,1</sub>, PM<sub>1</sub>, PM<sub>2,5</sub>, PM<sub>10</sub> i łącznie dla całkowitego pyłu zawieszzonego TSP.

Średnie stężenia Hg<sub>p</sub> skumulowane do TSP oraz frakcji PM<sub>10</sub>, PM<sub>2,5</sub>, PM<sub>1</sub> i PM<sub>0,1</sub> wynosiły odpowiednio 66, 64, 56, 45 i 4 pg/m<sup>3</sup>. Jak widać pobieranie próbek pyłu techniką impakcyjną daje nieco inne wartości stężenia Hg<sub>p</sub> niż wcześniej przy metodzie filtracji. Różnice te są już mniej widoczne przy ocenie dystrybucji Hg<sub>p</sub>. I tak, niemal cała masa Hg<sub>p</sub> (97%) okazała się być związana z frakcją inhalabilną PM<sub>10</sub>. Prawie 85% tej formy rtęci zawiera frakcja respirabilna PM<sub>2,5</sub>, z czego aż 68% stanowi rtęć przenoszona przez submikronowe cząstki PM<sub>1</sub>, które docierają do pęcherzyków płuc. Cząstki ultradrobne PM<sub>0,1</sub>, o wielkości umożliwiającej bezpośrednie wnikanie do krwiobiegu, wiążą tylko 6% masy Hg<sub>p</sub>.

Tabela 11.4-4. Stężenie rtęci aerozolowej  $Hg_p$  [ $\mu g/m^3$ ] dla różnych wielkości cząstek aerozolu atmosferycznego, Zabrze 2013 (źródło: Pyta i Rogula-Kozłowska, 2014).

Średnica cząstek [ $\mu m$ ]	Stężenie $Hg_p$ [ $\mu g/m^3$ ]		
	Sezon letni	Sezon grzewczy	Średnio
$0,03 \leq D_p < 0,06$	1,5	3,4	2,6
$0,06 \leq D_p < 0,108$	0,7	2,0	1,5
$0,108 \leq D_p < 0,17$	1,0	3,7	2,6
$0,17 \leq D_p < 0,26$	1,8	7,7	5,2
$0,26 \leq D_p < 0,4$	3,2	14,2	9,5
$0,4 \leq D_p < 0,65$	6,9	19,0	13,8
$0,65 \leq D_p < 1$	6,3	12,3	9,8
$1 \leq D_p < 1,6$	4,8	8,0	6,6
$1,6 \leq D_p < 2,5$	2,8	5,4	4,3
$2,5 \leq D_p < 4,4$	3,2	4,7	4,1
$4,4 \leq D_p < 6,8$	2,0	2,6	2,4
$6,8 \leq D_p < 10$	1,5	2,0	1,8
$D_p \geq 10$	0,9	2,4	1,8
Frakcja PM	Po skumulowaniu do głównych frakcji PM		
PM <sub>0,1</sub>	2,2	5,4	4,0
PM <sub>1</sub>	21,5	62,3	44,8
PM <sub>2,5</sub>	29,1	75,8	55,8
PM <sub>10</sub>	35,8	85,1	63,9
TSP	36,7	87,5	65,7

W przypadku każdego z 13 przedziałów frakcyjnych odnotowano 2-3-krotny wzrost stężenia  $Hg_p$  w sezonie grzewczym. Jak zauważono wcześniej, większy wzrost stężenia  $Hg_p$  można zaobserwować w obrębie cząstek drobniejszych, jako rezultat wyższej emisji pierwotnej (większy udział silniej wzbogaconego rtęcią drobnego pyłu kondensacyjnego z procesów spalania) oraz sorpcji gazowej rtęci na drobniejszych cząstkach sadzy w warunkach niższej temperatury otoczenia. Nie dotyczy to jednak frakcji cząstek ultradrobnych PM<sub>0,1</sub>. Jakkolwiek stężenie  $Hg_{PM_{0,1}}$  wzrosło w sezonie grzewczym 2,5-krotnie, to udział  $Hg_{PM_{0,1}}$  w całkowitym stężeniu rtęci związanej z TSP był w obu sezonach jednakowy (Rys. 11.4-15).

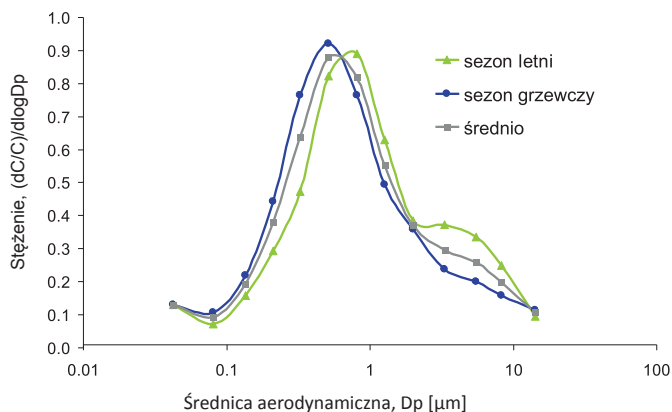


Rysunek 11.4-15. Udział procentowy stężenia rtęci w PM<sub>0,1</sub>, PM<sub>0,1-1</sub>, PM<sub>1-2,5</sub>, PM<sub>2,5-10</sub> i PM<sub>>10</sub> w całkowitym stężeniu rtęci związanej z TSP w sezonie (a) letnim i (b) grzewczym, Zabrze 2013. Źródło: Pyta i Rogula-Kozłowska, 2014.



Podobnie jest w przypadku rtęci związanej z cząstkami najgrubszymi  $PM_{>10}$ . Zasadnicze różnice objęły dominującą frakcję masową  $Hg_p$ , związaną z  $PM_{0,1-1}$ , której stężenie w sezonie grzewczym było 3-krotnie wyższe, a udział masowy był wyższy o 13%. Wzrost udziału masowego  $Hg_{PM_{0,1-1}}$  w sezonie grzewczym odbył się kosztem udziału dwóch pozostałych frakcji  $Hg_p$ , związanych z grubszymi cząstkami  $PM_{2,5-10}$  i  $PM_{1-2,5}$ .

Szczegółowy obraz rozkładu stężenia  $Hg_p$  ze zmianą wielkości cząstek aerozolu przedstawiono na rysunku 11.4-16. Udział stężenia każdej frakcji (dC) w całkowitym stężeniu rtęci aerozolowej (C) został odniesiony do logarytmu szerokości przedziału ziarnowego. Zlogarytmowano również skalę średnicy aerodynamicznej  $D_p$ .



Rysunek 11.4-16. Rozkład masy  $Hg_p$  względem średnicy cząstek dla danych uśrednionych w sezonie letnim, grzewczym oraz w całym okresie pomiarowym. Źródło: Pyta i Rogula-Kozłowska, 2014.

Jak się okazało, rozkład stężenia rtęci aerozolowej w Zabrzu miał charakter bimodalny z wyraźnym maksimum w przedziale średnic  $0,4 - 1 \mu m$  i ledwie zarysowaną drugą modą w przedziale średnic  $2,5 - 4,4 \mu m$ , która staje się bardziej widoczna w sezonie letnim i zanika w sezonie grzewczym. Uzyskane wyniki potwierdzają prawidłowości odnotowane przez innych autorów (Landis i in., 2002b; Kim i in., 2012). Dotyczy to bimodalnego charakteru rozkładu masy  $Hg_p$  i charakterystycznego przesunięcia mody rozkładu w kierunku grubszych cząstek w sezonie letnim. Na stanowisku w Zabrzu objawia się to przesunięciem maksimum rozkładu z przedziału średnic  $0,4 - 0,65 \mu m$  w sezonie grzewczym do przedziału  $0,65 - 1 \mu m$  w sezonie letnim oraz wyodrębnieniem drugiej mody w przedziale cząstek grubych  $2,5 - 4,4 \mu m$ . Wydaje się, że główne maksimum rozkładu stężenia  $Hg_p$  w przedziale średnic  $0,4 - 1 \mu m$  może mieć charakter uniwersalny i występuje niezależnie od warunków emisyjnych, meteorologicznych i topograficznych. Natomiast kolejne mody w przedziale cząstek o średnicy pomiędzy  $0,1$  a  $2 \mu m$  lub w obrębie frakcji nukleacji (cząstki o średnicy do  $0,1 \mu m$ ), co zostało zaobserwowane w jednostkowych przypadkach rozkładu w Zabrzu, mają charakter ściśle lokalny, nie występują powszechnie i mogą pojawiać się okresowo.

W dalszej kolejności przedstawiono parametry rozkładu stężenia i zawartości rtęci w próbkach pyłu  $PM_{2,5}$ , pobieranego na dwóch stanowiskach tła pozamiejskiego w woj. śląskim – w Godowie (przy granicy polsko-czeskiej) oraz w Złotym Potoku (Jura Krakowsko-Częstochowska, 20 km na pd-wsch od Częstochowy). Na obu stanowiskach, służby WIOŚ w Katowicach, realizując założenia programu PMŚ, prowadzą ciągłe 24h pomiary stężenia  $PM_{2,5}$ . W okresie od stycznia do grudnia 2013 r., niewykorzystane przez WIOŚ fragmenty filtrów były przekazywane do IPIŚ PAN, gdzie wykonywano oznaczenia zawartości rtęci i różnych form węgla – OC, EC i całkowitego TC (Total Carbon). Celem eksperymentu była weryfikacja tezy o podobieństwie rozkładu stężenia rtęci aerozolowej  $Hg_p$  i węgla C, w warunkach oddziaływania nielicznych i względnie odległych źródeł emisji, wspólnych dla obu pierwiastków (termiczna konwersja surowców energetycznych, minerałów i produktów zawierających Hg i C). Wyniki pomiarów zawartości Hg i oznaczanych form C oraz ich stężenie i stężenie  $PM_{2,5}$  zestawiono w tabelach 11.4-5 i 11.4-6.

Tabela 11.4-5. Zawartość rtęci i węgla w PM<sub>2,5</sub> oraz stężenie rtęci, węgla i PM<sub>2,5</sub> – statystyki opisowe rocznej serii pomiarów w Godowie, 2013 r. Źródło: Pyta i in., 2014.

Parametr	Zawartość Hg <sub>p</sub> [ng/mg]	Zawartość C [μg/mg]			Stężenie Hg <sub>p</sub> [pg/m <sup>3</sup> ]	Stężenie C [μgm <sup>-3</sup> ]			Stężenie PM <sub>2,5</sub> [μg/m <sup>3</sup> ]
		OC	EC	TC		OC	EC	TC	
<b>Sezon letni</b>									
Średnia	2,1	334,1	69,9	403,9	46,4	7,7	1,5	9,3	22,0
Odchylenie stand.	1,0	80,3	23,1	95,9	37,7	6,8	1,3	8,0	14,8
Minimum	0,6	101,3	15,4	118,7	11,7	1,5	0,2	1,7	7,8
Maksimum	6,9	555,1	184,7	630,5	250,2	50,0	10,4	60,4	111,6
Mediana	1,9	334,2	68,3	403,7	35,6	6,0	1,3	7,3	18,3
Ilość pomiarów	178	183	182	182	178	183	182	182	183
<b>Sezon grzewczy</b>									
Średnia	2,9	414,9	57,6	472,4	160,6	26,6	3,2	29,9	58,7
Odchylenie stand.	1,2	106,3	19,2	109,1	100,9	20,7	2,4	22,6	37,6
Minimum	1,0	139,0	17,5	171,6	15,2	1,9	0,4	2,4	9,2
Maksimum	7,1	612,6	119,4	672,5	469,3	109,8	12,3	120,5	211,3
Mediana	2,6	419,3	54,6	483,1	143,3	21,9	2,6	24,7	54,2
Ilość pomiarów	161	164	164	164	161	164	164	164	165
<b>Średnio</b>									
Średnia	2,5	372,3	64,0	436,4	100,7	16,7	2,4	19,0	39,4
Odchylenie stand.	1,2	101,8	22,2	107,8	93,9	17,8	2,1	19,5	33,5
Minimum	0,6	101,3	15,4	118,7	11,7	1,5	0,2	1,7	7,8
Maksimum	7,1	612,6	184,7	672,5	469,3	109,8	12,3	120,5	211,3
Mediana	2,2	370,3	61,9	440,2	61,6	7,9	1,7	9,6	24,6
Ilość pomiarów	339	347	346	346	339	347	346	346	348

Tabela 11.4-6. Zawartość rtęci i węgla w PM<sub>2,5</sub> oraz stężenie rtęci, węgla i PM<sub>2,5</sub> – statystyki opisowe rocznej serii pomiarów w Złotym Potoku, 2013 r. Źródło: Pyta i in., 2014.

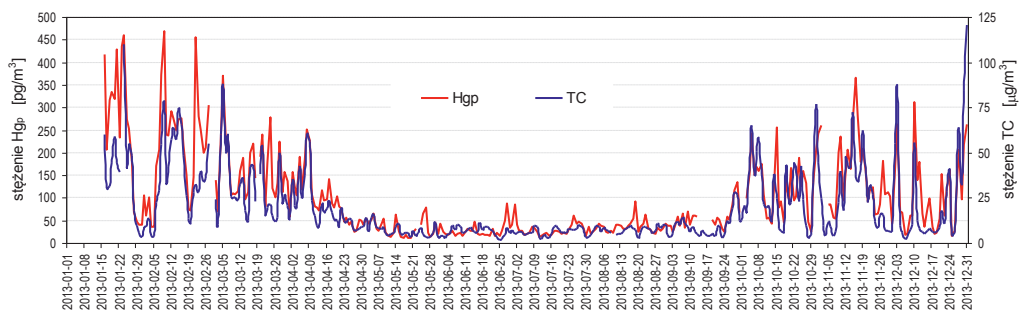
Parametr	Zawartość Hg <sub>p</sub> [ng/mg]	Zawartość C [μg/mg]			Stężenie Hg <sub>p</sub> [pg/m <sup>3</sup> ]	Stężenie C [μg/m <sup>3</sup> ]			Stężenie PM <sub>2,5</sub> [μg/m <sup>3</sup> ]
		OC	EC	TC		OC	EC	TC	
<b>Sezon letni</b>									
Średnia	2,6	306,6	56,7	362,6	40,0	4,9	0,9	5,8	16,3
Odchylenie stand.	1,3	66,6	17,8	79,8	21,7	1,8	0,4	2,2	5,4
Minimum	0,6	133,0	23,6	156,6	12,2	2,0	0,3	2,4	8,2
Maksimum	7,4	519,2	124,8	637,6	157,8	12,6	2,2	14,7	37,1
Mediana	2,3	304,6	53,8	353,2	36,1	4,5	0,8	5,2	14,9
Ilość pomiarów	158	160	159	159	158	160	159	159	161

Parametr	Zawartość Hg <sub>p</sub> [ng/mg]	Zawartość C [μg/mg]			Stężenie Hg <sub>p</sub> [pg/m <sup>3</sup> ]	Stężenie C [μg/m <sup>3</sup> ]			Stężenie PM2,5 [μg/m <sup>3</sup> ]
		OC	EC	TC		OC	EC	TC	
<b>Sezon grzewczy</b>									
Średnia	3,0	387,4	73,1	460,5	81,0	11,1	2,0	13,1	28,9
Odchylenie stand.	1,4	69,0	22,5	87,8	51,7	6,6	1,1	7,6	16,2
Minimum	1,0	193,2	36,2	235,2	23,0	3,2	0,6	3,9	7,6
Maksimum	7,3	603,9	161,5	732,0	376,0	51,0	9,9	60,8	120,3
Mediana	2,8	386,2	69,3	456,6	64,7	9,7	1,8	11,8	24,9
Ilość pomiarów	173	179	179	179	173	179	179	179	181
<b>Średnio</b>									
Średnia	2,8	349,3	65,4	414,4	61,4	8,2	1,5	9,7	23,0
Odchylenie stand.	1,4	78,9	21,9	97,2	45,1	5,8	1,0	6,8	13,9
Minimum	0,6	133,0	23,6	156,6	12,2	2,0	0,3	2,4	7,6
Maksimum	7,4	603,9	161,5	732,0	376,0	51,0	9,9	60,8	120,3
Mediana	2,5	350,0	60,6	410,4	47,9	6,5	1,3	7,7	19,1
Ilość pomiarów	331	339	338	338	331	339	338	338	342

Zastosowaną metodykę oznaczania zawartości różnych form C w PM2,5 opisał szczegółowo Klejnowski i in. (2012).

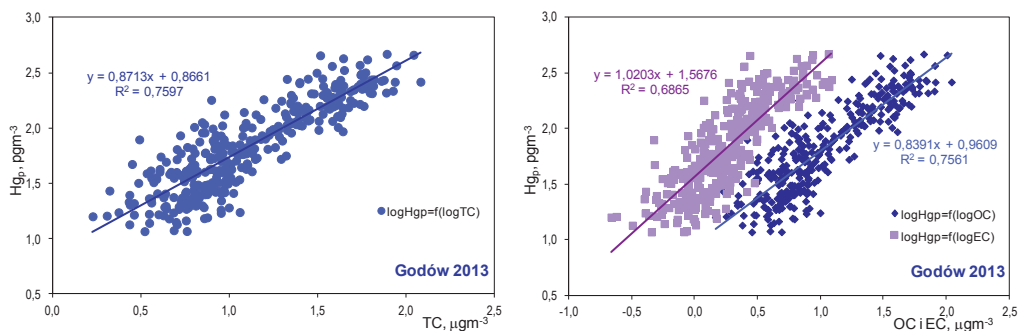
Przeciętne zawartości Hg<sub>p</sub> w PM2,5 (jak również zawartości związków C) okazały się podobne na obu stanowiskach tła pozamiejskiego, niezależnie od okresu pomiarowego. Zarówno w Godowie, jak i w Złotym Potoku zawartości Hg<sub>p</sub> i TC były w sezonie grzewczym od 16 do 38% wyższe niż w okresie letnim (intensyfikacja procesów spalania w sezonie grzewczym, niższa temperatura powietrza, sprzyjająca kondensacji i sorpcji par Hg oraz lotnych związków C na cząstkach aerozolu). Wyraźne różnice pomiędzy wybranymi lokalizacjami pojawiły się przy ocenie stężenia oznaczanych składników pyłu. I tak, stężenia Hg<sub>p</sub> (jak również stężenia OC i EC), uśrednione w całym okresie pomiarowym i w poszczególnych sezonach, były na stanowisku w Godowie od 1,5 do blisko 2 razy wyższe niż stężenia tych samych wielkości w Złotym Potoku. Jest to „proporcjonalny” efekt zróżnicowania stężeń PM2,5 w obu lokalizacjach. Średnioroczne stężenie PM2,5 było w Godowie (wieś licząca 2 tys. mieszkańców, bliskie sąsiedztwo Zagłębia Ostrawsko-Karwińskiego, w tym elektrowni węglowej Dzieńmorowice o mocy 800 MW) 1,7-krotnie wyższe niż w stacji tła regionalnego Złoty Potok. Jakkolwiek stężenia analizowanych składników pyłu okazały się niższe niż w strefach zurbanizowanych aglomeracji górnośląskiej (Pyta i in., 2012; Klejnowski i in., 2012), to w porównaniu do stanowisk tła pozamiejskiego w innych krajach Europy, bezwzględne wartości stężenia i udziały masowe Hg<sub>p</sub> w PM2,5 (jak również form C) należy uznać za podwyższone w efekcie wysokiego poziomu PM2,5. Średnie stężenie PM2,5 w Złotym Potoku wyniosło w 2013 r. 23 μg/m<sup>3</sup> wobec dopuszczalnego średniorocznego Da(PM2,5)=25 μg/m<sup>3</sup>, co stanowiło 92% Da(PM2,5), natomiast w Godowie – 39 μg/m<sup>3</sup>, tj. 158% Da(PM2,5). Dla porównania, stężenie Hg<sub>p</sub> we frakcji PM2,5 mierzone w wieloletni na najdalej wysuniętej stacji w Europie, położonej nad Oceanem Atlantyckim, irlandzkiej stacji Mace Head, uznawanej za stanowisko tła kontynentalnego dla Europy, zasadniczo nie przekracza 5 pg/m<sup>3</sup> (Wängberg i in., 2003). Warto również zwrócić uwagę na średnie zawartości Hg<sub>p</sub> w PM2,5 na obu stanowiskach tła – porównywalne z uzyskaną wcześniej dla Zabrze, nieznacznie niższą w przypadku Godowa i nieco wyższą w przypadku Złotego Potoku.

Jakkolwiek rtęć jest śladowym składnikiem pyłu, a węgiel – jego głównym makroskładnikiem (udziały masowe Hg<sub>p</sub> i TC w PM2,5 stanowiły w obu lokalizacjach odpowiednio 0,0003% i ponad 40%), to zauważono wyraźne podobieństwo chronologicznych zmian dobowego stężenia Hg<sub>p</sub> i TC. Podobieństwo to dla danych z Godowa, ilustruje rysunek 11.4-17.



Rysunek 11.4-17. Stężenie rtęci ( $Hg_p$ ) [ $pg/m^3$ ] i węgla całkowitego (TC) [ $\mu g/m^3$ ], związane z  $PM_{2,5}$  – serie pomiarów 24h, Godów 2013. Źródło: Pyta i in., 2014.

Monotonicznie rosnącą zależność  $Hg_p$  od TC oraz niezależnie  $Hg_p$  od OC i EC potwierdza, na przykładzie danych z Godowa, rysunek 11.4-18.



Rysunek 11.4-18. Stężenie rtęci ( $Hg_p$ ) [ $pg/m^3$ ] związanej z  $PM_{2,5}$  w funkcji stężenia węgla całkowitego (TC), organicznego (OC) i elementarnego (EC) [ $\mu g/m^3$ ], Godów 2013. Źródło: Pyta i in., 2014.

Przeprowadzono analizę współzależności i wyliczono współczynniki korelacji dwuzmiennej ( $\rho_s$ ) pomiędzy stężeniem  $Hg_p$ , a stężeniami oznaczanych form węgla – OC, EC, TC, stężeniem  $PM_{2,5}$  oraz uzyskanymi w drodze obliczeń stężeniami wtórnych i pierwotnych form węgla – SOC (*Secondary Organic Carbon*), POC (*Primary Organic Carbon*) oraz POC+EC. Uzyskane wartości współczynników jednoznacznie wskazują na dodatnią i bardzo wysoką korelację danych z Godowa ( $\rho_s > 0,8$ ) oraz wysoką korelację większości danych ze Złotego Potoku ( $\rho_s > 0,7$ ). Współczynniki korelacji stężenia  $Hg_p$  i TC w całym okresie pomiarowym wynosiły:  $\rho_s = 0,858$  (Godów) i  $\rho_s = 0,741$  (Złoty Potok). Najstabszą współzależność otrzymano pomiędzy stężeniem  $Hg_p$  a SOC (Godów  $\rho_s < 0,7$ , Złoty Potok  $\rho_s < 0,6$ ), co wskazuje na odrębność mechanizmów tworzenia wtórnego aerozolu węglowego i wtórnych form  $Hg_p$  w trakcie transportu cząstek aerozolu od emitora do receptora. Najsilniejszą współzależność na obu stanowiskach odnotowano pomiędzy  $Hg_p$ , a pierwotnymi składnikami frakcji węglowej – POC, EC oraz POC+EC, co ewidentnie dowodzi wspólnego pochodzenia Hg i C w pyłe. Wyższe wartości  $\rho_s$  notowano każdorazowo w sezonie grzewczym. Zasadniczo silniejszą współzależność  $Hg_p$  i wszystkich frakcji C wykazano w przypadku Godowa, co było uwarunkowane bliższym sąsiedztwem źródeł.

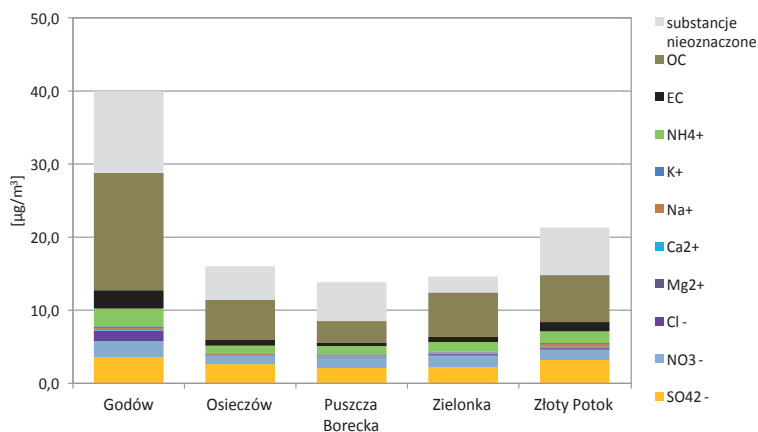
### 11.4.3. WYBRANE KATIONY I ANIONY

dr inż. Anna Degórska

Zgodnie z wymaganiami prawa polskiego (RMŚ, 2012d) i unijnego (Dyrektywa 2008/50/WE) na wybranych stacjach tła pozamiejskiego w Polsce badana jest zawartość w pyłe PM<sub>2,5</sub> następujących anionów: siarczanów (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>), azotanów (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>), chlorków (Cl<sup>-</sup>) i kationów: jonu amonowego (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>), sodu (Na<sup>+</sup>), potasu (K<sup>+</sup>), wapnia (Ca<sup>2+</sup>), magnezu (Mg<sup>2+</sup>) oraz węgla organicznego (OC) i elementarnego (EC).

Ocenę stopnia zanieczyszczenia powietrza pod kątem wymienionych składników w pyłe zawieszonym wykonuje się dla pozamiejskich stacji tła. Są to stacje WIOŚ zlokalizowane w Osieczowie i w Zielonce (stacje tła regionalnego) oraz w Złotym Potoku (stacja tła regionalnego województwa śląskiego), a także stacja IOŚ-PIB w Puszczy Boreckiej (stacja tła regionalnego). W analizach uwzględniono również podmiejską stację WIOŚ w Godowie, monitorującą transgraniczny napływ zanieczyszczeń na Śląsku. Badania składu pyłu PM<sub>2,5</sub> prowadzone są na tych stacjach w ramach PMŚ (GIOŚ, 2015).

Na polskich stacjach, na których badany jest skład pyłu PM<sub>2,5</sub> oznaczone składniki stanowiły w roku 2014 od 61% do 85% masy pyłu, a reszta to substancje nieoznaczone (Rys. 11-4.19). Wśród oznaczonych składników w największych ilościach występuje węgiel organiczny, który w roku 2014 stanowił od 21% masy pyłu PM<sub>2,5</sub> na stacji Puszcza Borecka do 40% na stacji w Godowie. Problematykę związaną z zawartością węgla w pyłe omówiono szczegółowo w następnym podrozdziale (11.4.4).



Rysunek 11.4-19. Średnie roczne stężenia substancji oznaczonych w pyłe PM<sub>2,5</sub> na stacjach tła regionalnego oraz na stacji monitoringu transgranicznego w 2014 r. Opracowanie własne na podstawie danych PMŚ.

Spośród badanych anionów i kationów największy wkład do masy pyłu wnoszą składniki tworzące wtórny aerozol nieorganiczny SIA: siarczany, azotany i jony amonowe, z największym udziałem siarczanów (Tab. 11.4-7). Aniony i kationy stanowiły w latach 2011-2014 ok. 30% masy pyłu, za wyjątkiem stacji Złoty Potok, na której w latach 2011 i 2012 odnotowano większy udział kationów ze względu na bardzo duże stężenia sodu.

W 2014 r. wtórny aerozol nieorganiczny stanowił od 21% masy pyłu na stacji Godów do 35% na stacji Zielonka. Na stacjach bardziej oddalonych od głównych obszarów źródłowych emisji związków siarki i azotu w Polsce – czyli na stacjach poza województwem śląskim – udział SIA w pyłe PM<sub>2,5</sub> był większy (na stacjach Zielonka i Puszcza Borecka stanowił ponad 30% masy pyłu i ok. 50% oznaczonych składników). Na stacjach tych kolejność składników tworzących SIA była następująca: siarczany, azotany, jony amonowe, a na stacjach śląskich jony amonowe miały większy udział w oznaczonych składnikach niż azotany. Może to świadczyć o mniejszym znaczeniu azotanów na tych stacjach ze względu na ograniczoną możliwość transformacji do azotanów tlenków azotu pochodzących z bliskich źródeł emisji o istotnym znaczeniu. Dużo mniejszy wpływ na

kształtowanie składu pyłu PM<sub>2,5</sub> mają kationy zasadowe i chlorki, przy najmniejszym udziale wapnia i magnezu (Tab. 11.4-8). Pomimo różnic poziomów stężeń badanych składników, widoczne jest duże podobieństwo składu pyłu PM<sub>2,5</sub> na polskich stacjach.

Tabela 11.4-7. Udział anionów i kationów w masie pyłu PM<sub>2,5</sub> na stacjach tła regionalnego w latach 2011-2014. Opracowanie własne na podstawie danych PMŚ.

Rok	Stacja	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	aniony+kationy
		[%]								
2011	Godów	9,42	6,65	3,54	0,04	0,17	1,26	0,72	5,75	27,55
	Osieczów	13,17	6,98	0,40	0,05	0,18	0,62	0,59	5,95	27,94
	Puszcza Borecka	16,46	11,21	0,43	0,14	0,63	2,30	0,85	6,10	38,11
	Zielonka	11,08	9,09	0,81	0,06	0,62	0,75	0,62	6,72	29,74
	Złoty Potok	21,96	10,10	2,74	0,37	1,15	21,84	1,18	4,76	64,11
2012	Godów	8,34	6,56	3,58	0,06	0,28	1,93	0,66	5,37	26,77
	Osieczów	13,00	7,72	0,47	0,07	0,07	1,07	0,66	5,56	28,62
	Puszcza Borecka	15,03	10,75	0,21	0,10	0,38	1,08	0,67	5,38	33,60
	Zielonka	11,27	9,34	0,99	0,08	0,57	0,79	0,65	6,08	29,76
	Złoty Potok	23,49	10,39	1,77	0,26	1,79	11,36	0,78	7,51	57,36
2013	Godów	10,02	7,04	3,13	0,05	0,32	1,13	0,59	6,48	28,76
	Osieczów	15,06	7,96	0,28	0,05	0,18	1,16	0,50	6,11	31,28
	Puszcza Borecka	14,25	8,01	0,13	0,09	0,32	1,04	0,61	6,16	30,60
	Zielonka	15,90	10,17	1,36	0,08	0,74	0,80	0,71	6,08	35,86
	Złoty Potok	14,87	7,62	0,88	0,11	0,63	1,73	0,41	7,88	34,12
2014	Godów	8,87	5,58	3,58	0,04	0,22	0,59	0,60	6,10	25,58
	Osieczów	16,33	7,27	0,31	0,06	0,20	0,81	0,60	6,61	32,19
	Puszcza Borecka	15,18	10,37	0,54	0,11	0,45	1,20	0,78	8,26	36,90
	Zielonka	14,80	11,15	1,46	0,06	0,61	0,78	0,75	8,99	38,59
	Złoty Potok	15,03	6,52	0,90	0,11	0,89	1,69	0,64	7,51	33,29

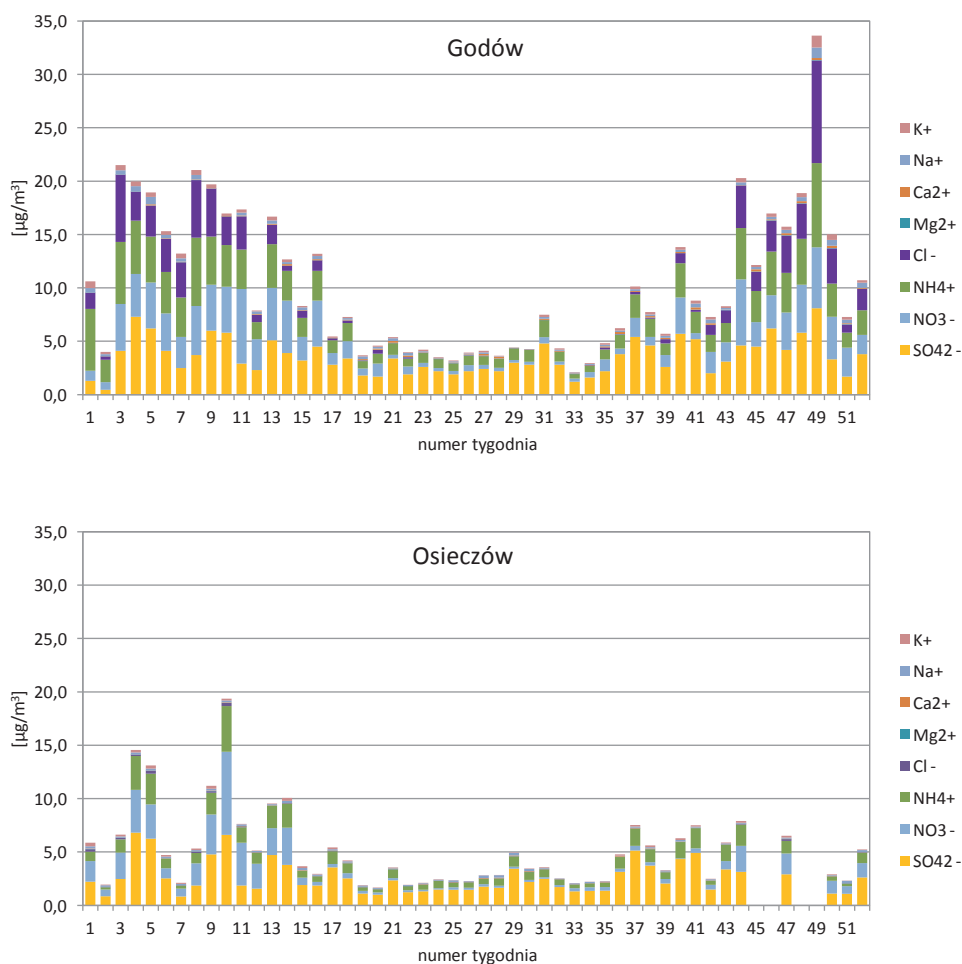
Tabela 11.4-8. Kolejność występowania składników w pyłe PM<sub>2,5</sub> ze względu na stężenie średnie roczne w 2014 r. Opracowanie własne na podstawie danych PMŚ.

Nazwa stacji	Kolejność składników w PM <sub>2,5</sub>										
Godów	OC	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	EC	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	K <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	
Osieczów	OC	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	EC	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Cl <sup>-</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	
Puszcza Borecka	OC	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	EC	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Cl <sup>-</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	
Zielonka	OC	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	EC	Cl <sup>-</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	
Złoty Potok	OC	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	EC	Na <sup>+</sup>	Cl <sup>-</sup>	Ca <sup>2+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	

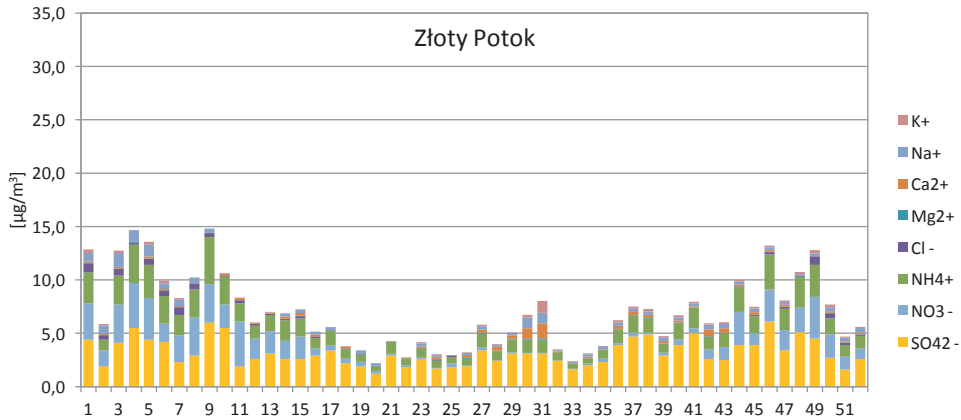
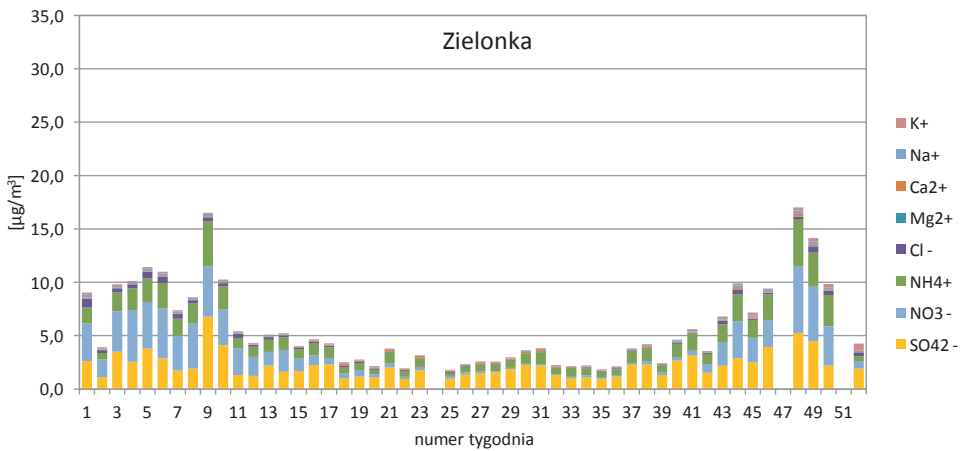
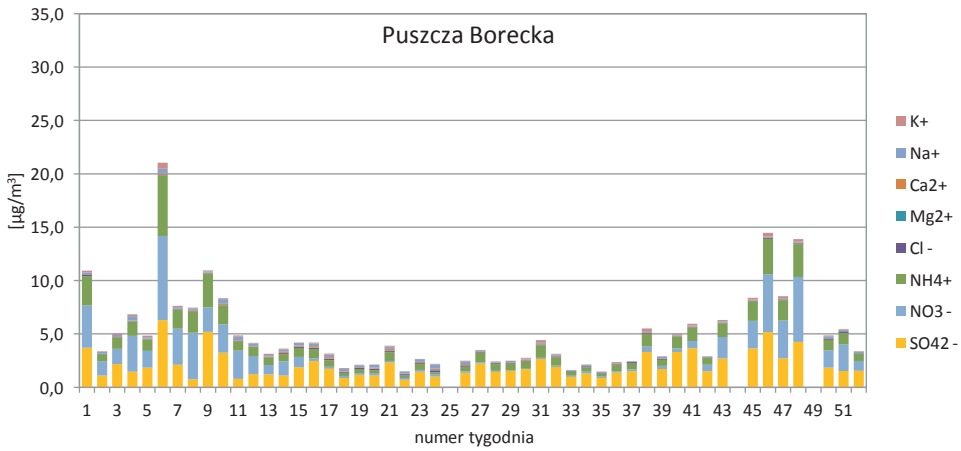
Godów - stacja monitoringu transgranicznego przenoszenia zanieczyszczeń (podmiejska).

Stężenia anionów i kationów w pyłe (zwłaszcza składników SIA) wykazują charakterystyczną zmienność sezonową – większe wartości notowane są w chłodnej połowie roku, a mniejsze w ciepłej. Jest to szczególnie wyraźne dla azotanów. Na rysunku 11-4.20 pokazano przebieg tygodniowych wartości stężenia anionów i kationów w pyłe PM<sub>2,5</sub> na stacjach tła regionalnego i na stacji w Godowie w roku 2014. Podobne zależności obserwowano w latach 2011-2013. Widać wyraźnie, że w składzie anionów i kationów na wszystkich stacjach dominującą rolę odgrywają składniki SIA; na stacji monitoringu transgranicznego przenoszenia zanieczyszczeń w Godowie w chłodnej połowie roku zaznacza się obecność chlorków w pyłe, co może być spowodowane oddziaływaniem lokalnych źródeł emisji.

Bardzo istotną rolę w kształtowaniu przebiegu sezonowego stężeń pyłu odgrywa zawartość węgla (z większymi wartościami w sezonie grzewczym), co omówiono szczegółowo w kolejnym podrozdziale.



Rysunek 11.4-20. Wartości stężeń średnich tygodniowych jonów oznaczanych w pyłe PM<sub>2,5</sub> na poszczególnych stacjach tła regionalnego w kolejnych tygodniach roku 2014. Opracowanie własne na podstawie danych PMŚ.

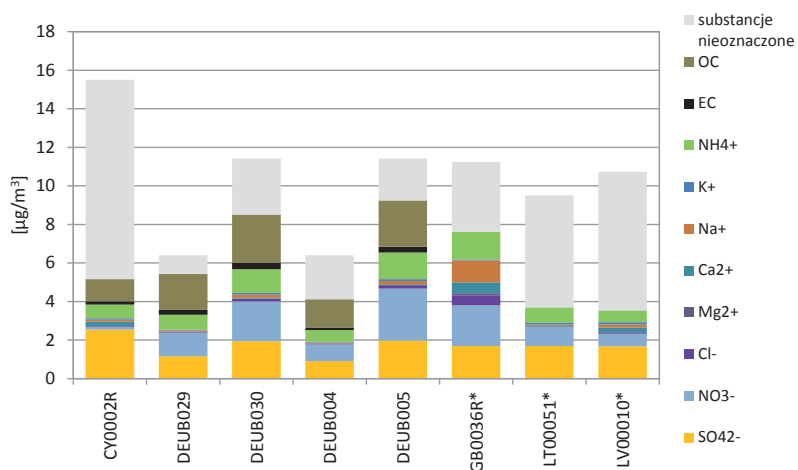


Rysunek 11.4-20 (cd.). Wartości stężeń średnich tygodniowych jonów oznaczanych w pyłe PM<sub>2,5</sub> na poszczególnych stacjach tła regionalnego w kolejnych tygodniach roku 2014. Opracowanie własne na podstawie danych PM<sub>5</sub>.



Stężenie pyłu PM<sub>2,5</sub> mierzone jest na wielu stacjach pozamiejskich w Europie, ale jego skład badany jest tylko na nielicznych. Na rysunku 11.4-21 pokazano wyniki uzyskane na kilku europejskich stacjach w 2012 r. – na Cyprze, w Niemczech, Wielkiej Brytanii, na Litwie i Łotwie (dane z bazy AirBase). Na wszystkich tych stacjach mierzono stężenie pyłu oraz zawartych w nim anionów i kationów; węgiel badano tylko na stacjach niemieckich i cypryjskiej.

Tam, gdzie badano wszystkie składniki stanowiły one od 33% masy pyłu PM<sub>2,5</sub> (stacja cypryjska) do 75-85% (stacje niemieckie). Może to świadczyć o słabszym rozpoznaniu składu pyłu na Cyprze. Na trzech stacjach w Niemczech największy udział w masie pyłu miał węgiel organiczny, ale udział ten był mniejszy niż na stacjach polskich. Wśród anionów i kationów dominowały składniki tworzące SIA, przy czym na niektórych stacjach odnotowano większy udział azotanów niż siarczanów w składzie pyłu. Udział SIA w masie pyłu wynosił od 22% na stacji cypryjskiej do 53% na jednej ze stacji niemieckich, a na ogół przekraczał 40%. Na stacji brytyjskiej wyraźnie zaznaczył się wpływ aerozolu morskiego, przejawiający się większym niż na innych stacjach udziałem jonu chlorkowego i sodowego.



Rysunek 11.4-21. Wartości stężeń średnich rocznych jonów oznaczanych w pyłe PM<sub>2,5</sub> [µg/m<sup>3</sup>] na poszczególnych stacjach w Europie w roku 2013. Opracowanie własne na podstawie danych EEA.

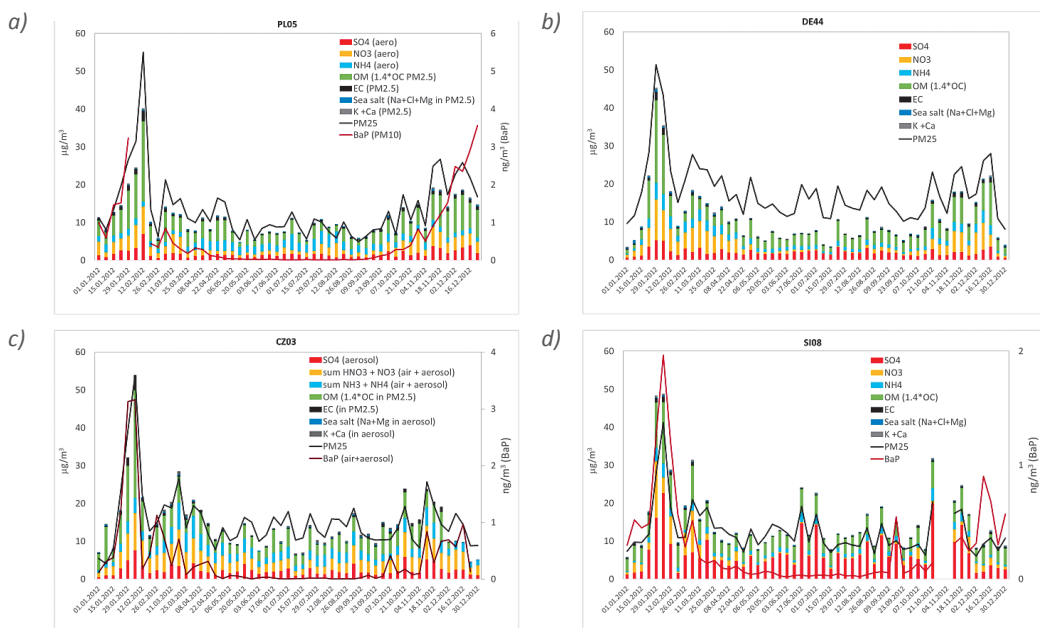
Tabela 11.4-9. Kolejność występowania składników w pyłe PM<sub>2,5</sub> na wybranych stacjach europejskich, ze względu na stężenie średnie roczne w 2013 r. Opracowanie własne na podstawie danych EEA.

Kraj	Stacja	Kolejność składników w PM <sub>2,5</sub>									
Cypr	CY0002R	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	OC	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	EC	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Cl <sup>-</sup>	Mg <sup>2+</sup>
Niemcy	DEUB029	OC	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	EC	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Cl <sup>-</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>
Niemcy	DEUB030	OC	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	EC	Na <sup>+</sup>	Cl <sup>-</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>
Niemcy	DEUB004	OC	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	EC	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Cl <sup>-</sup>	Mg <sup>2+</sup>
Niemcy	DEUB005	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	OC	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	EC	Cl <sup>-</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>
Wlk. Brytania	GB0036R*	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Cl <sup>-</sup>	Mg <sup>2+</sup>	K <sup>+</sup>		
Litwa	LT00051*	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Cl <sup>-</sup>	Mg <sup>2+</sup>		
Łotwa	LV00010*	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Cl <sup>-</sup>	Mg <sup>2+</sup>		

\*bez pomiarów OC i EC

Badania składu pyłu prowadzone są również w ramach Programu EMEP, czyli Programu Współpracy w Zakresie Monitoringu i Oceny Transportu Zanieczyszczeń na Dalekie Odległości w Europie (ang. *The Coope-*

ative Programme for Monitoring and Evaluation of the Long-range Transmission of Air Pollutants in Europe roboczo: European Monitoring and Evaluation Programme). Na rysunku 11.4-22 przedstawiono wyniki pomiarów stężeń składników pyłu pochodzące z czterech stacji EMEP: w Polsce, Niemczech, Czechach i Słowenii, uzyskane w 2012 r. (EMEP, 2014). Pokazują one udział głównych składników pyłu w Europie Środkowej. Przebiegi stężeń poszczególnych składników w tych czterech lokalizacjach są bardzo podobne i dobrze odzwierciedlają epizod wysokich stężeń, który miał miejsce na początku 2012 roku. Występują jednak różnice – na stacji słoweńskiej widoczna jest dominacja jonu siarczanowego, a mniejszy udział materii organicznej niż na pozostałych trzech stacjach. Z kolei na stacji niemieckiej widoczny jest większy niż na stacji polskiej i czeskiej udział azotanów – zwłaszcza w chłodnym sezonie.



Rysunek 11.4-22. Przebieg stężeń składników pyłu PM<sub>2,5</sub> (w  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , BaP w  $\text{ng}/\text{m}^3$ ) na czterech stacjach EMEP w 2012 r.: a) PLO5, b) DE44, c) CZ03, d) SI08. Źródło: EMEP, 2014.

Oprócz badań, które prowadzone są w Europie zgodnie z wymaganiami dyrektywy 2008/50/WE lub w ramach programu EMEP, mających charakter ciągły, wykonywane są badania krótkookresowe, których przedmiotem jest analiza składu chemicznego pyłu i identyfikacja źródeł jego pochodzenia. W Polsce badania takie prowadzono m.in. w ramach projektu „Analiza stanu zanieczyszczenia powietrza pyłem PM<sub>10</sub> i PM<sub>2,5</sub> z uwzględnieniem składu chemicznego pyłu oraz wpływu źródeł naturalnych”, realizowanego w latach 2009-2011 (GIOŚ, 2011a). Celem tego projektu było rozpoznanie składu pyłu w różnych lokalizacjach w kraju i na różnego typu stacjach. Do badań wytypowano dwie stacje tła miejskiego – w Katowicach i Gdańsku, stację tła regionalnego Puszcza Borecka oraz stację komunikacyjną w Katowicach (GIOŚ, 2011a). Uzyskane wyniki opracowano w sposób umożliwiający rozpoznanie wpływu różnych źródeł na skład pyłu stosując metodę tzw. chemicznego bilansu masy. Uwzględniono: SIA, sól morską, materię organiczną, węgiel elementarny, materię mineralną, metale ciężkie i materię nieoznaczoną. Z przeprowadzonych badań wyciągnięto m.in. następujące wnioski: (1) na wybranych stacjach zidentyfikowano większą część masy pyłu w sezonie zimowym niż w ciepłym (poza PM<sub>2,5</sub> w Katowicach); (2) w poszczególnych porach roku nie stwierdzono znaczących różnic w udziałach wymienionych wyżej grup składników; (3) na stacji tła regionalnego udział aerozolu wtórnego w pyłe PM<sub>2,5</sub> był największy (średnio w roku ok. 36%), a na stacji komunikacyjnej najmniejszy; (4) niezależnie od lokalizacji punktu pomiarowego (stacja tła miejskiego czy tła regionalnego) udział materii mineralnej w PM<sub>2,5</sub> wynosił ok. 13%

w sezonie letnim, 5% w sezonie zimowym i ok. 8% średnio w ciągu roku 2010 objętego badaniami; (5) na stacji komunikacyjnej stwierdzono znaczący udział krzemionki w materii mineralnej w sezonie zimowym, co można wiązać z zimowym utrzymaniem dróg; (6) na wszystkich stacjach średni udział soli morskiej w masie pyłu wyniósł 8-9%, a w Puszczy Boreckiej 13%. Podobne wnioski wyciągnięto z analiz przeprowadzonych na holenderskich stacjach różnego typu (Schapp i in., 2010).

W ramach Programu EMEP przeprowadzono w lecie 2012 r. i w zimie 2013 r. intensywne kampanie pomiarowe składu pyłu zawieszonego PM<sub>10</sub>. Zakres badań – podobnie, jak w opisanym wcześniej polskim projekcie – był dużo szerszy niż wymagany w dyrektywie w sprawie jakości powietrza i czystszej powietrza dla Europy (Dyrektywa 2008/50/WE). Program pomiarowy obejmował – oprócz omawianych wcześniej anionów i kationów, także metale ciężkie oraz parametry pozwalające oszacować ilość materii mineralnej (Al, Ti, Fe, Mg, Ca, K w formie tlenków oraz SiO<sub>2</sub>). Rezultaty tych akcji pozwoliły zidentyfikować różne źródła emisji pyłu pierwotnego i prekursorów pyłu wtórnego: napływ pyłu z Sahary – wyraźny w Europie Południowej, ruch statków w basenie Morza Śródziemnego, źródła przemysłowe w Europie Centralnej i Wschodniej, a także spalanie węgla w Europie Wschodniej (EMEP, 2013).

#### 11.4.4. WĘGIEL ORGANICZNY I WĘGIEL ELEMENTARNY

*dr inż. Krzysztof Klejnowski, mgr inż. Patrycja Rogula-Kopiec*

Aerozol węglowy jest istotnym składnikiem atmosfery, w obszarach zurbanizowanych jego udział dochodzi nawet do 50% masy drobnego pyłu zawieszonego PM<sub>2,5</sub>.

Na całkowitą zawartość materiału węglowego w pyłe zawieszonym – węgiel całkowity **TC** (ang. *Total Carbon*), składa się: węgiel pierwiastkowy **EC** (ang. *Elemental Carbon*), węgiel nieorganiczny **IC** (ang. *Inorganic Carbon*) lub **CC** (ang. *Carbonated Carbon*) oraz węgiel organiczny **OC** (ang. *Organic Carbon*). Wg danych literaturowych 40-50% masy pyłu zawieszonego PM<sub>2,5</sub> na terenach zurbanizowanych stanowią związki węgla.

Źródłem EC i OC występujących w powietrzu jest niemal każdy proces termiczny z udziałem materii zawierającej węgiel. Przede wszystkim są to procesy antropogeniczne, tj. spalanie węgla, biomasy, gazu ziemnego, ropy naftowej i jej pochodnych, wypalanie trawy oraz procesy przemysłowe, a nawet palenie tytoniu (Goldberg, 1985; Jacobson i in., 2000; Harisson i Yin, 2008). Na ilość i postać węgla, emitowanego do powietrza ze spalania wpływają głównie warunki prowadzenia procesu. W dużym uproszczeniu można powiedzieć, że zbyt niska temperatura lub za krótki czas trwania procesu prowadzi do tzw. niezupełnego spalania skutkującego emisją węgla elementarnego, a spalanie prowadzone w warunkach zbyt niskiej dostępności tlenu prowadzi do spalania niecałkowitego, w wyniku którego tworzą się CO, CH<sub>4</sub>, WWA i ich siarkowe i azotowe pochodne czy też lotne związki organiczne (LZO) (Goldberg, 1985; Seinfeld i in., 1998; Jacobson i in., 2000; Harrison i Yin, 2008; Kuhlbusch i in., 2009).

OC emitowany jest do powietrza także z procesów naturalnych, np. procesów biologicznych związanych z roślinnością, oraz w trakcie rozkładu materii organicznej. W powietrzu znajduje się materia organiczna porwana z powierzchni mórz, gleby i terenów zielonych (fitoplankton, bakterie, grzyby, pyłki roślin itd.). Źródłem OC w powietrzu, oprócz bezpośredniej emisji organicznych związków do powietrza są również reakcje jego gazowych prekursorów, między innymi LZO (Kuhlbusch i in., 2009).

EC emitowany jest do atmosfery, jako zanieczyszczenie pierwotne, głównie w wyniku niecałkowitego spalania paliw kopalnych i pirolizy materiału biologicznego w trakcie spalania (Goldberg, 1985; Harrison i Yin, 2008).

W latach 50. i 60. XX w. pojawiły się pierwsze prace pokazujące, że aerozol węglowy może tworzyć się w procesach wtórnych. Udowodniono, że utlenianie par organicznych może być źródłem mało lotnych związków organicznych, które w powietrzu kondensują do postaci cząstek, a zatem jest źródłem formowania się wtórnego węgla organicznego w atmosferze (SOA, ang. *Secondary Organic Aerosol*), (patrz rozdział 3.5). Du-

żym naturalnym źródłem prekursorów OC są tereny leśne. Jednakże wzrost zużycia paliw płynnych i produktów ropopochodnych skutkuje wzrostem narażenia na SOA pochodzenia antropogenicznego.

Badanie składu chemicznego i źródeł pochodzenia aerozolu bogatego w węgiel jest ważnym wyzwaniem w obszarze badań atmosfery, zarówno z uwagi na efekty klimatyczne jak też zagrożenie dla zdrowia i stanu środowiska (patrz rozdział 6).

Obecnie na świecie badania zawartości OC/EC prowadzone są w ramach programów badawczych związanych ze zmianami klimatu, takich jak GAW (ang. *Global Atmosphere Watch*), EMEP oraz w ramach badań tła regionalnego i w obszarach zurbanizowanych w ramach krajowych sieci pomiarowych. W krajach UE wymogi w zakresie lokalizacji i gęstości ww. sieci określono w dyrektywie 2008/50/EC.

Jak już podano w rozdziale 11.4.3. od roku 2011 w Polsce w ramach PMŚ prowadzone są badania zawartości OC i EC w PM<sub>2,5</sub> na wybranych stacjach tła regionalnego:

- Osieczów – woj. dolnośląskie,
- Puszcza Borecka – woj. warmińsko-mazurskie,
- Zielonka – woj. kujawsko-pomorskie.

W roku 2013 w ramach PMŚ rozpoczęto pomiary OC i EC w woj. śląskim na stacjach tła regionalnego:

- Złoty Potok – Jura Krakowsko Częstochowska,
- Godów – przy granicy polsko-czeskiej.

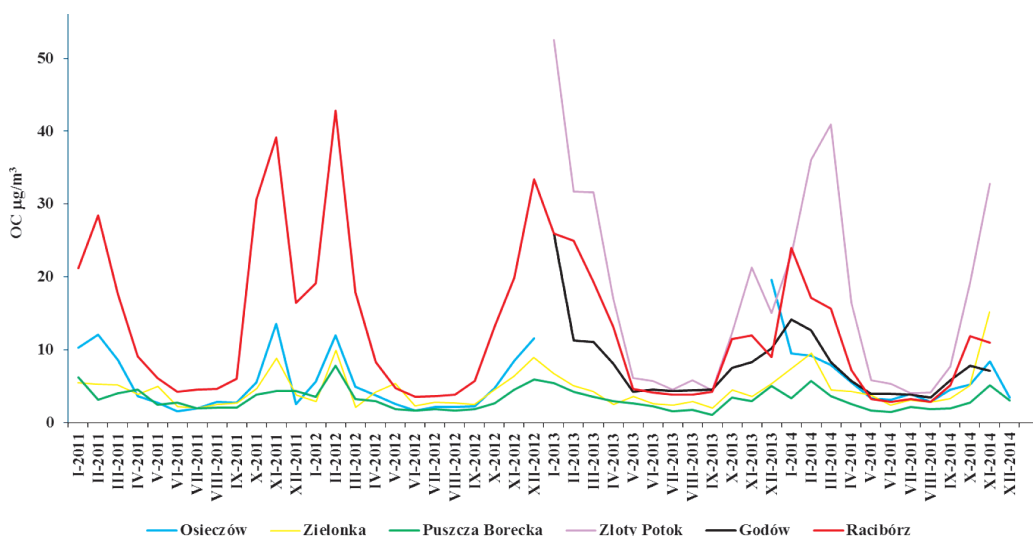
Analizie poddawane są próbki dobowe PM<sub>2,5</sub>, a analizy prowadzone są z różną częstotliwością, od codziennych (Puszcza Borecka, Osieczów), poprzez cykliczne, co 2 dni (Zielonka) do 1 razu w tygodniu (Złoty Potok, Godów).

Niezależnie, w ramach projektów realizowanych przez jednostki badawcze, prowadzone są pomiary stężeń OC/EC w wybranych regionach kraju, we frakcji pyłu PM<sub>10</sub>, PM<sub>2,5</sub>, PM<sub>1</sub> i pyle ultradrobny, z wykorzystaniem różnych metod poboru prób i protokołów analitycznych (Klejnowski i in., 2012; Lewandowska i in., 2013; Rogula- Kozłowska i in., 2014). Badania prowadzone w ramach projektów badawczych mają zwykle charakter kampanii pomiarowych, w szczególności dotyczą obszarów miejskich, oddziaływania komunikacji czy też zanieczyszczeń związanych z obszarami nadmorskimi i terenami podmiejskimi. Systematyczne pomiary OC/EC prowadzone są od 2010 r. w Raciborzu – stacji zlokalizowanej na terenie stacji synoptycznej IMGW-PIB, gdzie rozpoczęto badania OC/EC w PM<sub>1</sub>, w ramach projektu KLIMAT, a następnie kontynuowano w ramach projektu AIRSILESIA (PM<sub>2,5</sub>). Obecnie, badania w Raciborzu prowadzone są w ramach międzynarodowego projektu ACTRIS-2 (*Aerosols, Clouds, and Trace gases Research InfraStructure*).

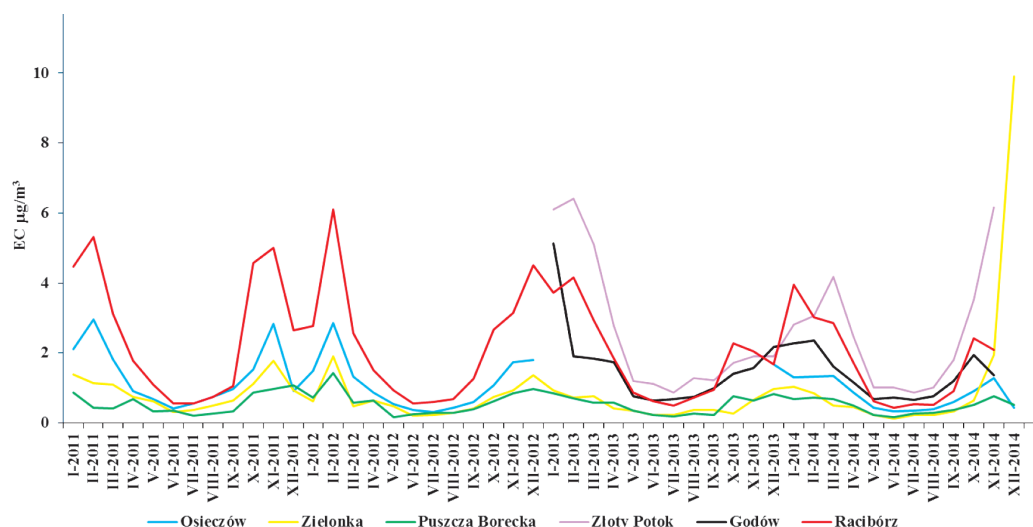
Zestawienie parametrów statystycznych dostępnych serii pomiarowych stężeń EC i OC w PM<sub>2,5</sub> oraz stosunek OC/EC ilustrują zestawienia zawarte w tabeli 11.4-10. Uśrednione miesięczne serie wyników pomiarów ze stacji prowadzących pomiary OC i EC dla lat 2011-2014, na podstawie danych PMŚ oraz badań IPIŚ PAN ze stacji Racibórz, przedstawiono na rysunkach 11.4-23 i 11.4-24.

Przedstawione na rysunkach 11.4-23 i 11.4-24 wyniki pomiarów wskazują na występowanie dużego zróżnicowania wartości stężeń OC i EC na obszarze kraju. Najniższe stężenia występują na terenie północno-wschodniej części kraju (Puszcza Borecka), a najwyższe w tzw. środkowo-europejskim obszarze podwyższonych stężeń PM np. rejon pogranicza Polski i Republiki Czeskiej (Racibórz, Godów), gdzie odnotowywane stężenia OC i EC są bardzo wysokie i dotyczy to zarówno stężeń dobowych jak też średniomiesięcznych. Przebiegi ciągów czasowych, średnich miesięcznych stężeń OC i EC (uśredniono wyniki do miesiąca z uwagi na różne częstotliwości pomiarów w poszczególnych lokalizacjach) mają analogiczny charakter we wszystkich lokalizacjach. Różnice dotyczą wartości stężeń. Czteroletnia seria ilustruje występowanie bezpośredniego powiązania z cyklem klimatycznym (średnią temperaturą) – maksymalne stężenia występują w okresie chłodnej pory roku. Taki przebieg zmienności wskazuje na kluczowe źródło emisji OC i EC, jakim jest emisja ze spalania paliw w celach grzewczych. Z uwagi na lokalizację stacji pomiarowych z dala od dróg o dużym natężeniu

ruchu, udział emisji związanej z komunikacją jest relatywnie niski, w przypadku Puszczy Boreckiej, można oceniać, że poziom stężeń EC ilustruje tło związane z transportem z dalekich odległości.



Rysunek 11.4-23. Zmienność średnich miesięcznych stężeń OC [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ] w latach 2011-2014. Opracowanie własne, źródło danych: PMŚ, IPIŚ PAN.

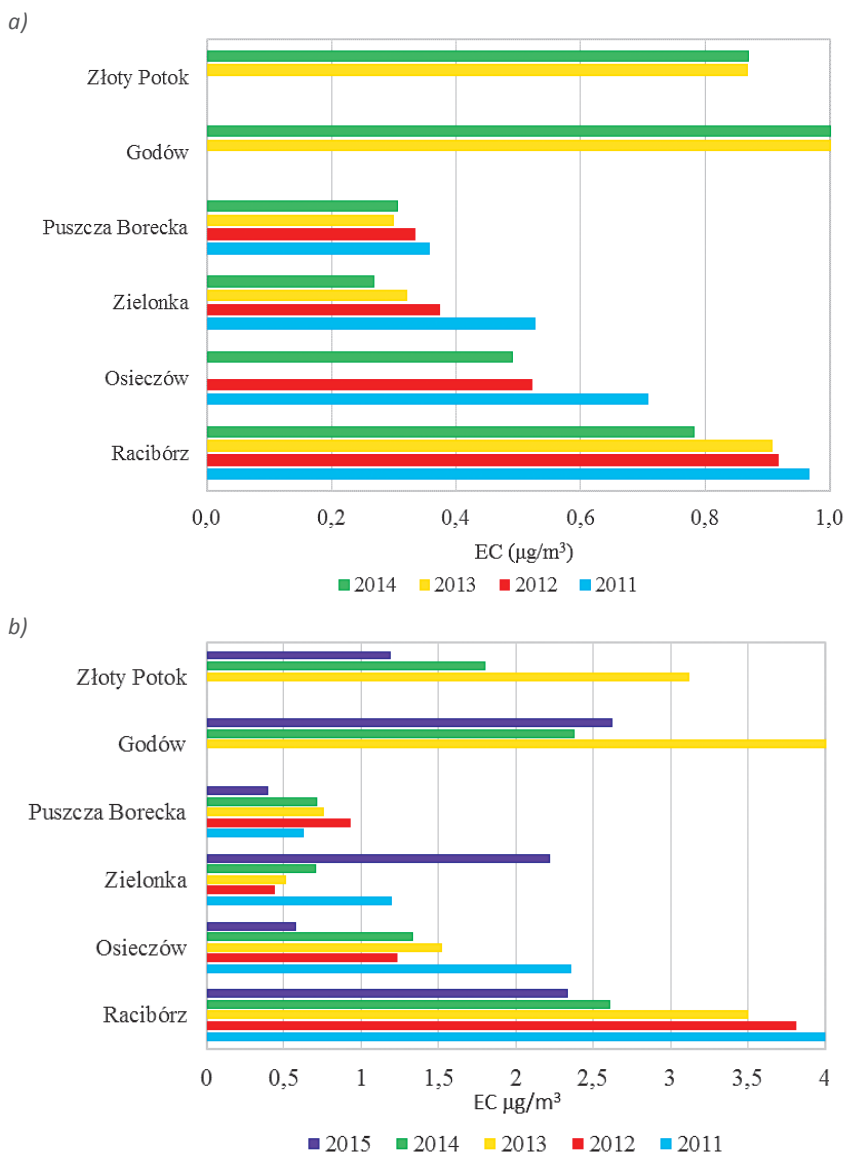


Rysunek 11.4-24. Zmienność średnich miesięcznych stężeń EC [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ] w latach 2011-2014. Opracowanie własne, źródło danych: PMŚ, IPIŚ PAN.

W celu zobrazowania różnic związanych z emisją z indywidualnego ogrzewania budynków na rysunkach 11.4-25 do 11.4-27 przedstawiono średnie stężenia EC i OC oraz stosunek OC do EC z podziałem na sezony grzewczy i niegrzewczy.

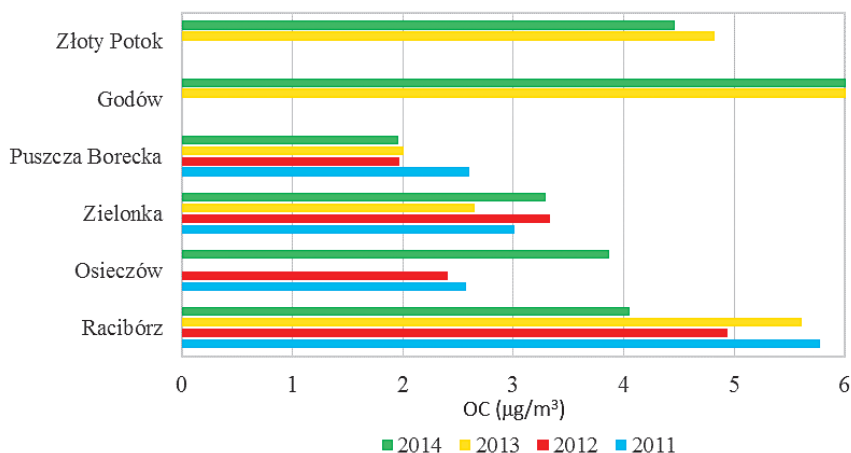
Z przedstawionych na rysunkach 11.4-25 i 11.4-26 danych wynika, że najniższe stężenia sezonowe EC i OC występują w Puszczy Boreckiej, a najwyższe w Godowie i Raciborzu. Z uwagi na łagodne zimy w latach 2013 i 2014 obserwuje się spadek stężeń OC i EC na większości stacji pomiarowych.

W sezonie grzewczym zakres zmienności stężeń OC i EC jest nawet 4 razy niższy niż w sezonie niegrzewczym, co ilustruje skalę problemów wynikających z emisji w sektorze komunalno-bytowym.

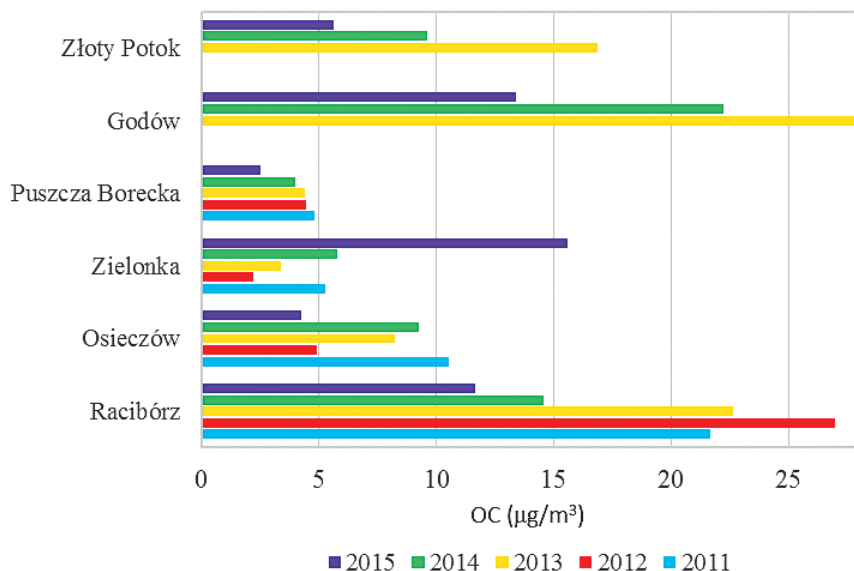


Rysunek 11.4-25. Średnie stężenie EC [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ] w sezonie a) niegrzewczym b) grzewczym. Opracowanie własne, źródło danych: PMS, IPIŚ PAN.

a)



b)



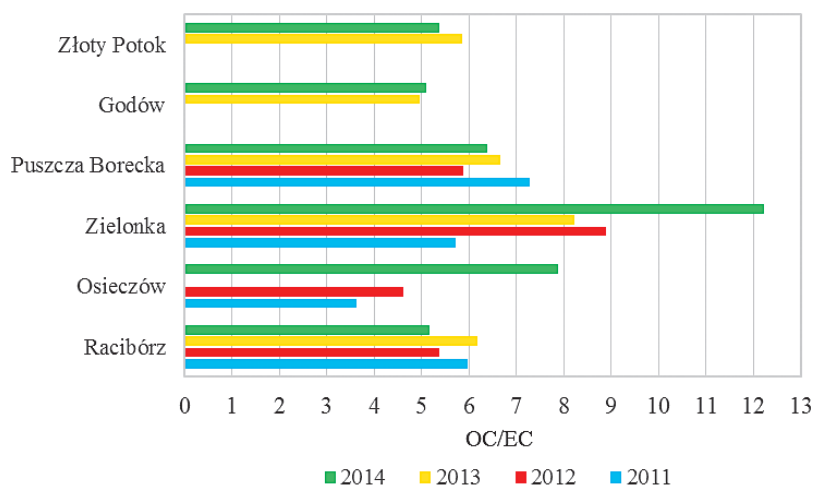
Rysunek 11.4-26. Stężenie OC [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ] w sezonie a) niegrzewczym, b) grzewczym. Opracowanie własne, źródło danych PM<sub>10</sub>, IPIŚ PAN.

Stosunek OC/EC wykorzystuje się do oceny źródeł pochodzenia substancji węglowej w aerozolu (im stosunek ten bliższy jest wartości 1 tym wyższy jest udział emisji komunikacyjnej). Wysoka wartość wskaźnika, może sugerować występowanie SOA w analizowanym pylenie; jego tworzeniu sprzyja lokalizacja stacji w obszarach leśnych o wysokiej emisji naturalnych prekursorów SOA. Wartości stosunku OC/EC na poziomie 5-6 jakie odnotowano na stacjach tła w Polsce są zbliżone do wartości, które są obserwowane w centralnej i południowej Europie na stacjach tła wiejskiego.

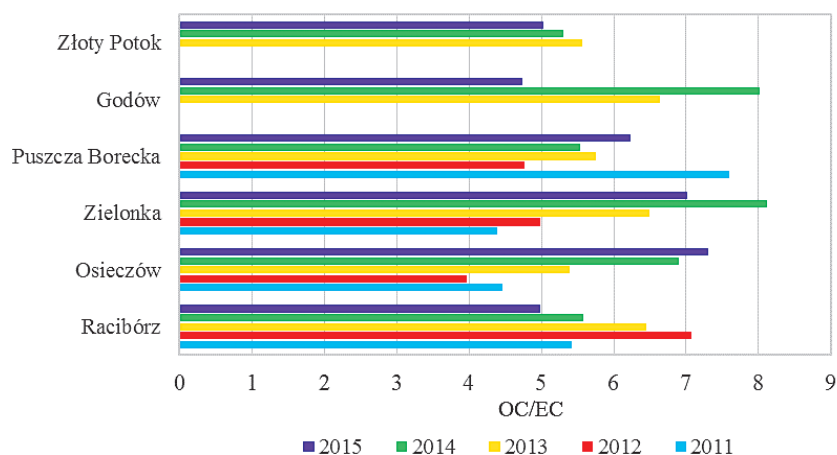
Średnie roczne stężenia OC w poszczególnych punktach pomiarowych wykazują na znaczne zróżnicowanie od relatywnie niskich i malejących w kolejnych latach stężeń w Puszczy Boreckiej do wysokich i wzrastających w Godowie. Stałą tendencją spadkową zaobserwowano w Raciborzu. Średnie stężenia OC w latach 2011-2012 wynosiły w Polsce 3,04 – 16,06  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ . Natomiast dobowe stężenia odnotowywane na stacjach pomiarowych w kraju obejmowały przedział 0,09 – 149,55  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ .

Stężenia EC w PM<sub>2,5</sub> na wszystkich stacjach tła regionalnego znacząco odbiegają od poziomów obserwowanych w innych krajach UE, na stacjach tego typu. Nawet w Puszczy Boreckiej notuje się zdecydowanie wyższe stężenia niż średnie w UE, co przy relatywnie krótkim czasie przebywania cząstek EC w dolnych warstwach atmosfery wskazuje na wysokie tło regionalne i krajowe. Średnie stężenia EC w latach 2011-2012 wynosiły w Polsce 0,48 – 2,68  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ . Natomiast dobowe stężenia odnotowywane na stacjach pomiarowych w kraju przyjmowały wartości do 20,69  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ .

a)



b)



Rysunek 11.4-27. Stosunek OC/EC w sezonie a) niegrzewczym, b) grzewczym. Opracowanie własne, źródło danych: PMŚ, IPIŚ PAN.



Wysokie stężenia EC na stacjach tła należy wiązać z emisją z silników spalinowych (silniki dieslowskie, w tym silniki stosowane w maszynach rolniczych), ale także z emisją z nisko sprawnych palenisk narzutowych na paliwa stałe, w szczególności ze spalania drewna na terenach wiejskich w piecach (które nie pozwalają na optymalizację procesu spalania) i odpadów roślinnych na otwartym powietrzu, co jest typową praktyką na terenach wiejskich.

Przedstawione wyniki pomiarów ze stacji tła regionalnego w Polsce wskazują na występowanie wysokich stężeń i wysokiego udziału substancji bogatych w węgiel w stężeniach PM<sub>2,5</sub>. Biorąc pod uwagę dostępne dane z krajów UE (dla 2012 r.), pochodzące z 8 stacji w przypadku EC, zlokalizowanych w 5 krajach, i 11 w przypadku OC z 6 krajów (oznaczenia metodą termo-optyczną), można stwierdzić, że stężenia na stacjach tła regionalnego w Polsce były najwyższe w Europie (GIOŚ, 2015). Średnie stężenie EC i OC na ww. stacjach w Europie wynosiło odpowiednio 0,34 µg/m<sup>3</sup> i 1,95 µg/m<sup>3</sup>, podczas gdy w Polsce 1,27 µg/m<sup>3</sup> i 6,98 µg/m<sup>3</sup>.

Tabela 11.4-10. Parametry statystyczne serii badań stężeń OC, EC w [µg/m<sup>3</sup>] oraz i wartości OC/EC. Źródło: PMŚ, IPIŚ PAN.

Rok	Stacja	Osieczów		Zielonka		Godów		Złoty Potok		Puszcza Borecka		Racibórz	
		OC	OC/EC	OC	OC/EC	OC	OC/EC	OC	OC/EC	OC	OC/EC	OC	OC/EC
		EC	EC	EC	EC	EC	EC	EC	EC	EC	EC	EC	EC
2011	Liczba pomiarów	214		182						341		150	
	Średnia	6,26 1,50	3,72	4,25 0,88	4,93					3,45 0,58	6,87	13,96 2,22	6,52
	Odchyl. Stand.	7,85 1,57	1,33	3,66 0,72	1,83					2,75 0,51	3,04	16,75 2,31	1,87
	Min	0,37 0,23	1,32	0,09 0,10	0,56					0,39 0,08	1,65	1,79 0,15	3,58
	Mediana	3,03 0,86	3,60	2,96 0,60	4,58					2,48 0,40	6,49	7,62 1,21	6,25
	Max	43,78 9,07	9,18	19,12 3,61	11,08					16,76 3,22	22,35	94,28 12,62	14,03
2012	Liczba pomiarów	362		171						366		179	
	Średnia	5,10 1,11	4,73	4,56 0,68	8,73					3,28 0,60	6,23	14,77 2,68	6,76
	Odchyl. Stand.	6,56 1,32	1,98	4,02 0,68	8,02					2,94 0,52	4,97	20,44 2,67	1,41
	Min	0,16 0,08	1,12	0,34 0,02	1,80					0,02 0,00	1,20	1,44 0,21	3,19
	Mediana	2,64 0,58	4,30	3,10 0,44	6,74					2,39 0,44	5,30	6,20 1,25	5,73
	Max	51,11 8,83	21,69	23,46 4,72	85,50					20,70 3,89	74,86	135,55 19,72	10,66

Rok	Stacja	Osieczów		Zielonka		Godów		Złoty Potok		Puszcza Borecka		Racibórz	
		OC	OC/EC	OC	OC/EC	OC	OC/EC	OC	OC/EC	OC	OC/EC	OC	OC/EC
		EC	EC	EC	EC	EC	EC	EC	EC	EC	EC	EC	EC
2013	Liczba pomiarów			179		68		66		360		175	
	Średnia			3,81 0,53	8,32	13,66 2,15	5,83	8,07 1,51	5,58	3,04 0,51	6,28	12,73 2,61	6,54
	Odchyl. Stand.			2,69 0,39	3,93	17,29 2,30	2,48	7,18 1,40	1,24	2,50 0,39	3,19	12,51 1,75	1,81
	Min			0,66 0,08	3,10	1,68 0,24	3,17	2,06 0,30	3,21	0,16 0,04	2,14	0,68 0,04	3,61
	Mediana			3,02 0,40	6,96	6,56 1,31	5,18	5,75 1,09	5,39	2,39 0,42	5,64	5,82 1,07	5,74
	Max			15,92 2,26	20,30	101,40 12,27	16,28	50,96 9,86	9,13	18,70 3,06	47,91	76,62 11,40	16,28
2014	Liczba pomiarów	321		171		52		51		334		151	
	Średnia	5,51 0,79	7,80	9,83 1,27	12,01	16,06 2,51	5,73	6,44 1,27	5,28	2,94 0,48	6,15	8,97 1,66	5,60
	Odchyl. Stand.	4,42 0,57	4,41	21,24 3,05	14,40	20,47 2,93	2,30	3,69 0,79	1,23	2,21 0,33	6,65	9,56 1,54	1,37
	Min	0,16 0,05	0,77	0,71 0,00	0,00	2,50 0,52	3,40	2,60 0,43	3,03	0,24 0,04	5,30	1,42 0,15	2,74
	Mediana	4,06 0,58	6,85	4,21 0,43	9,47	8,03 1,86	5,23	5,03 1,09	5,18	2,32 0,37	6,24	4,89 0,99	5,46
	Max	27,94 2,82	53,45	149,55 16,33	179,17	111,99 20,69	16,43	19,30 5,02	8,03	13,26 2,20	6,02	67,36 7,44	10,08

Nie lepiej przedstawiał się także poziom narażenia w obszarach aglomeracji miejskich. Przykładowo w badaniach prowadzonych w 2012 r. w Gdyni, stwierdzono stężenie OC wynoszące  $9,0 \pm 6,8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , a stężenie EC wynosiło  $1,9 \pm 1,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (Falkowska i in., 2013).

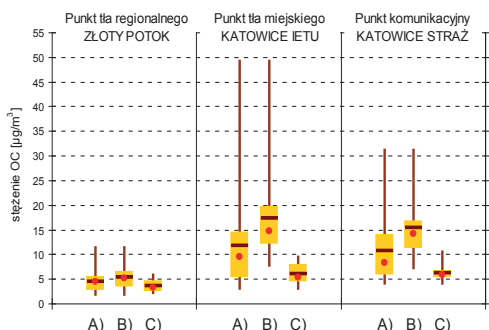
Występowanie wysokich stężeń OC i EC w PM<sub>2,5</sub> i PM<sub>1</sub> w obszarach zurbanizowanych potwierdzają badania prowadzone w ramach kampanii pomiarowych w woj. śląskim (Klejnowski i in., 2012). Badania prowadzono w trzech lokalizacjach: na stanowisku tła regionalnego w Złotym Potoku, na stanowisku tła miejskiego w Katowicach – teren Instytutu Ekologii Terenów Uprzemysłowionych (Katowice IETU), oraz na stanowisku komunikacyjnym w Katowicach w sąsiedztwie siedziby Straży Pożarnej przy autostradzie A4 (Katowice Straż).

W rozpatrywanych lokalizacjach w woj. śląskim udział TC (sumy EC i OC) w PM<sub>2,5</sub> to średnio 34,5% w obszarach tła regionalnego, 45% w obszarach tła miejskiego i 51,5% w obszarach narażonych na oddziaływanie komunikacji.

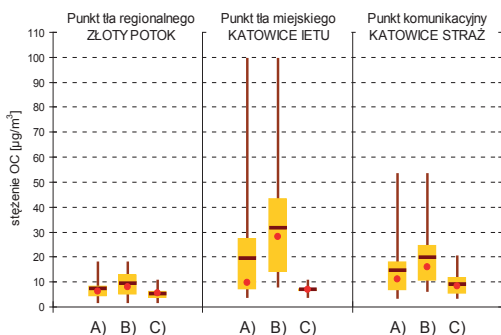
Rysunki 11.4-28 do 11.4-30 ilustrują występujące różnice sezonowej zawartości form węgla w obu frakcjach pyłu z podziałem na węgiel organiczny i elementarny. Wyniki te unaocniają specyfikę profilu związków węgla na stacji komunikacyjnej, gdzie w sezonie niegrzewczym w PM<sub>2,5</sub> stwierdzono ponad 50% udział substancji organicznych i ponad 20% udział EC w TC. W tej samej lokalizacji, w pyłe PM<sub>1</sub> udział TC przekraczał w sezonie niegrzewczym 60%, w tym zawartość EC stanowiła ponad 26%. W lokalizacjach gdzie nie ma tak dużego obciążenia emisją komunikacyjną, udział związków węgla w PM<sub>1</sub> i PM<sub>2,5</sub> był w okresie letnim zdecy-

dowanie niższy, a zawartość EC w punkcie tła regionalnego była niższa o połowę w stosunku do tła miejskiego. W sezonie grzewczym udział sumarycznego węgla TC wynosił w punkcie tła miejskiego powyżej 50% (odpowiednio PM1 – 54% i PM2,5 – 52%), a w obszarze tła aglomeracji: PM1 – 47% i PM2,5 – 38%. Zawartość EC w TC w obszarze tła aglomeracji była średnio o połowę niższa niż w obszarze tła miejskiego. Ma to bezpośredni związek z wielkością emisji ze spalania paliw w celach grzewczych, która w obszarach miejskich woj. śląskiego jest znaczącym składnikiem bilansu emisji pyłów, co wykazała inwentaryzacja emisji przeprowadzona dla potrzeb programów ochrony powietrza dla stref woj. śląskiego. Wyniki potwierdzają znaczący udział EC w emisji komunikacyjnej (EC w sezonie niegrzewczym może być markerem emisji z pojazdów samochodowych). Mając na uwadze podobną strukturę użytkowania paliw oraz podobną strukturę wiekową pojazdów, w obszarze południowej Polski można się spodziewać podobnych udziałów OC/EC w obszarach narażonych na oddziaływanie dróg o dużym natężeniu ruchu oraz w obszarach o dużej emisji z sektora komunalnego.

### PM1.0



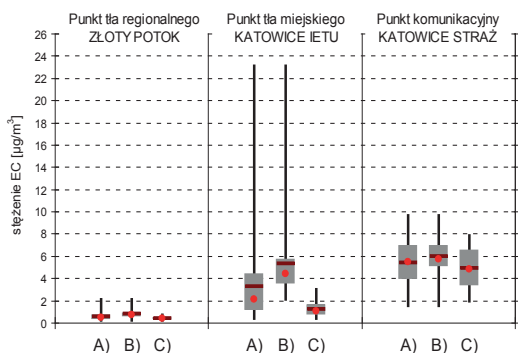
### PM2.5



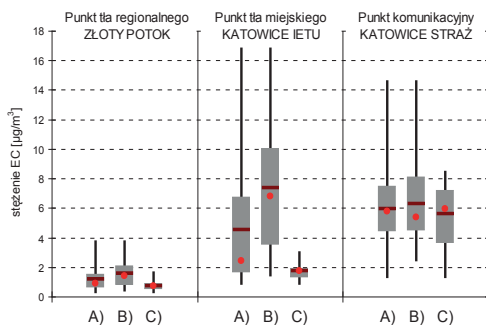
„Wąsy” wykresu skrzynkowego to zakres stężeń, skrzynka – 25 i 75 percentyl, linia pozioma – średnia, kółeczko – mediana.

Rysunek 11.4-28. Statystyki stężeń OC [µg/m³] zawartego w pyłe PM1 i PM2,5 na trzech stanowiskach pomiarowych: w okresie badań (A) oraz w sezonach: grzewczym (B) i niegrzewczym (C). Opracowanie własne, źródło: Klejnowski i in., 2012.

### PM1.0



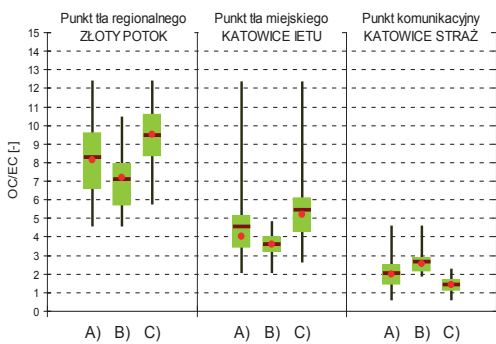
### PM2.5



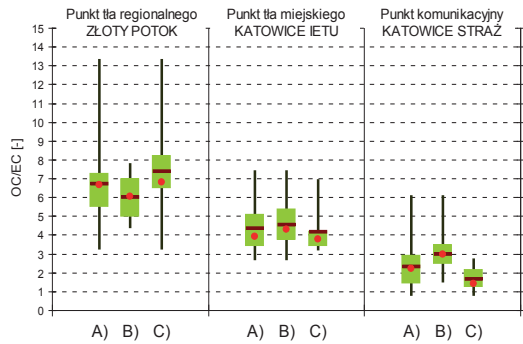
„Wąsy” wykresu skrzynkowego to zakres stężeń, skrzynka – 25 i 75 percentyl, linia pozioma – średnia, kółeczko – mediana.

Rysunek 11.4-29. Statystyki stężeń EC [µg/m³] zawartego w pyłe PM1 i PM2,5 na trzech stanowiskach pomiarowych: w okresie badań (A) oraz w sezonach: grzewczym (B) i niegrzewczym (C). Opracowanie własne, źródło: Klejnowski i in. 2012.

## PM1.0



## PM2.5



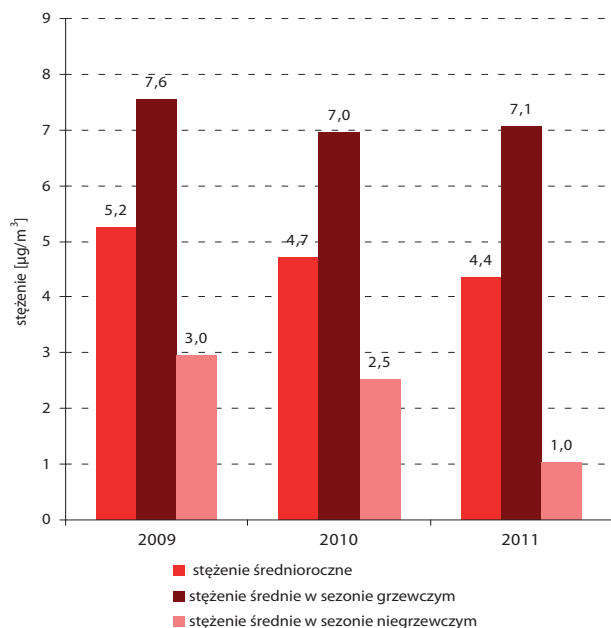
„Wąsy” wykresu skrzynkowego to zakres wartości, skrzynka – 25 i 75 percentyl, linia pozioma – średnia, kółeczko – mediana.

Rysunek 11.4-30. Statystyki stosunku OC/EC w pyłe PM1 i PM2,5 na trzech stanowiskach pomiarowych: w okresie badań (A) oraz w sezonach: grzewczym (B) i niegrzewczym (C). Opracowanie własne, źródło: Klejnowski in. 2012.

Ponieważ badania OC i EC w ramach PMŚ koncentrują się na obszarach tła pozamiejskiego, w przypadku terenów narażonych na emisję ze źródeł komunalno-bytowych należy oczekiwać sytuacji, którą odnotowano w punkcie pomiarowym w Raciborzu, reprezentującym obszary o rozproszonej zabudowie – tło podmiejskie, o typowym dla tego typu zabudowy sposobie opalania (wykorzystanie węgla i biomasy).

Z uwagi na istotne znaczenie aerozolu węglowego absorbującego światło w bilansie radiacyjnym atmosfery, coraz szerzej rozbudowywana jest w Europie sieć pomiarów aerozolu węglowego przy wykorzystaniu metod optycznych, które określają stężenie BC<sup>29</sup>. Ponieważ jednak wynik pomiaru BC jest w istocie współczynnikiem pochłaniania światła, wyrażonym w [m<sup>-1</sup>], do uzyskania stężenia masowego ([g/m<sup>3</sup>]) wykorzystywany jest współczynnik kalibracji (wyrażony w [m<sup>2</sup>/g]) podawany przez producenta optycznego urządzenia pomiarowego. Tak otrzymane stężenie masowe BC nazywane jest EBC (ang. *Equivalent Black Carbon*). Sieci pomiarowe BC (EBC) funkcjonują w 19 krajach UE, wykorzystując różne metody pomiarowe, szczegółowe dane dotyczące funkcjonowania ww. systemu pomiarów zawarto w raporcie EEA (2013). W Polsce pomiary BC (EBC) prowadzone są przez IPIŚ PAN w Zabrze od 2009 r. przy wykorzystaniu miernika MAAP 5012, ponadto w ramach kampanii pomiarowych prowadzono badania z wykorzystaniem mini MicroAeth® Model 51 w Raciborzu i w Warszawie. Na rysunku 11.4-31 i w tabeli 11.4-11 przedstawiono wybrane wyniki ww. badań.

<sup>29</sup> BC (*Black Carbon*) formalnie definiowany jako substancja idealnie absorbująca światło (tworzy się w wyniku niekompletnego spalania, lub stanowi produkt pirolizy materii węglowej – utrata H i O w temperaturze powietrza ok. 250 °C)



Rysunek 11.4-31. Średnie stężenia EBC [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ] w latach 2009-2011 w Zabrze, ul. M. Skłodowskiej-Curie 34. Źródło: Klejnowski i Błaszczyk, 2012.

Tabela 11.4-11. Wyniki kampanii pomiarowych EBC w Warszawie i Raciborzu – stężenia 1h i 24h mierzone przy pomocy MicroAeth® Model 51. Źródło: Maciejewska i in., 2015.

Lokalizacja	Okres pomiarowy	Stężenie EBC [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]		
		Stężenie średnie w okresie badań	Stężenie maksymalne	Stężenie minimalne
<b>Stężenia 1 h</b>				
Warszawa	VIII-XI 2012	2,03	12,39	0,33
Racibórz	I-VI 2013	3,36	49,94	0,10
Racibórz	I-X 2014	2,15	34,94	0,07
<b>Stężenia 24 h</b>				
Warszawa	VIII-XI 2012	2,07	4,60	0,70
Racibórz	I-VI 2013	3,64	22,60	0,37
Racibórz	I-X 2014	2,23	14,57	0,19

Porównując uzyskane wyniki z danymi z innych krajów, stwierdzono że stężenia EBC w Zabrze i Raciborzu są relatywnie wysokie. Przykładowo, w Helsinkach odnotowano stężenia średnie na poziomie  $1,38 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , a  $4 \mu\text{g}/\text{m}^3$  to średnie stężenie sadzy w Birmingham. W Barcelonie średnie stężenie w 2007 r. wynosiło  $3,6 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (Perez i in., 2010). W Budapeszcie stężenia EBC mieszczą się w zakresie  $1,8-7,4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , w Paryżu –  $1,6-5,9 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (Tuamo i in., 2000). Stężenia EBC mierzone takim samym jak w Zabrze analizatorem, w Hiszpanii w 2006 r. wynosiły od 0,7 do  $7,0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . Średnie stężenie sadzy wynosiło tam  $4 \pm 3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , podczas, gdy w Zabrze wynosiło w 2009 r.:  $5,4 \pm 3,7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , w 2010 r.:  $4,7 \pm 4,0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , a w roku 2011:  $4,4 \pm 4,2 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (średnia  $\pm$  odchylenie standardowe).

Na stacji tła regionalnego we Włoszech (Mt. Cimone, stacja GAW) odnotowano w 2006 r. stężenia średnie sadzy na poziomie  $0,28 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (Aarioni i in. 2008).

Analiza zmian stężeń EBC na przestrzeni ostatnich 20 lat w Europie, przeprowadzona w ramach projektu COST 633, wykazała, że nastąpił znaczący spadek stężeń w wielu krajach Unii Europejskiej. Przykładowo w Danii na przestrzeni lat 1967-2002 nastąpił spadek stężenia EBC, odnotowany na stacjach tła miejskiego, z poziomu  $8 \mu\text{g}/\text{m}^3$  do około  $1,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . W Wielkiej Brytanii na stacjach miejskich w latach 1969-2004 stężenia spadły z 11 do  $1,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , a w Grecji (Ateny) w latach 1984-2004: z 16 do  $4,0 \mu\text{g}/\text{m}^3$  i z 8 do około  $2,0 \mu\text{g}/\text{m}^3$  odpowiednio na stacji komunikacyjnej i stacji tła miejskiego (Hitzenberger i in., 2008).

## Podsumowanie

Obecnie w Polsce stałe pomiary stężenia OC i EC w  $\text{PM}_{2,5}$  prowadzone są na 6 stacjach pomiarowych (5 w ramach PMŚ i 1 stacja badawcza – projekt ACTRIS-2). Analiza pyłu  $\text{PM}_{2,5}$  wykonywana jest metodą termooptyczną, zgodnie z protokołem EUSAAR\_2. W okresie badań w latach 2011-2014 odnotowano wysokie wartości stężeń średniorocznych OC ( $2,94 - 14,77 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) i EC ( $0,48 - 2,68 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ).

Stężenia w kraju znacząco odbiegają od średnich notowanych na stacjach tła regionalnego w UE. Jest to bezpośrednio powiązane z wysokimi wartościami stężeń pyłu  $\text{PM}_{10}$  i  $\text{PM}_{2,5}$ . Najwyższe stężenia EC i OC odnotowywane są w południowej części kraju, pokrywając się z obszarem występowania podwyższonych stężeń  $\text{PM}_{10}$ . Obszar Polski północno-wschodniej wykazuje relatywnie niskie stężenia obu form węgla, jednak obserwuje się wyższy poziom tła niż średnia europejska. Intensywnych badań wymaga ocena udziału SOA w masie aerozoli węglowych, w celu oceny roli naturalnych i antropogenicznych prekursorów w ich powstawaniu, w kontekście ich roli w procesach klimatycznych i oddziaływaniach ekotoksykologicznych.

Przedstawione wyniki pomiarów z lat 2011-2014 wskazują na spadek stężeń OC i EC, jednak w dalszym ciągu w porównaniu z obszarami o niskiej antropopresji, są one bardzo wysokie. Przyczyną tego stanu jest struktura emisji, zarówno w obszarze gospodarki komunalnej (spalanie węgla i biomasy) jak i w sektorze transportu (znaczący udział importu używanych starych pojazdów emitujących OC i EC).

Ocenia się, że w związku z promocją w UE energii odnawialnej, nastąpi dalszy wzrost zużycia biomasy do spalania w celach energetycznych – nawet o 200% do 2020 r. (Ittri i in., 2009). Obecnie stosowane w kraju domowe urządzenia do jej spalania należą do najmniej nowoczesnych, a czasookres ich wymiany jest bardzo długi. Z uwagi na brak standardów technicznych, oferta nowoczesnych rozwiązań jest bardzo uboga, co może skutkować wzrostem emisji cząstek węglowych ze spalania biomasy.

Sytuacja w zakresie zanieczyszczenia powietrza substancjami bogatymi w węgiel wymaga podjęcia systemowych kroków zmierzających do ograniczenia emisji antropogenicznej OC i EC oraz prekursorów SOA. W szczególności, konieczna jest szybka eliminacja niskosprawnych urządzeń do spalania paliw kopalnych i biomasy, dalsze ograniczenie emisji z pojazdów i urządzeń roboczych spalających olej napędowy oraz permanentna edukacja w zakresie prawidłowej eksploatacji urządzeń do spalania paliw stałych.

## 11.5. POLSKA NA TLE EUROPY

*mgr Dominik Kobus, dr inż. Grażyna Mitosek, mgr inż. Jacek Iwanek*

Analizy związane z zanieczyszczeniem powietrza pyłem zawieszonym i jego składnikami na poziomie europejskim mogą być prowadzone, między innymi, w oparciu o dane i informacje przekazywane do Europejskiej Agencji Środowiska (EEA) oraz Komisji Europejskiej (KE). Raportowane są wyniki pomiarów jakości powietrza, informacje na temat funkcjonujących systemów ocen i wyniki ocen, w tym informacje dotyczące występowania przekroczeń norm jakości powietrza. W proces raportowania włączone są wszystkie państwa członkowskie UE, a także kilka krajów europejskich stowarzyszonych z EEA. Aktualnie sprawozdawczość ta jest realizowana

w ramach tzw. systemu e-Raportowania (EEA, 2012a), a jej zakres reguluje decyzja wykonawcza Komisji Europejskiej (Decyzja 2011/850/WE). EEA udostępnia zgromadzone dane jednostkowe, dane zagregowane oraz obliczone parametry statystyczne, a także publikuje zestawienia, analizy i raporty oparte na tych informacjach (EEA, 2014; EEA, 2014a; EEA, 2014b). Istnieją również inne jednostki, które przetwarzają dane na poziomie europejskim i publikują wyniki analiz, często opartych na matematycznym modelowaniu przestrzennych rozkładów stężeń zanieczyszczeń w ramach programów międzynarodowych (np. EMEP, MACC).

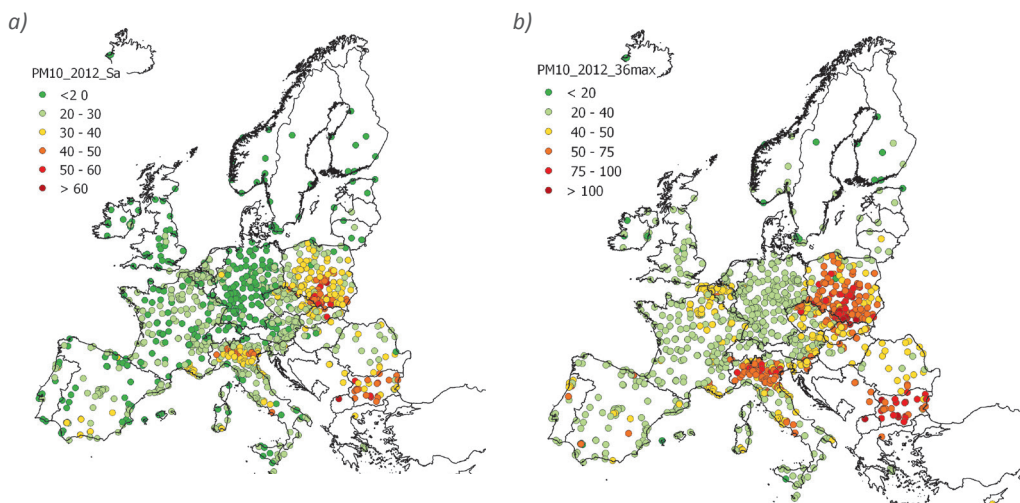
Przedstawiając stan zanieczyszczenia powietrza pyłem w Polsce na tle Europy można uwzględniać bezpośrednie wyniki pomiarów stężeń, wartości odpowiednich parametrów statystycznych, porównanie stopnia dotrzymania norm jakości powietrza w różnych krajach, wyniki oszacowania narażenia populacji na ponadnormatywne stężenia zanieczyszczenia lub informacje na temat przestrzennych rozkładów stężeń pyłu i jego składników, uzyskanych metodami geostatystycznymi lub modelowania przemian i transportu zanieczyszczeń w atmosferze. Przy porównywaniu wyników pomiarów stężeń z różnych stacji funkcjonujących w ramach krajowych systemów oceny jakości powietrza, należy mieć na uwadze typ stacji oraz charakter obszaru, w którym jest ona zlokalizowana (informacje na temat wyróżnianych typów stacji przedstawiono w rozdziale 10).

Z corocznych raportów poświęconych jakości powietrza w Europie, publikowanych przez EEA (EEA, 2012; EEA, 2013; EEA, 2014), wynika że Polska, obok Bułgarii, Słowacji i Włoch, należy do krajów, na terenie których występują najwyższe stężenia pyłu PM<sub>10</sub> i PM<sub>2,5</sub> w skali Unii Europejskiej.

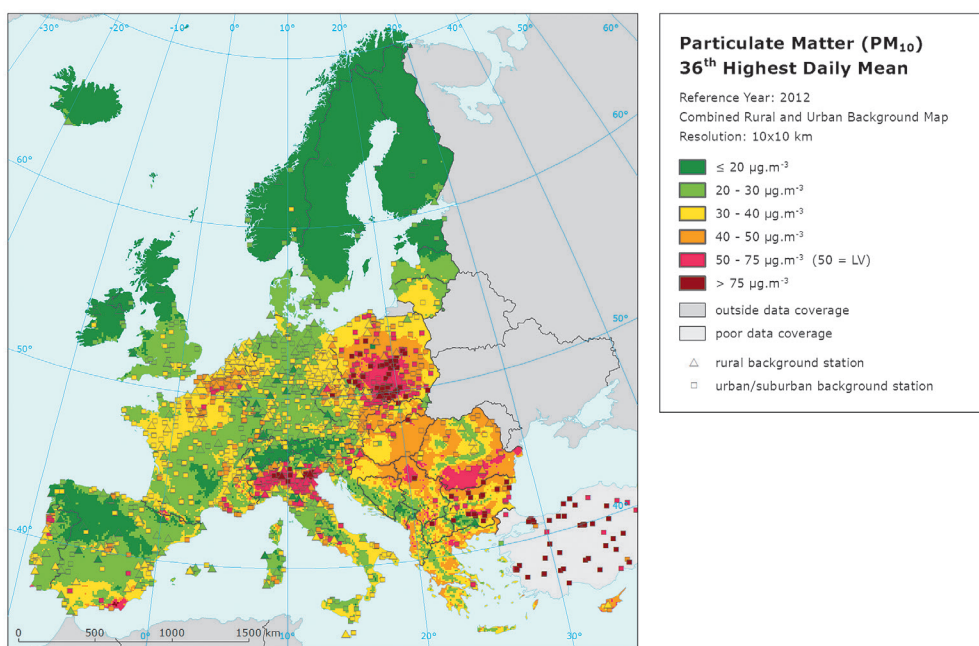
Przedstawione poniżej informacje i ilustracje dotyczące zanieczyszczenia powietrza pyłem w Europie oparto na danych z 2012 r. – ostatniego roku, dla którego w europejskiej bazie danych AirBase dostępne były zweryfikowane wyniki pomiarów stężeń rozważanych zanieczyszczeń. Zmiany wartości stężeń pyłu w poszczególnych latach są w dużej mierze uzależnione od zmian warunków meteorologicznych. Rok 2012 nie wyróżniał się warunkami znacznie odbiegającymi od przeciętnych w ostatnich latach<sup>30</sup>.

Na rysunku 11.5-1 przedstawiono wartości dwóch parametrów obliczonych na podstawie rocznych serii wyników pomiarów stężeń pyłu zawieszonego PM<sub>10</sub> z roku 2012, odpowiadających dwóm wartościom normatywnym ustanowionym dla tego zanieczyszczenia: Sa(PM<sub>10</sub>) oraz Smax36 (parametr związany z poziomem dopuszczalnym ustalonym w prawie unijnym i krajowym dla stężeń średnich dobowych, wynoszący 50 µg/m<sup>3</sup> z dozwoloną liczbą 35 przekroczeń w roku; patrz rozdział 11.1. oraz rozdział 7). Ilustrację opracowano na podstawie wyników pomiarów ze stacji tła miejskiego, podmiejskiego i pozamiejskiego na obszarze Unii Europejskiej, zgromadzonych w bazie danych AirBase (Mol i Hooydonk, 2013). Największe obszary występowania ponadnormatywnych stężeń PM<sub>10</sub> (zarówno średnich rocznych, jak i 24-godzinnych) znajdują się na terenie Polski, Bułgarii i północnych Włoch (głównie w rejonie Niziny Padańskiej). Włączając do analiz stacje komunikacyjne oraz nastawione na badanie oddziaływania źródeł przemysłowych można zaobserwować miejsca występowania wysokich stężeń PM<sub>10</sub> również w innych krajach Europy Zachodniej, np. Belgii czy Francji. Mapy przestrzennego rozkładu stężeń PM<sub>10</sub> w Europie, uzyskane z wykorzystaniem wyników pomiarów ze stacji tła miejskiego i pozamiejskiego, rezultatów modelowania EMEP oraz metod kriggingu i regresji liniowej (Rys. 11.5-2) obrazują skalę problemu wysokich stężeń pyłu PM<sub>10</sub> w Polsce, w porównaniu z innymi krajami europejskimi.

<sup>30</sup> Przykładowo, dla Polski, rok 2012 został sklasyfikowany, jako „lekko ciepły” zgodnie z klasyfikacją termiczną wg H. Lorenc (IMGW-PIB); w roku tym nie występowały również anomalnie lub ekstremalnie mroźne lub ciepłe miesiące ([http://www.imgw.pl/index.php?view=article&id=96%3Aklasifikacja-termiczna-miesicy-i-roku-&option=com\\_content&Itemid=98](http://www.imgw.pl/index.php?view=article&id=96%3Aklasifikacja-termiczna-miesicy-i-roku-&option=com_content&Itemid=98)).



Rysunek 11.5-1. Wartości  $S_a$  (PM10) (a) i  $S_{max36}$  (b) na stacjach tła miejskiego i pozamiejskiego w Europie w 2012 r. Opracowanie własne na podstawie danych AirBase.



Rysunek 11.5-2. Wyniki pomiarów stężenia pyłu PM10 [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ] (wartość 36. maksimum ze stężeń dobowych) zarejestrowane na stacjach tła miejskiego oraz pozamiejskiego w Europie w 2012 r. oraz rozkład przestrzenny stężeń uzyskany metodą interpolacji. Źródło: Horalek i in., 2014.

Dotrzymanie normy określonej dla stężeń średnich 24-godzinnych stanowi większy problem, niż spełnienie wymagań w zakresie normy odnoszącej się do wartości średnich rocznych (Rys. 11.5-1). W rozważanym roku 2012 normatywna wartość stężeń 24-godzinnych została przekroczona, na przynajmniej jednym stanowisku pomiarowym, w 21 spośród 28 krajów Unii Europejskiej (EEA, 2014). Przekroczenie wartości norma-



tywnej, określone na podstawie wartości percentyla S90,4 z dobowych stężeń pyłu PM10 (powyżej 50 µg/m<sup>3</sup>), w 2012 r. miało miejsce na 21,4% stanowisk pomiarowych w krajach UE (łącznie z Polską). W Polsce przekroczenie to dotyczyło 71,6% stanowisk. W przypadku wartości dopuszczalnej ustanowionej dla średnich rocznych stężeń PM10, przekroczenie wystąpiło na 5,1% stanowisk w krajach UE i 24,2% stanowisk w Polsce (Tab. 11.5-1) (EEA, 2014a, 2014b). Przekroczenia normy dotyczącej stężeń dobowych PM10 występują również na stacjach tła pozamiejskiego, oddalonych od przemysłowych źródeł emisji, głównych dróg, a także znacznych skupisk źródeł związanych z indywidualnym ogrzewaniem budynków.

Tabela 11.5-1. Liczba stanowisk pomiarowych, na których w 2012 r. wystąpiły przekroczenia wartości kryterialnych określonych dla stężeń pyłu PM10 w Unii Europejskiej i w Polsce. Źródło danych: EEA, 2014a; EEA, 2014b.

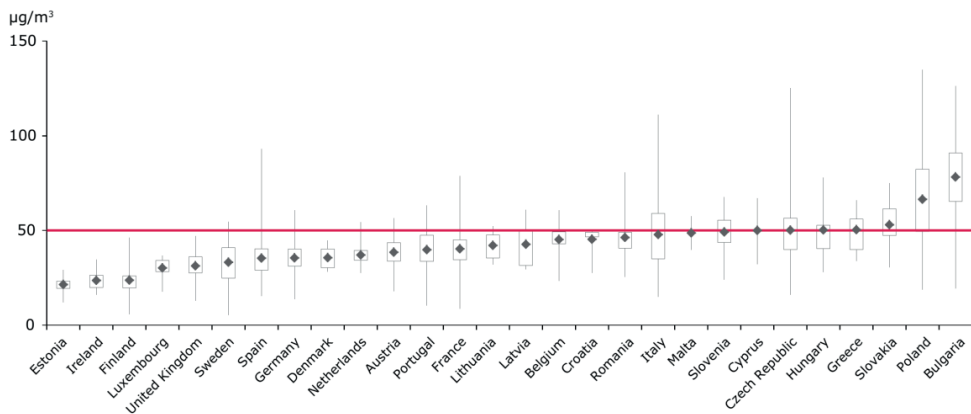
Typ stacji i obszaru	UE-28					Polska				
	Liczba stanowisk <sup>a)</sup>	Czas uśredniania stężeń: rok		Czas uśredniania stężeń: 24 godziny		Liczba stanowisk <sup>a)</sup>	Czas uśredniania stężeń: rok		Czas uśredniania stężeń: 24 godziny	
		Liczba stanowisk z przekr. Da(PM10)	[%]	Liczba stanowisk z przekr. D24(PM10)	[%]		Liczba stanowisk z przekr. Da(PM10)	[%]	Liczba stanowisk z przekr. D24(PM10)	[%]
Tło miejskie i podmiejskie	1100	79	7,2	294	26,7	157	44	28,0	126	80,3
Komunikacyjne	729	42	5,8	162	22,2	7	2	28,6	5	71,4
Inne <sup>b)</sup>	398	8	2,0	67	16,8	20	1	5,0	6	30,0
Tło pozamiejskie	321	2	0,6	22	6,9	10	0	0,0	2	20,0
<b>Razem</b>	<b>2548</b>	<b>131</b>	<b>5,1</b>	<b>545</b>	<b>21,4</b>	<b>4</b>	<b>47</b>	<b>24,2</b>	<b>139</b>	<b>71,6</b>

<sup>a)</sup> Z uwzględnieniem wymaganej kompletności danych wynoszącej 75%.

<sup>b)</sup> Głównie stacje przemysłowe.

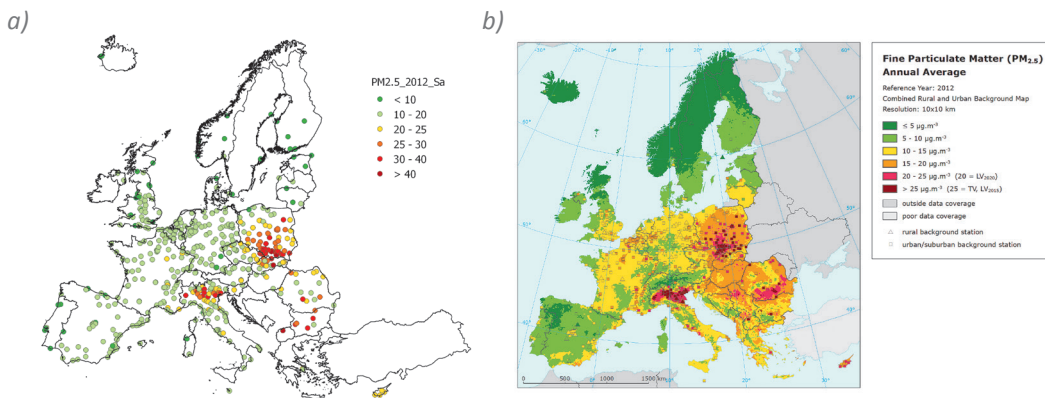
W 2012 r. wyższa niż w Polsce średnia wartość percentyla S90,4, obliczonego z serii 24-godzinnych wartości stężeń PM10 (uśredniona w skali kraju) wystąpiła tylko w Bułgarii (Rys. 11.5-3, czerwoną linią zaznaczono poziom dopuszczalny określony dla stężeń 24-godz. PM10, oznaczono wartości minimalne, średnie, maksymalne oraz 25. i 75. percentyl). W pozostałych 26 państwach UE ten parametr był niższy niż w Polsce. Najwyższą z maksymalnych wartości percentyla S90,4 odnotowano w Polsce.

Najwyższe średnie roczne stężenie pyłu, uzyskane z pomiarów na stacjach tła miejskiego i podmiejskiego, zarejestrowano na stacji w Bułgarii, kolejne pozycje zajmują dwie stacje polskie, z województwa łódzkiego i dolnośląskiego. Przy uwzględnieniu serii pomiarowych o pokryciu czasu minimum 50%, uśredniona dla wszystkich krajów członkowskich UE (28 krajów łącznie z Polską) wartość średnich rocznych stężeń PM10 wyniosła w 2012 r. 24,5 µg/m<sup>3</sup>. Najwyższe spośród stężeń uśrednionych w skali kraju wyniosło 42,9 µg/m<sup>3</sup> i uzyskano je w Bułgarii. Drugim w kolejności krajem o najwyższym w UE średnim rocznym stężeniu pyłu PM10 (uśrednionym ze wszystkich stanowisk w kraju) była Polska, gdzie stężenie to wyniosło 34 µg/m<sup>3</sup>. Najniższe uśrednione stężenia średnie roczne pyłu PM10 w rozważanym roku uzyskano w Estonii (11,3 µg/m<sup>3</sup>) oraz Finlandii (13,3 µg/m<sup>3</sup>).



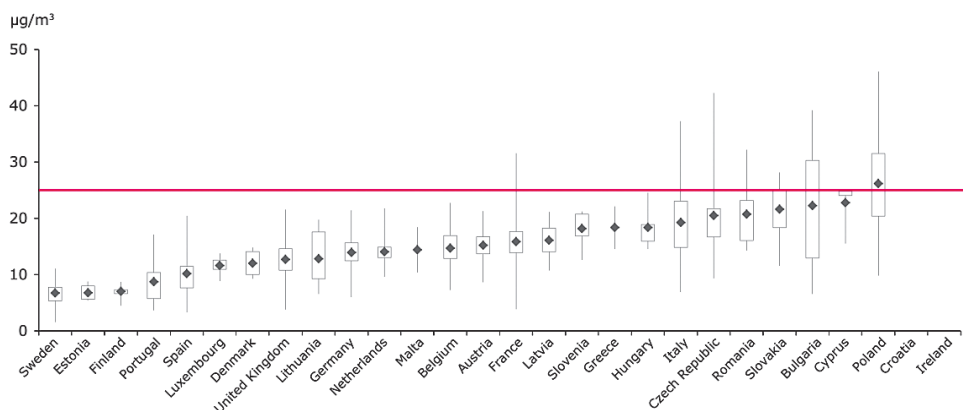
Rysunek 11.5-3. Wartości S90,4 [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ] obliczone z serii 24-godzinnych stężeń PM10 uzyskanych z pomiarów na terenie krajów Unii Europejskiej w 2012 r. Źródło: EEA, 2014.

W przypadku pyłu zawieszonego PM<sub>2,5</sub>, obszar występowania w Europie przekroczeń wartości normatywnej (poziomu dopuszczalnego dla stężeń średnich rocznych) jest mniejszy niż obszary przekroczeń norm dla PM<sub>10</sub>, niemniej jednak na wielu stanowiskach standard ten nie jest dotrzymywany. Dotyczy to głównie Polski, północnych Włoch i Bułgarii, w mniejszym stopniu również Słowacji oraz Rumunii (Rys. 11.5-4a, b). Rysunek 11.5-4a opracowano na podstawie wyników pomiarów stężeń pyłu PM<sub>2,5</sub> ze stacji tła miejskiego z 2012 r. Drugi rysunek przedstawia rozkład przestrzenny średnich rocznych stężeń PM<sub>2,5</sub> uzyskany z wykorzystaniem danych i metod analogicznych, jak w przypadku rysunku 11.5-2. W przypadku krajów Europy Zachodniej przekroczenia normy ustanowionej dla pyłu PM<sub>2,5</sub> obserwuje się w ostatnich latach głównie na stacjach komunikacyjnych. W roku 2012 sytuacja taka miała miejsce na jednym stanowisku we Francji (EEA, 2014).



Rysunek 11.5-4. Stężenia Sa (PM<sub>2,5</sub>) [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ] w Europie w roku 2012. Źródło danych: AirBase, Horalek i in., 2013.

Uwzględniając wartości stężeń pyłu PM<sub>2,5</sub> uśrednione w skali poszczególnych krajów, jak i najwyższe średnie roczne zarejestrowane w poszczególnych państwach członkowskich UE, najwyższe wskaźniki dla roku 2012 uzyskano z pomiarów na obszarze Polski (Rys. 11.5-5). Kolejne miejsca zajmują: Cypr i Bułgaria. Uśredniona wartość stężenia PM<sub>2,5</sub> w Polsce wyniosła 26,1  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ . Stężenie uśrednione dla wszystkich krajów UE wynosiło 15,7  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ . Podane stężenia określono na podstawie serii pomiarowych posiadających kompletność minimum 50%.

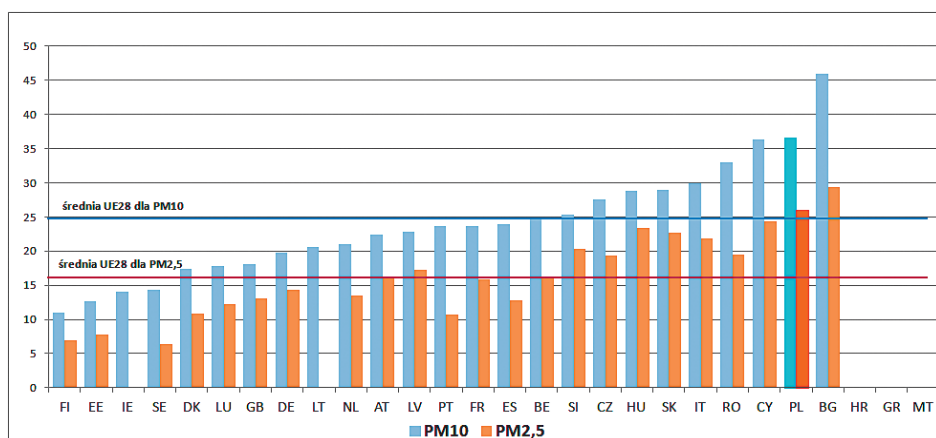


Rysunek 11.5-5. Wartości stężeń  $S_a$  ( $PM_{2,5}$ ) [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ] uzyskanych z pomiarów na terenie krajów Unii Europejskiej w 2012 r. Źródło: EEA, 2014.

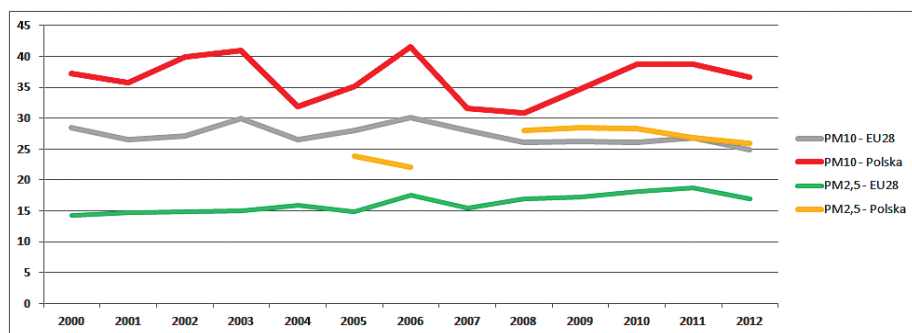
Stan zanieczyszczenia powietrza pyłem  $PM_{10}$  oraz  $PM_{2,5}$  w Polsce na tle wyników uzyskanych z pomiarów prowadzonych na stacjach w całej Unii Europejskiej w latach 2010 i 2011 jest zbliżony do przedstawionego, dotyczącego roku 2012 (EEA 2012; EEA, 2013). W przypadku pyłu  $PM_{10}$  najwyższe wartości  $S_a(PM_{10})$  uśrednionych w skali kraju uzyskiwano w Bułgarii, na kolejnym miejscu znajdowała się Polska. Dla pyłu  $PM_{2,5}$  uśrednione w skali kraju  $S_a(PM_{2,5})$  w roku 2010 było najwyższe w Polsce (przed Czechami i Bułgarią), natomiast w roku 2011 wskaźnik ten osiągnął najwyższą wartość w Bułgarii, przed Polską i Słowacją. Uśrednione 3-letnie wartości  $S_a(PM_{2,5})$ , zarejestrowanych na stacjach tła miejskiego i podmiejskiego (z lat 2010-2012) były najwyższe w Bułgarii, następnie w Polsce, w Słowacji, na Cyprze, w Czechach i na Węgrzech.

Na podstawie wyników pomiarów stężeń pyłu, zgromadzonych w europejskiej bazie danych AirBase, Eurostat opracowuje co roku zestawy wskaźników określających potencjalne narażenie mieszkańców miast w poszczególnych państwach członkowskich UE na zanieczyszczenie powietrza pyłem  $PM_{10}$  i  $PM_{2,5}$ . Wskaźniki te wyznacza się jako średnie ważone stężenie pyłu, gdzie wagę stanowi liczba mieszkańców miast żyjących na obszarze występowania określonych stężeń. W roku 2012 średnia wartość rozważanego wskaźnika w krajach UE wynosiła:  $24,9 \mu\text{g}/\text{m}^3$  dla  $PM_{10}$  oraz  $16,9 \mu\text{g}/\text{m}^3$  dla  $PM_{2,5}$ . Wartość wskaźnika potencjalnego narażenia obliczona dla Polski wynosiła odpowiednio:  $36,6 \mu\text{g}/\text{m}^3$  dla  $PM_{10}$  oraz  $26 \mu\text{g}/\text{m}^3$  dla  $PM_{2,5}$  (Rys. 11.5-6). W przypadku pyłu  $PM_{2,5}$  była to wartość wyższa od poziomu dopuszczalnego. Podobnie jak w przypadku wyników pomiarów stężeń pyłu, także w przypadku wskaźników potencjalnego narażenia mieszkańców miast, najmniej korzystne wyniki w skali UE odnoszą się do Bułgarii oraz Polski. Wartość wskaźnika określona dla Polski jest wyższa od średniej unijnej o 47% dla  $PM_{10}$  oraz o 54% dla  $PM_{2,5}$  (Eurostat, 2015). Należy zaznaczyć, że metoda liczenia podanego wskaźnika dla pyłu  $PM_{2,5}$  jest odmienna, niż stosowana przy określaniu wartości wskaźnika średniego narażenia, opisanego w rozdziale 11.1.5. Wynikają z tego również różnice w uzyskanych wartościach obu wskaźników.

Na przestrzeni lat 2000-2012 brak jest wyraźnego trendu zmian wartości wskaźnika narażenia ludności na pył  $PM_{10}$  oraz  $PM_{2,5}$  (Rys. 11.5-7). Zauważalne są duże wahania, które można wiązać z sytuacją meteorologiczną występującą w poszczególnych latach, w tym z występowaniem niekorzystnych warunków w okresach zimowych. Wyróżniają się, zarówno w skali europejskiej, jak i krajowej, lata 2003, 2006 oraz 2010-2011, w których obserwowano podwyższenie poziomów rejestrowanych stężeń pyłu w powietrzu (patrz rozdział 11.3).



Rysunek 11.5-6. Wartości wskaźników potencjalnego narażenia mieszkańców miast na zanieczyszczenie powietrza pyłem PM10 i PM2,5 [µg/m³] w poszczególnych państwach członkowskich UE w roku 2012. Źródło: Eurostat, 2015.



Rysunek 11.5-7. Zmiany wartości wskaźników potencjalnego narażenia mieszkańców miast na zanieczyszczenie powietrza pyłem PM10 i PM2,5 [µg/m³] w UE i Polsce w latach 2000-2012. Źródło: Eurostat, 2015.

EEA wyznacza dla obszaru UE oraz poszczególnych państw członkowskich coroczny wskaźnik narażenia populacji miejskiej na wybrane zanieczyszczenia powietrza, w tym pył PM10 oraz PM2,5. Wskaźnik wyznaczony przez EEA określa procentowy udział ludności mieszkającej na obszarach miejskich, która jest narażona na ponadnormatywne stężenia zanieczyszczeń. Wskaźnik oblicza się w oparciu o wyniki pomiarów ze stacji tła miejskiego oraz stacji komunikacyjnych, z uwzględnieniem liczby mieszkańców rozważanych miast i udziału w niej osób zamieszkujących najbliższe otoczenie głównych dróg (określanego statystycznie). Wartość wskaźnika odniesionego do normatywnych stężeń 24-godzinnych pyłu PM10, średniego dla krajów UE, wynosiła w kolejnych latach: 2010, 2011 i 2012 odpowiednio 24,9%, 30,2% oraz 21,5% ludności (EEA, 2014b). W przypadku Polski, wartości wskaźnika dla rozważanych lat wynosiły odpowiednio: 81%, 87,7% oraz 80,8% ludności. Ta dysproporcja dobrze obrazuje skalę problemu zanieczyszczenia powietrza pyłem w Polsce na tle Europy.

W analizie zanieczyszczenia powietrza pyłem w Polsce na tle Europy, warto również zwrócić uwagę na substancje zawarte w pyłe, dla których określono wartości normatywne stężeń – metale ciężkie (arsen, kadm, nikiel i ołów) oraz benzo(a)piren. Liczba stanowisk pomiarowych w Europie, na których mierzone są stężenia metali ciężkich w powietrzu wzrosła w ostatnich latach, nadal jednak w wielu rejonach kontynentu pomiary takie nie są prowadzone. Jest to związane, między innymi, z generalnie niskimi stężeniami metali ciężkich, w wielu rejonach niższymi od wartości dolnego progu oszacowania, poniżej którego nie ma ko-

niezności prowadzenia pomiarów (EEA, 2014). Rysunek 11.5-8 a-d obrazuje maksymalne, minimalne oraz uśrednione wartości średnich rocznych stężeń metali zawartych w pyłe PM<sub>10</sub>: arsenu, kadmu, niklu oraz ołowiu, w poszczególnych krajach w 2012 r. Kraje uszeregowano według rosnących wartości średnich stężeń poszczególnych metali (uśrednionych w skali kraju). Czerwonymi liniami oznaczono wartości normatywne określone dla stężeń średnich rocznych rozważanych metali – poziomu docelowego dla arsenu, kadmu i niklu oraz poziomu dopuszczalnego dla ołowiu.

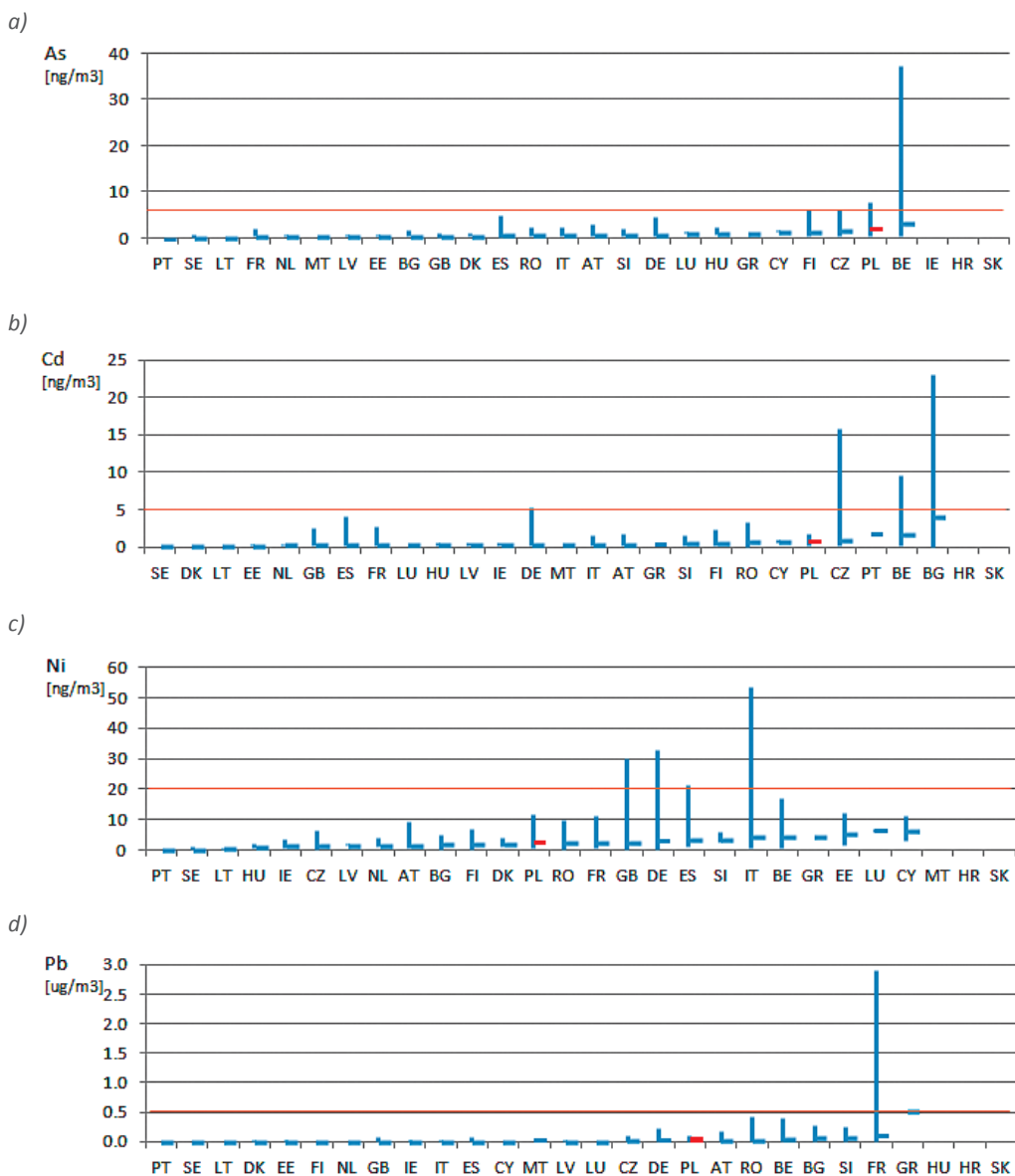
Średnie (w skali kraju) stężenia arsenu w Polsce (Rys. 11.5-8a) stawiają ją na drugim miejscu pod kątem wysokości tego wskaźnika w Europie, za Belgią, w której na stanowiskach przemysłowych w mieście Hoboken zarejestrowano maksymalne wartości stężenia w skali kontynentu, co jest związane z funkcjonującą w tym mieście od wielu lat hutą metali nieżelaznych. Przekroczyły one w 2012 roku wartość docelową ustanowioną dla arsenu, podobnie jak stężenia uzyskane z pomiarów na trzech stanowiskach w Polsce. Średnie stężenie arsenu w krajach UE wyniosło 1,15 ng/m<sup>3</sup>. W Polsce wartość tego wskaźnika była wyższa i osiągnęła 1,94 ng/m<sup>3</sup>.

W przypadku kadmu (Rys. 11.5-8b) przekroczenia wartości docelowej w 2012 r. wystąpiły na stanowiskach pomiarowych zlokalizowanych w Bułgarii, Belgii i w Czechach. W Polsce na żadnym stanowisku pomiarowym nie zarejestrowano przekroczenia poziomu docelowego, określonego dla stężeń średnich rocznych. Uśrednione stężenie kadmu, określone na podstawie pomiarów ze wszystkich stanowisk w kraju, stawia Polskę na piątym miejscu w Europie. Jego wartość wynosząca w 2012 r. 0,696 ng/m<sup>3</sup> nie odbiega znacząco od wartości uśrednionego stężenia w krajach UE (0,527 ng/m<sup>3</sup>).

W odniesieniu do stężeń niklu (Rys. 11.5-8c), przekroczenia poziomu docelowego wystąpiły w 2012 r. łącznie na 5 stanowiskach w Europie (głównie przemysłowych) – we Włoszech, Niemczech, Wielkiej Brytanii i Hiszpanii. Na żadnym stanowisku pomiarowym w Polsce nie wystąpiło przekroczenie poziomu docelowego określonego dla stężenia niklu w powietrzu. Uśrednione stężenie niklu w Polsce wyniosło w 2012 r. 2,41 ng/m<sup>3</sup> i było niższe od średniej europejskiej, wynoszącej 3,004 ng/m<sup>3</sup>.

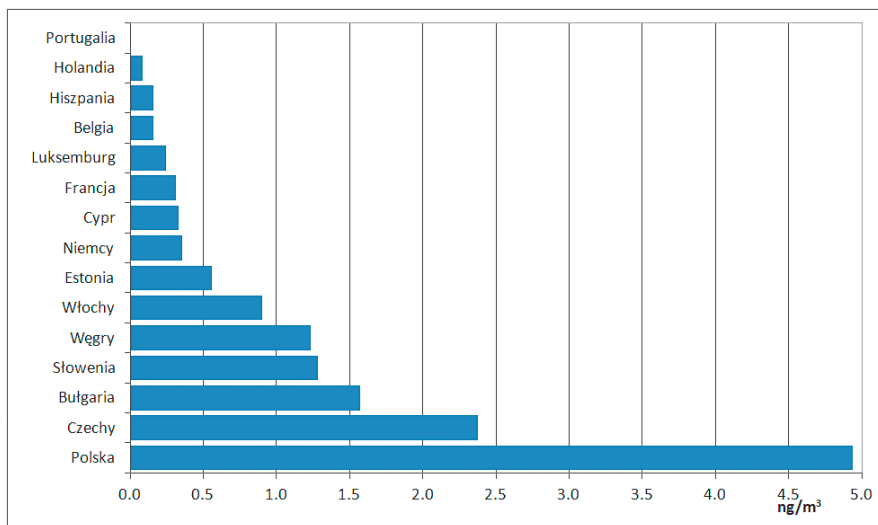
Przekroczenia wartości dopuszczalnej określonej dla średnich rocznych stężeń ołowiu wystąpiły w 2012 r. na dwóch stanowiskach w Europie – zlokalizowanych we Francji. Stężenia uzyskane z pomiarów w pozostałych krajach były dużo niższe. Wartości stężeń średnich rocznych z 99% stanowisk były mniejsze od dolnego progu oszacowania, wynoszącego 0,25 µg/m<sup>3</sup>. Uśrednione stężenie ołowiu w Polsce, wynoszące 0,024 µg/m<sup>3</sup> było takie samo, jak średnia uzyskana dla wszystkich krajów UE (Rys. 11.5-8d).

W przypadku WWA zawartych w pyłe PM<sub>10</sub>, wyniki pomiarów stężeń prowadzonych na terenie kraju wskazują, że ich stężenia na stacjach tła miejskiego i podmiejskiego są w Polsce dużo wyższe niż w innych krajach europejskich. Stwierdzenie to dotyczy zarówno sumy stężeń siedmiu WWA (GIOŚ, 2013e, GIOŚ, 2014c, patrz rozdział 11.4.1), jak i stężeń poszczególnych WWA, w tym B(a)P (Rys. 11.5-9). W 2012 r. około 25% ludności miejskiej w UE było narażonych na zanieczyszczenie benzo(a)pirenem w stężeniach przekraczających wartości docelowe UE. Szacuje się, że aż 88% ludności miejskiej w UE było narażonych na stężenia benzo(a)pirenu wyższe niż poziom odniesienia według wytycznych Światowej Organizacji Zdrowia (EEA, 2014). Europa Środkowa i Wschodnia, w tym Polska, stanowi obszar, na którym występują najwyższe stężenia B(a)P w skali kontynentu (Rys. 11.5-10). Jest to związane przede wszystkim ze strukturą wykorzystania paliw na potrzeby grzewcze, np. w Polsce z przeważającym udziałem paliw stałych.

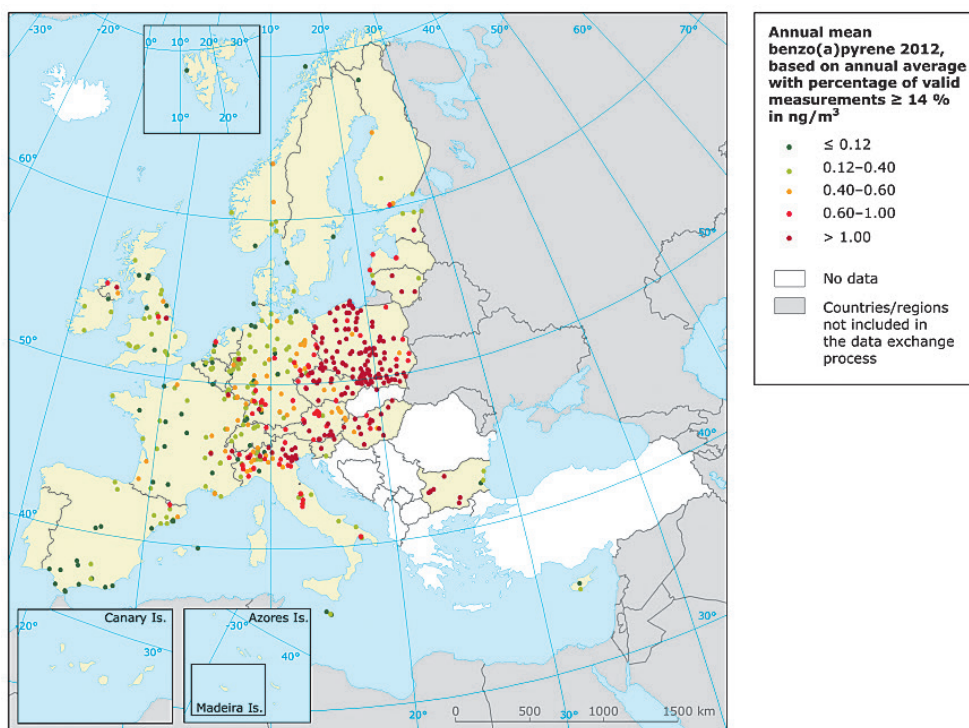


Rysunek 11.5-8. Minimalne, średnie i maksymalne stężenia a) arsenu [ng/m<sup>3</sup>], b) kadmu [ng/m<sup>3</sup>], c) niklu [ng/m<sup>3</sup>] i d) ołowiu [µg/m<sup>3</sup>] w krajach Unii Europejskiej w 2012 r. Źródło danych: AirBase.

UE wprowadziła i wdrożyła szereg instrumentów prawnych w celu poprawy jakości powietrza atmosferycznego. Zgodnie z wynikami analiz prowadzonych m.in. przez EEA, w skali Europy sytuacja w zakresie zanieczyszczeń, takich jak ołów, dwutlenek siarki i benzen uległa poprawie (EEA, 2015a). Pył zawieszony, oraz takie jego składniki, jak benzo(a)piren należą do zanieczyszczeń powietrza, które nadal stanowią problem w wielu miejscach na kontynencie, w tym na znacznym obszarze Polski, gdzie rejestrowane stężenia należą do najwyższych w Europie. Zgodnie z raportami EEA (np. EEA, 2015a) redukcja emisji pyłu w Europie nie doprowadziła do proporcjonalnego zmniejszenia jego stężenia.



Rysunek 11.5-9. Stężenia średnie roczne benzo(a)pirenu [ng/m<sup>3</sup>] w 2013 r. uśrednione dla wszystkich stacji pomiarowych tła miejskiego i podmiejskiego w poszczególnych krajach UE. Opracowanie własne na podstawie danych AirBase, 2015.



Rysunek 11.5-10. Stężenia średnie roczne benzo(a)pirenu [ng/m<sup>3</sup>] w Europie w 2012 r. Źródło: EEA, 2014.

## 12. ZARZĄDZANIE JAKOŚCIĄ POWIETRZA

dr inż. Barbara Toczko

Oddziaływanie zanieczyszczeń powietrza na środowisko jest zagadnieniem szczególnie ważnym nie tylko ze względu na ogólną powszechność tego zjawiska, ilość emitowanych zanieczyszczeń, rozległy zasięg oddziaływania (skala od lokalnej do globalnej), lecz również ze względu na fakt, że zanieczyszczenia te wpływają na pozostałe elementy środowiska, w tym zdrowie ludzi (Juda-Rezler, 2006). Biorąc powyższe pod uwagę, w celu ochrony powietrza niezbędna jest synergia działań w ramach wielu polityk i sektorów – zarówno w skali lokalnej, jak i globalnej (GIOŚ, 2014g).

W skali globalnej działania są prowadzone w ramach Konwencji w sprawie transgranicznego zanieczyszczenia powietrza na dalekie odległości (Konwencja LRTAP, 1979). Jednym z głównych celów tej konwencji jest bowiem ochrona zdrowia ludzi i środowiska poprzez ograniczanie emisji zanieczyszczeń do powietrza. Do roku 2020, zgodnie z załącznikiem II do Protokołu z Göteborga Strony Konwencji, do której należą m.in. kraje Unii Europejskiej, Stany Zjednoczone Ameryki i Kanada zobowiązały się do istotnych redukcji emisji podstawowych zanieczyszczeń powietrza ( $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_x$ ,  $\text{NH}_3$ , niemetanowych lotnych związków organicznych i pyłu  $\text{PM}_{2,5}$ ).

Ponieważ zapewnienie dobrej jakości powietrza atmosferycznego jest problemem dla większości krajów europejskich, kwestie związane z ochroną powietrza są regulowane również na poziomie UE. Cały pakiet dyrektyw pośrednio lub bezpośrednio reguluje obszary gospodarki i ustanawia instrumenty mające przyczynić się do poprawy jakości powietrza. I tak dyrektywa 2008/50/WE w sprawie jakości powietrza i czystsze powietrze dla Europy oraz dyrektywa 2004/107/WE w sprawie arsenu, kadmu, niklu, rtęci i wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych w otaczającym powietrzu wymagają wdrożenia mechanizmów poprawy jakości powietrza ukierunkowanych na osiąganie określonych celów np. poziomów dopuszczalnych dla pyłu  $\text{PM}_{10}$  i pyłu  $\text{PM}_{2,5}$ , krajowego celu redukcji narażenia dla pyłu  $\text{PM}_{2,5}$ , poziomu docelowego dla benzo(a)pirenu poprzez opracowanie i wdrożenie w określonym czasie, na obszarach o złej jakości powietrza programów ochrony powietrza. Dyrektywa 2010/75/UE w sprawie emisji przemysłowych (zintegrowane zapobieganie zanieczyszczeniom i ich kontrola) określa standardy emisyjne dla dużych źródeł przemysłowych, a rozporządzenia 595/2009 i 459/2012 określają wymagania emisyjne dla pojazdów samochodowych (Euro 6). Jednocześnie dyrektywa 2009/125/WE ustanawia ogólne zasady ustalania wymogów dotyczących eko-projektu dla produktów związanych z energią (patrz rozdział 7).

Jednocześnie 18 grudnia 2013 r. Komisja Europejska ogłosiła pakiet „Czyste powietrze” składający się z programu „Czyste powietrze dla Europy” (ang. *Clean Air For Europe, CAFE*), w którym przedstawia obecne i przyszłe cele w zakresie ochrony powietrza (Komunikat KE, 2013), oraz plan prac nad nowymi aktami prawnymi ograniczającymi emisję zanieczyszczeń do powietrza, w tym prac nad nową dyrektywą w sprawie redukcji krajowych poziomów emisji niektórych rodzajów zanieczyszczeń powietrza (ang. *Directive on the reduction of national emissions of certain atmospheric pollutants and amending Directive 2003/35/EC*, tzw. Dyrektywa NEC) oraz dyrektywą w sprawie ograniczenia emisji niektórych zanieczyszczeń do powietrza ze średnich obiektów energetycznego spalania (ang. *Directive on the limitation of emissions of certain pollutants into the air from medium combustion plants*, tzw. Dyrektywa MCP), która dotyczy źródeł o mocy cieplnej  $\geq 1$  MW i  $< 50$  MW i została uchwalona w listopadzie 2015 r. (Dyrektywa 2015/2193). W KE trwają prace nad ostatecznym brzmieniem nowej dyrektywy NEC, prace te powinny się zakończyć w roku 2016.

Instrumenty i mechanizmy zarządzania w zakresie ochrony powietrza atmosferycznego, ustanowione na poziomie UE są transponowane do porządków prawnych krajów członkowskich, zatem większość rozwiązań w zakresie zarządzania jakością powietrza w Polsce, jak i w innych krajach UE, są to rozwiązania wynikające z prawodawstwa unijnego.



## 12.1. ROZWIĄZANIA STOSOWANE W POLSCE

*dr inż. Barbara Toczko*

Polska jako kraj członkowski UE jest zobligowana zarówno do zapewnienia dotrzymania poziomów dopuszczalnych i docelowych zanieczyszczeń określonych w unijnych dyrektywach, co jest podstawowym celem wszystkich działań w zakresie zarządzania jakością powietrza, jak i do dotrzymania standardów i pułapów emisji zanieczyszczeń oraz norm produktowych, co ma na celu ułatwienie osiągnięcia tego celu m.in. poprzez zmniejszenie ładunków zanieczyszczeń emitowanych do atmosfery i przenoszonych transgranicznie na dalekie odległości.

Podstawą do podejmowania działań związanych z ochroną powietrza atmosferycznego jest diagnoza stanu jego zanieczyszczenia. Diagnoza taka jest stawiana corocznie w ramach ocen jakości powietrza, których dokonują wojewódzkie inspektoraty ochrony środowiska (rozdział 10). Wyniki ocen są przekazywane do zarządów województw i stanowią podstawę do planowania działań naprawczych w ramach programów ochrony powietrza. WIOŚ są jednocześnie odpowiedzialne za kontrolę przygotowywania i realizacji tych programów, a także za kontrolowanie emisji zanieczyszczeń do powietrza z zakładów przemysłowych.

Zarządzanie jakością powietrza w Polsce odbywa się na kilku poziomach poczynając od poziomu gmin (wójtowie, burmistrzowie i prezydenci miast) poprzez poziom wojewódzki (zarządy województw, wojewodowie, wojewódzcy inspektorzy ochrony środowiska) do poziomu krajowego (organy centralnej administracji rządowej).

Najistotniejszą rolę w zarządzaniu jakością powietrza w Polsce pełni prawodawstwo polskie odnoszące się do ochrony powietrza, w tym przepisy ustawy Prawo ochrony środowiska (Ustawa Poś, 2001) wraz z rozporządzeniami wykonawczymi, będące w dużej mierze transpozycją przepisów dyrektyw unijnych. Ostatnie zmiany przepisów ustawy Poś wprowadzone ustawą z dnia 10 września 2015 r. o zmianie ustawy Prawo ochrony środowiska (Dz. U. z 2015 r., poz.1593) wprowadzają m.in. możliwość zastosowania na szczeblu lokalnym prawnych rozwiązań, które przyczynią się do poprawy jakości powietrza. W oparciu o przepisy tej ustawy władze lokalne, uwzględniając potrzeby zdrowotne mieszkańców oraz oddziaływanie na środowisko, będą mogły wprowadzać na konkretnym terenie normy techniczne, emisyjne i jakościowe dla instalacji spalania paliw.

Jednocześnie kierunki działań określają krajowe strategie, plany i programy takie jak strategia „Bezpieczeństwo Energetyczne i Środowisko – perspektywa do 2020 r.” (BEIŚ, 2014), polityka klimatyczna Polski, strategia rozwoju energetyki odnawialnej, strategia rozwoju kraju 2020, koncepcja przestrzennego zagospodarowania kraju 2030 oraz uchwalony we wrześniu 2015 r. „Krajowy program ochrony powietrza do roku 2020 (z perspektywą do 2030)” (KPOP, 2015).

„Krajowy program ochrony powietrza do roku 2020 (z perspektywą do 2030)” jest średniookresowym dokumentem planistycznym, spójnym ze strategią „Bezpieczeństwo Energetyczne i Środowisko – perspektywa do 2020 r.”, którego celem jest zaplanowanie spójnych działań o charakterze strategicznym, legislacyjnym, informacyjnym, kontrolnym oraz finansowym na poziomie krajowym, mających doprowadzić do poprawy jakości powietrza w Polsce.

Na poziomie wojewódzkim instrumentami zarządzania jakością powietrza są m. in. programy ochrony powietrza (POP), wojewódzkie programy ochrony środowiska, wojewódzkie plany zagospodarowania przestrzennego, strategie rozwoju województw i wojewódzkie programy rozwoju infrastruktury transportowej. Realizację działań naprawczych wspierają instrumenty finansowe np. Regionalne Programy Operacyjne, program wspierający wymianę nieefektywnych energetycznie i wysoko emisyjnych pieców grzewczych na nowoczesne, niskoemisyjne (program KAWKA), program wspierający wzrost efektywności energetycznej (program LEMUR) i program wspierający rozwój rozproszonych odnawialnych źródeł energii (program BOCIAN) finansowane ze środków Narodowego Funduszu Ochrony Środowiska i Gospodarki Wodnej, wojewódzkich funduszy ochrony środowiska i gospodarki wodnej oraz Programu Operacyjnego „Infrastruktura i Środowisko na lata 2014-2020”.

Na poziomie gminnym instrumentami do zarządzania jakością powietrza są miejscowe plany zagospodarowania przestrzennego, plany zaopatrzenia w ciepło, energię elektryczną i paliwa gazowe, programy ograniczania niskiej emisji (PONE) opracowywane przez wójtów burmistrzów i prezydentów miast oraz działania przewidziane wPOP, a dotyczące obszarów tych gmin.

Województwem, w którym działania na rzecz ochrony powietrza są najbardziej intensywne jest województwo małopolskie. W Krakowie w ramach programu ograniczenia niskiej emisji w latach 1995-2012 zostało likwidowanych 19,9 tys. palenisk węglowych i 342 kotłownie, a łączne wydatki na ten cel wyniosły 14 mln zł. W latach 2008-2012 w Małopolsce zlikwidowane zostały źródła na paliwa stałe w ok. 14 tys. lokali oraz przeprowadzono termomodernizację w ok. 16 tys. lokali. Działania te pozwoliły na redukcję emisji pyłu PM10 o ok. 300 Mg (ok. 1% całkowitej emisji) i benzo(a)pirenu o 0,16 Mg (ok. 1,5% całkowitej emisji). W latach 2013-2014 działania na rzecz poprawy jakości powietrza znacznie intensyfikowano, dokonano likwidacji ponad 5,7 tys. starych, niskosprawnych pieców i kotłów. Gminy, w których wymieniono najwięcej urządzeń grzewczych to: Kraków (blisko 5 tys.), Nowy Sącz (101), Gorlice (99), Olkusz (91), Tarnów (82), Kęty (53), Bukowno (42), Wolbrom (36) i Trzebinia (28). Są to dane ze sprawozdań z realizacji „Programu ochrony powietrza dla województwa małopolskiego”. Ponadto, w tym czasie przeprowadzono termomodernizację ponad 1,6 tys. budynków. Najwięcej działań termomodernizacyjnych przeprowadzono w: Krakowie (850), Tarnowie (81), Olkuszu (78), Chrzanowie (55), Trzebini (43) i Kętach (23). Termomodernizacja obejmowała przede wszystkim docieplanie ścian, stropodachów bądź wymianę stolarki okiennej. Dodatkowy wpływ na ograniczenie emisji powierzchniowej ma również wykorzystanie odnawialnych źródeł energii. Na terenie Małopolski wiele gmin wzięło udział w instalowaniu kolektorów słonecznych na domach prywatnych i budynkach użyteczności publicznej w ramach szwajcarskiego programu współpracy z nowymi krajami członkowskimi UE. Przykładem takich gmin są: Niepołomice (294 obiektów), Wieliczka (494 obiektów), Miechów (343 obiektów), Skawina (280 obiektów) i Mszana Dolna (323 obiektów).

Koszt realizacji wyżej wymienionych inwestycji w latach 2013-2014 oszacowano na poziomie 350 mln zł. Działania pozwoliły na redukcję emisji pyłu PM10 o ok. 202 Mg, pyłu PM2,5 o ok. 200 Mg i benzo(a)pirenu o ok. 0,11 Mg. Przekłada się to na realizację założeń Programu ochrony powietrza do 2023 r. w około 4,5%.

Jednocześnie, w ramach pierwszego naboru do programu KAWKA z dofinansowania skorzystały 4 miasta: Kraków, Nowy Sącz, Miechów, Gorlice na kwotę ponad 75,5 mln zł. W ramach drugiego naboru wnioski złożyło 5 miast: Kraków, Oświęcim, Miechów, Andrychów i Wadowice na kwotę ponad 96 mln zł.

Z programu PONE WFOŚiGW w Krakowie w latach 2012-2014 skorzystało 8 gmin: Kraków, Sucha Beskidzka, Chełmek, Wadowice, Andrychów, Wieprz, Libiąż i miasto Jordanów – łącznie na kwotę ponad 15 mln zł.

Informacje o działaniach na rzecz poprawy jakości powietrza w województwie małopolskim przygotowano w oparciu o informację z Małopolskiego Urzędu Marszałkowskiego.

Pomimo tak intensywnych działań naprawczych nie osiągnięto jednak do tej pory znaczącej poprawy jakości powietrza, co obrazuje jak trudny jest to proces. Działania na szczeblu regionalnym muszą wspierać ogólnokrajowe regulacje prawne. Do 2016 r. nie ustanowiono jednak krajowych uregulowań prawnych w odniesieniu do wymagań emisyjnych z instalacji spalania paliw stałych o mocy poniżej 1 MW oraz norm jakości dla paliw stałych stosowanych w indywidualnych piecach grzewczych, a regulacje te są niezbędne do trwałej poprawy jakości powietrza w Polsce.

Ważnymi instrumentami zarządzania jakością powietrza mającymi szczególnie istotny wpływ na regionalne tło zanieczyszczeń są oceny oddziaływania na środowisko, pozwolenia na wprowadzenie do środowiska substancji lub energii oraz pozwolenia zintegrowane wydawane przez starostów (prezydentów miast na prawach powiatu) lub marszałków województw (przedsięwzięcia znacząco oddziałujące na środowisko), a w szczególnych przypadkach przez regionalne dyrekcje ochrony środowiska (przedsięwzięcia na terenach zamkniętych).

Istotną rolę w zarządzaniu jakością powietrza pełni również informowanie społeczeństwa i organów administracji o bieżącej jakości powietrza. Informowanie to jest realizowane poprzez strony internetowe Inspekcji Ochrony Środowiska prezentujące wyniki pomiarów i ocen jakości powietrza (patrz rozdział 13). W przypadku wystąpienia wysokich stężeń zanieczyszczeń np. pyłu PM10, przekraczających (określone prawem) poziomy informowania lub poziomy alarmowe (patrz rozdział 7.3), informacja o przekroczeniach jest przekazywana przez WIOŚ do odpowiednich wojewódzkich zespołów zarządzania kryzysowego, które z kolei uruchamiają działania związane z ostrzeganiem społeczeństwa i jeżeli zachodzi taka potrzeba, ograniczaniem emisji zanieczyszczeń do powietrza zgodnie z planem działań krótkoterminowych tworzonym przez zarządy województw.

## 12.2. MODELOWANIE ZINTEGROWANE W ZARZĄDZANIU JAKOŚCIĄ POWIETRZA

*prof. dr hab. inż. Katarzyna Juda-Rezler*

### 12.2.1. SYSTEMY MODELI ZINTEGROWANYCH

Strategie ochrony środowiska opracowywane obecnie na całym świecie oparte są na wszechstronnej analizie wpływu danego rodzaju zanieczyszczenia lub grupy zanieczyszczeń na określony receptor oraz na wykorzystaniu nowoczesnych metod matematycznych i informatycznych dla znalezienia optymalnych rozwiązań ochronnych. Dotyczy to również strategii zarządzania jakością powietrza atmosferycznego. Komputerowe systemy zintegrowanych modeli oceny zaczęły powstawać na początku lat 90' XX w. jako narzędzia wspomaganie decyzji w procesie zarządzania jakością powietrza atmosferycznego. **Systemy IAM** (ang. *Integrated Assessment Models*) integrują ze sobą modele rozprzestrzeniania się zanieczyszczeń w atmosferze, modele wrażliwości poszczególnych elementów środowiska i zdrowia ludzkiego na zanieczyszczenia, wreszcie modele opcji ochronnych i kosztów redukcji emisji z modelem optymalizacji. Systemy IAM mogą pracować w dwóch trybach: w trybie tzw. **analizy scenariuszy** i w trybie **optymalizacji**. Działając w trybie analizy scenariuszy umożliwiają dokonanie – dla stanu obecnego lub dla opracowanego scenariusza działań naprawczych – oceny stanu zanieczyszczenia powietrza, wynikających z niego zagrożeń i kosztów. Działając w trybie optymalizacji umożliwiają wybór optymalnych – dla przyjętej funkcji celu – strategii redukcji emisji zanieczyszczeń, zorientowanych na poprawę jakości powietrza i ochronę zdrowia ludzi oraz zasobów przyrodniczych.

W Europie modelowaniem zintegrowanym w ochronie atmosfery zajmuje się od wielu lat Międzynarodowy Instytut Badań Systemowych (International Institute for Applied Systems Analysis, IIASA) w Laxemburgu pod Wiedniem. Opracowano w nim systemy **RAINS** (*Regional Air Pollution Information and Simulation*) (Schöpp i in., 1999) oraz **GAINS** (*Greenhouse gas – Air pollution Information and Simulation*) (Amann i in., 2012). Za pomocą tych systemów IAM określane są, dla każdego z krajów członkowskich, konieczne – dla osiągnięcia określonych przez Komisję Europejską celów ochrony powietrza atmosferycznego i ochrony ekosystemów – redukcje emisji zanieczyszczeń, przy czym model optymalizacyjny zawarty w RAINS/GAINS, znajduje rozwiązania najbardziej efektywne kosztowo.

Systemy IAM opracowane w IIASA były wykorzystywane przy formułowaniu i akceptowaniu Protokołów do Konwencji w sprawie transgranicznego zanieczyszczenia powietrza na dalekie odległości (Konwencja LRTAP, 1979). Przy wykorzystaniu systemu RAINS, sformułowany został w 1994 r. tzw. II Protokół Siarkowy, a w 1999 r. tzw. Protokół z Göteborga (patrz rozdział 7). W 2012 r. została uchwalona rewizja Protokołu z Göteborga, przygotowana na podstawie wyników systemu GAINS – uwzględniającego poza podstawowymi zanieczyszczeniami powietrza także gazy cieplarniane. Zmieniony Protokół nadaje nowy kształt unijnej polityce ochrony powietrza atmosferycznego, ponieważ uwzględnia – po raz pierwszy – poza zanieczyszczeniami ga-

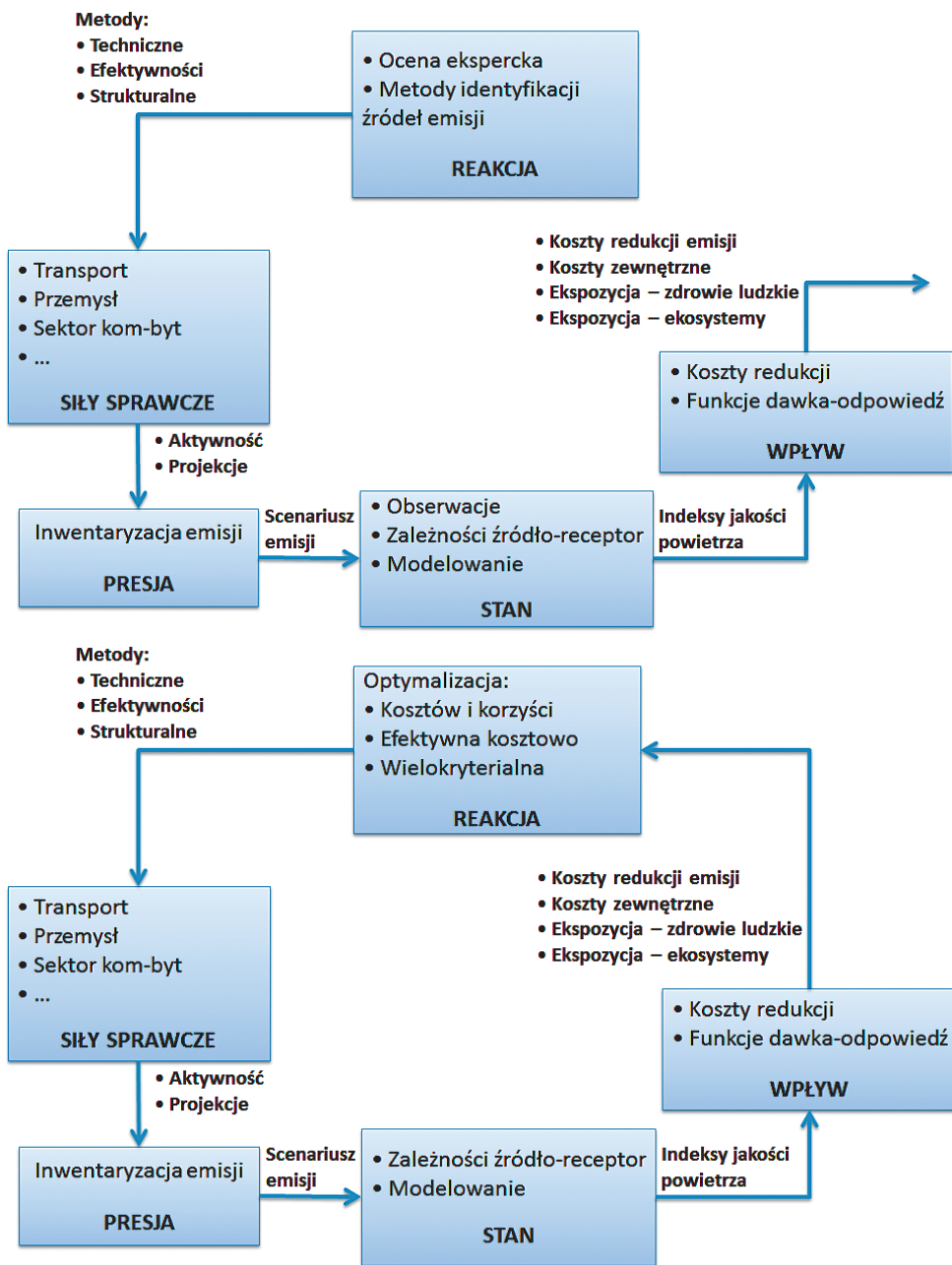
zowymi także pyły. Określa nowe krajowe zobowiązania dotyczące redukcji emisji, które muszą być osiągnięte w 2020 r. GAINS uwzględnia zagrożenia dla zdrowia ludzkiego, wywoływane przez drobne pyły i ozon troposferyczny, ryzyko uszkodzenia ekosystemów przez ich zakwaszenie, nadmierną depozycję azotu (eutrofizację) oraz ekspozycję na wysokie poziomy ozonu, jak również długoterminowe wymuszenia radiacyjne. Oddziaływania te są rozpatrywane w kontekście wielu zanieczyszczeń (ang. *multi-pollutant*), poprzez określanie wkładu  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_x$ ,  $\text{NH}_3$ , NMLZO i pierwotnego pyłu  $\text{PM}_{2,5}$  oraz  $\text{PM}_{2,5-10}$ . GAINS uwzględnia również emisję sześciu gazów cieplarnianych, które są zawarte w Protokole z Kioto do Konwencji Klimatycznej ONZ, czyli  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{N}_2\text{O}$  oraz trzech halogenowych pochodnych węglowodorów.

GAINS posiada podstawowe informacje wejściowe dla 162 regionów świata, w szczególności 43 krajów europejskich i łączy te dane w taki sposób, żeby można było ocenić skutki dla zdrowia obywateli/środowiskowe alternatywnych założeń dotyczących rozwoju gospodarczego i strategii ochrony atmosfery i klimatu. Model umożliwia symulację kosztów i wpływu na środowisko i zdrowie dla scenariuszy redukcji emisji zdefiniowanych przez użytkownika. Jego tryb optymalizacji, **równowazy działania naprawcze pomiędzy krajami, zanieczyszczeniami i sektorami gospodarki** w taki sposób, żeby zdefiniowane przez użytkownika poziomy docelowe dla różnych oddziaływań zostały spełnione przy najniższych kosztach.

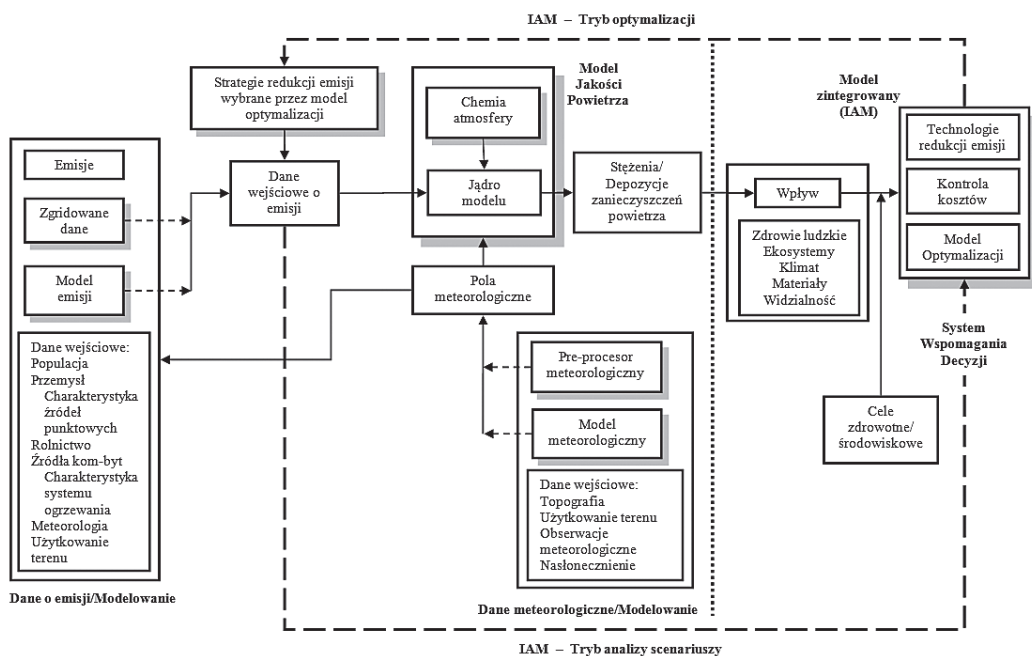
W Polsce, modelowaniem zintegrowanym zajmuje się od lat 90' XX w. Zakład (obecnie Zespół) Ochrony Atmosfery na Wydziale Inżynierii Środowiska Politechniki Warszawskiej (ZOA WIŚ PW). Pierwszymi z opracowanych modeli zintegrowanych były: model PRIMA dla obszaru Czarnego Trójkąta, położonego na granicy Polski, Niemiec i Republiki Czeskiej (Lowles i in., 1998) oraz model EROS (Michalewicz i in., 2000) dla obszaru całego kraju. W obu modelach badano zagrożenie środowiska przez związki siarki, przy założeniu, że jest ono bezpośrednio związane z wartością aktualnego stężenia  $\text{SO}_2$  w atmosferze. W kolejnych pracach własnych opracowano i zastosowano dla obszaru Polski **system modeli zintegrowanych BURZA** (Juda-Rezler, 2004), w którym przyjęto koncepcję **jedno zanieczyszczenie – wielość efektów**, aby uwzględnić i ocenić wszystkie skutki jakie dla zdrowia ludzi i środowiska wywołuje emisja  $\text{SO}_2$  do atmosfery – w tym skutki oddziaływania cząstek wtórnych – jonów  $\text{SO}_4^{2-}$ , będących składnikiem pyłu zawieszonego  $\text{PM}_{2,5}$ . BURZA (w publikacjach angielskojęzycznych: ROSE) jest systemem IAM, który umożliwia zarówno analizę scenariuszy działań naprawczych, jak również poszukiwanie optymalnych rozwiązań minimalizacji skutków ponadnormatywnego zanieczyszczenia powietrza. Ocena tych skutków, a także uzyskane optymalne rozwiązania ich minimalizacji, oparte są na zastosowanej w modelu optymalizacji wielokryterialnej funkcji celu oraz wykorzystaniu – po raz pierwszy w systemach IAM – nowoczesnych ewolucyjnych technik optymalizacyjnych (patrz Juda-Rezler, 2004).

W ramach ukończonego w 2015 r. europejskiego projektu APPRAISAL (*Air Pollution Policies for Assessment of Integrated Strategies At regional and Local scales*), finansowanego w ramach 7. Programu Ramowego UE, wprzężono modelowanie zintegrowane do powszechnie wykorzystywanego schematu oceny wpływu działalności antropogenicznej na środowisko, tzn.: D-P-S-I-R (ang. *Drivers* (Siły Sprawcze)-*Pressure* (Presja)-*State* (Stan)-*Impacts* (Wpływ)-*Responses* (Reakcja)). Na rysunku 12.2-1 przedstawiono schemat działania systemu IAM w układzie DPSIR dla trybu analizy scenariuszy i dla trybu optymalizacji.

Natomiast na rysunku 12.2-2 przedstawiono schemat ideowy modelowania w ochronie atmosfery – modelowania rozprzestrzeniania się zanieczyszczeń w atmosferze i modelowania zintegrowanego – na którym widoczne są poszczególne składowe tego skomplikowanego systemu.



Rysunek 12.2-1. Schemat systemu zintegrowanego IAM w układzie DPSIR dla: a) trybu analizy scenariuszy oraz b) trybu optymalizacji. Źródło: na podstawie Pisoni i Volta, 2015.



Elementy schematu posiadające cień oznaczają procesy modelowania. Cienkie przerywane linie wskazują potencjalne źródła pól parametrów wejściowych do modelu dyspersji zanieczyszczeń (modelu jakości powietrza). Pogrubione linie przerywane wskazują tryb działania modelu zintegrowanego IAM.

Rysunek 12.2-2. Schemat ideowy modelowania w ochronie atmosfery. Źródło: na podstawie Juda-Rezler, 2010.

## 12.2.2. MODELOWANIE ZINTEGROWANE W ASPEKTCIE ZARZĄDZANIA JAKOŚCIĄ POWIETRZA

Opracowanie skutecznych z punktu widzenia poprawy jakości powietrza atmosferycznego programów ochrony powietrza (POP) jest jednym z podstawowych zadań realizacji Dyrektywy 2008/50/WE. Równocześnie, zapewnienie techniczno-ekonomicznych możliwości realizacji przyjętego POP w danym obszarze jest podstawowym wymogiem zrównoważonego rozwoju tego obszaru. Analizując możliwości wyboru najlepszych działań naprawczych do zastosowania w ramach POP – dysponujemy zazwyczaj sporą liczbą możliwych działań, które charakteryzują się różnym zakresem ograniczenia emisji, zarówno co do wielkości, jak i rozkładu przestrzennego, a także różnymi kosztami ich wdrożenia. Ocena jak wybrane działania naprawcze wpłyną na zmniejszenie stężeń zanieczyszczeń wymaga zastosowania modelowania dyspersji zanieczyszczeń. W ten sposób można ocenić pewną liczbę działań, tworząc i analizując scenariusze naprawy (patrz rysunek 12.2-2). Polegając na ocenie ekspertów, można w ten sposób wybrać kilka rozsądnych scenariuszy, z których decydenci wybiorą preferowany scenariusz do realizacji. Do zadania wyboru zestawu najkorzystniejszych działań naprawczych można jednak zastosować także obiektywne metody optymalizacji, wprowadzając do zarządzania jakością powietrza tryb optymalizacji IAM (patrz rysunek 12.2-2). W trybie tym wybiera się za pomocą modelu optymalizacyjnego zestawu najlepsze według przyjętych kryteriów. Takimi narzucającymi się kryteriami w rozważanym przypadku jest minimalizacja stężeń zanieczyszczeń w powietrzu (lub przekroczeń wartości normowanych) i sumarycznych kosztów działań prowadzących do uzyskania tej minimalizacji. Wymaga to zastosowania tzw. optymalizacji wielokryterialnej, w której wyznacza się zestawy działań najtańsze

dla uzyskania założonego stężenia zanieczyszczeń lub prowadzące do najmniejszych stężeń przy założonym koszcie, tworząc tzw. **zbiór Pareto rozwiązań**, z którego decydenci mogą wybrać zestaw działań naprawczych (scenariusz) najbardziej dla nich odpowiedni. W podejściu tym przedstawiane decydującym scenariusze charakteryzują się tym, że nie ma scenariuszy lepszych pod względem wspólnie rozważanych kryteriów, czyli np. tańszych przy założonym stężeniu lub prowadzących do mniejszego stężenia przy założonym koszcie.

Rozwiązanie powyższego zadania optymalizacji wymaga zastosowania systemu komputerowego IAM. W systemach IAM stężenia analizowanych zanieczyszczeń powietrza są obliczane wielokrotnie – w sposób iteracyjny – dla wyznaczonych przez program optymalizujący zestawów działań naprawczych, co prowadzi do uzyskania rozwiązań optymalnych. Aby osiągnąć rozsądne czasy obliczeń, w systemach takich często stosuje się metody zapożyczone z obliczeń inteligentnych, np. do wyznaczania stężeń zanieczyszczeń często używa się sieci neuronowych, „uczonych” przez zaawansowane modele atmosferyczne, zazwyczaj Eulerowskie modele CTM (ang. *Chemical Transport Model*) (np. francuski model Chimere).

Dotychczas stosowanym sposobem tworzenia POP w Polsce jest opracowanie przez ekspertów scenariuszy działań naprawczych, połączone z modelowaniem skutków ich wdrożenia na poprawę wskaźników jakości powietrza. Przy dużej liczbie możliwych projektów ograniczania emisji, przebadanie wszystkich możliwych kombinacji tworzących scenariusze jest praktycznie niemożliwe ze względu na ogromne wymagania czasowe potrzebne do przeprowadzenia obliczeń modelowych. Zastosowanie metod zintegrowanego modelowania atmosferycznego z użyciem metod optymalizacji numerycznej pozwala na systematyczne podejście do wyznaczenia najlepszych scenariuszy ochrony powietrza. Użycie specjalnie do tego celu opracowanego systemu komputerowego pozwala rozwiązać to zadanie w rozsądnym czasie. W podejściu tym wybierane są scenariusze naprawcze o najniższym koszcie ze wszystkich prowadzących do uzyskania założonych wskaźników, co przy skali ograniczenia emisji wymaganej w Polsce może prowadzić do znacznych oszczędności nakładów.

Z tego względu obecnie zespół naukowców z Instytutu Badań Systemowych PAN oraz Wydziału Inżynierii Środowiska Politechniki Warszawskiej stara się o finansowanie badań związanych z wdrożeniem systemu IAM do wyznaczania najlepszych działań naprawczych dla poprawy jakości powietrza w zakresie stężeń pyłu PM10 i PM2,5 w wybranych strefach w Polsce. Systemem, który ma zostać wdrożony jest IAM skali regionalnej/lokalnej o nazwie RIAT+ (Regional Integrated Assessment Tool+), opracowany przez konsorcjum instytucji europejskich, w ramach międzynarodowego projektu OPERA. Jest to bezpłatny system komputerowy, rekomendowany przez europejską *Research Executive Agency* do tworzenia POP. Badania z zastosowaniem tego systemu są obecnie prowadzone we Włoszech (Dolina Padu), Portugalii (Porto), Belgii (Bruksela) i Francji (Alzacja).

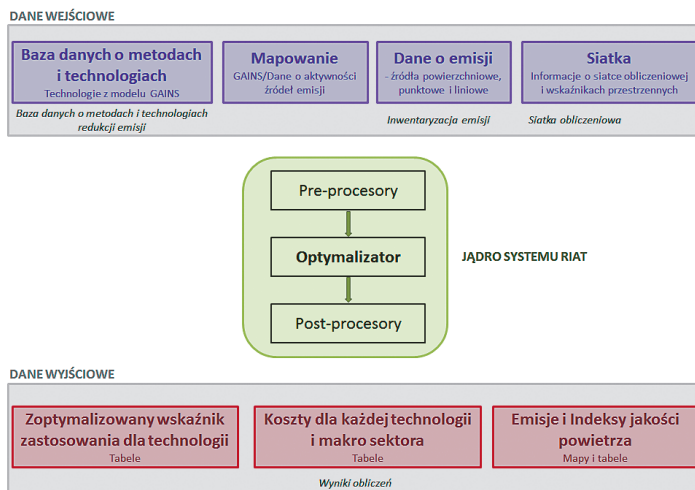
### 12.2.3. SYSTEM RIAT+

RIAT+ to nowoczesny system IAM, przeznaczony przede wszystkim dla lokalnych i regionalnych skal przestrzennych. Jego szczególne cechy to (Carnevale i in., 2012):

1. Możliwość rozwiązywania **wielokryterialnych** (jakość powietrza vs. koszty redukcji emisji) **problemów optymalizacyjnych** (Pisoni i in., 2009), wraz z opracowaniem zestawu proponowanych, efektywnych rozwiązań prowadzących do ograniczenia emisji. Zmiennymi decyzyjnymi w rozwiązywanym problemie są metody redukcji emisji.
2. Wymagania obliczeniowe modelu RIAT+ nie pozwalają na przeprowadzenie w trakcie optymalizacji pełnego, trójwymiarowego modelowania deterministycznego, opisującego nieliniową dynamikę zależności: emisja – stężenia. W związku z tym, takie (długoterminowe) modelowanie przeprowadzane jest wcześniej, a rezultaty tych symulacji są następnie wykorzystywane w celu uzyskania prostszego opisu zależności pomiędzy źródłami emisji a wskaźnikami jakości powietrza w określonych receptorach, tzw. **zależności źródło-receptor** (patrz rysunek 12.2-1), które następnie mogą być wykorzystane bezpośrednio w algorytmie optymalizacyjnym. Zależności źródło-receptor są w modelu RIAT+ wykrywane i opisywane za pomocą sztucznych sieci neuronowych (ang. *Artificial Neural Networks, ANN*).

3. Potencjał redukcji emisji (zmiana stężeń na jednostkę zredukowanej emisji) zależy od rodzaju źródła, a zwłaszcza wysokości na której zanieczyszczenia są uwalniane do atmosfery. Zmniejszenie emisji powierzchniowej lub liniowej (jak np. w przypadku emisji z sektora transportu) ma na ogół większy wpływ na obniżenie stężeń (oraz zmniejszenie skutków zdrowotnych) niż redukcja dokonana na większych wysokościach, z których występuje uwolnienie zanieczyszczeń (jak w przypadku dużych źródeł punktowych). Jest to szczególnie istotne w obszarach zurbanizowanych, gdzie jest zlokalizowana większość emisji powierzchniowej i liniowej. RIAT+ ułatwia odrębne zarządzanie metodami redukcji emisji ze źródeł wysokich i niskich, co pozwala na poprawne uwzględnienie wspomnianych różnic.
4. Pozostałe cechy systemu RIAT+ dają użytkownikowi m.in. możliwość:
  - zdefiniowania różnych indeksów jakości powietrza;
  - ograniczenia całkowitej kwoty wydatków do określonej wartości;
  - przestrzennej wizualizacji poprawy jakości powietrza;
  - dopasowania do przewidywanego rozwoju prawodawstwa i technologii poprzez klasyfikację technologii na te, które mogą lub nie mogą zostać zastąpione w planowanym okresie działań naprawczych;
  - ułatwienie wyboru działań naprawczych poprzez zastosowanie krzywej Pareto przedstawiającej wszystkie możliwe efektywne rozwiązania i ich koszty.

Na rysunku 12.2-3 pokazany jest uproszczony schemat systemu RIAT+ – przedstawiający rodzaje danych wejściowych i wyjściowych oraz jądro systemu.



Rysunek 12.2-3. Schemat działania systemu modelowania RIAT+. Źródło: na podstawie Carnevale i in., 2012.

System pozwala na uzyskiwanie wyników w układzie zadanym przez użytkownika, przy czym może to być:

- podejście typu „ocena scenariuszy redukcji” – użytkownik samodzielnie definiuje zbiór metod redukcji emisji, które mają zostać zaimplementowane przez model;
- podejście „wielokryterialne” – model rozwiązuje zadany wielokryterialny problem:
  - a) obliczając cały zbiór (krzywą) Pareto;
  - b) znajdując jedno efektywne rozwiązanie w ramach zadanego poziomu kosztów.

Jako wynik, system zwraca informacje o optymalnym (lub wymaganym) poziomie wdrożenia każdej technologii, odpowiadających im redukcjach emisji, wskaźnikach jakości powietrza (poprzez zależności źródło-receptor) oraz kosztach. Rozwiązaniami problemu wielokryterialnego są polityki ochrony atmosfery, efektywne z punktu widzenia jakości powietrza oraz kosztów redukcji emisji. Jako że zdefiniowanie uniwersalnych wskaźników jakości powietrza jest stosunkowo trudne, zwykle stosuje się podejście uwzględniające obowiązujące aktualnie normy jakości powietrza, jakie powinny być dotrzymanywane.



## 13. UDOSTĘPNIANIE WYNIKÓW POMIARÓW I OCEN ZANIECZYSZCZENIA POWIETRZA PYŁEM ZAWIESZONYM

*dr inż. Barbara Toczko*

Informacje o jakości powietrza, w tym informacje o zanieczyszczeniu powietrza pyłem zawieszonym oraz zanieczyszczeniach oznaczanych w tym pyłe, wytwarzane w ramach Państwowego Monitoringu Środowiska są prezentowane zarówno na **poziomie wojewódzkim**, na stronach internetowych Wojewódzkich Inspektoratów Ochrony Środowiska, prezentujących m.in. bieżące wyniki pomiarów z wojewódzkich systemów monitoringu jakości powietrza (Tab. 13-3), **poziomie krajowym** poprzez portal Głównego Inspektoratu Ochrony Środowiska pn. „Jakość Powietrza”, dostępny pod adresem: <http://powietrze.gios.gov.pl/pjp/home>, jak i na **poziomie europejskim** poprzez portal o jakości powietrza Europejskiej Agencji Środowiska <http://maps.eea.europa.eu/Hub/AirQuality/>.

Główny Inspektorat Ochrony Środowiska zgodnie z przepisami ustawy Prawo ochrony środowiska poprzez portal „Jakość Powietrza” udostępnia społeczeństwu szerokie spektrum informacji na temat jakości powietrza w Polsce i działań na rzecz jego poprawy. Na portalu prezentowana jest m.in. obszerna informacja o wynikach rocznych ocen jakości powietrza pod kątem pyłu PM<sub>10</sub> i PM<sub>2,5</sub>, o strukturze sieci pomiarowej oraz lokalizacji stacji pomiarowych, informacja o wynikach modelowania jakości powietrza, wynikach specjalistycznych programów pomiarowych, w tym wynikach badań składu pyłu PM<sub>2,5</sub> i PM<sub>10</sub> prowadzonych w ramach Państwowego Monitoringu Środowiska, monitorowaniu wskaźnika średniego narażenia na pył PM<sub>2,5</sub> oraz planach i programach ochrony powietrza. Na bieżąco publikowane są również ostrzeżenia o przekroczeniu poziomów dopuszczalnych, poziomów informowania i alarmowych zanieczyszczeń w powietrzu, w tym pyłu zawieszonego PM<sub>10</sub>.

Od 2016 r. na portalu „Jakość Powietrza” na bieżąco (w trybie on-line) są prezentowane dane o stężeniach poszczególnych zanieczyszczeń, jak również prezentowany jest ogólny, krótkoterminowy, indeks jakości powietrza, obliczany z wyników pomiarów zanieczyszczeń na danej stacji, oraz indywidualne indeksy jakości powietrza dla poszczególnych zanieczyszczeń, w tym dla pyłu zawieszonego PM<sub>10</sub> i PM<sub>2,5</sub> (GIOS, 2014i).

Ogólny, krótkoterminowy indeks jakości powietrza jest liczony z niezwyfikowanych danych bieżących (tylko ze stanowisk automatycznych) i jest kompleksowym wskaźnikiem informującym o poziomie stężeń zanieczyszczeń w powietrzu. Określany jest w oparciu o stężenia zanieczyszczeń podlegających rocznym ocenom jakości powietrza (patrz rozdział 7), które są mierzone w sposób automatyczny, a o wartości indeksu decyduje stężenie zanieczyszczenia najbardziej niekorzystnie, w danym czasie, wpływającego na zdrowie ludzi. Założone progi zmienności stężeń poszczególnych zanieczyszczeń zawarto w tabeli 13-1, a kolorystyczną skalę indeksu przedstawiono w tabeli 13-2. Na portalu można także znaleźć informacje o wpływie zanieczyszczeń powietrza na zdrowie.

Ogólny indeks jakości powietrza obliczany jest również przez większość wojewódzkich inspektoratów ochrony środowiska i prezentowany na stronach internetowych WIOŚ wraz z bieżącymi wynikami pomiarów z wojewódzkich systemów monitoringu jakości powietrza (Tab. 13-3).

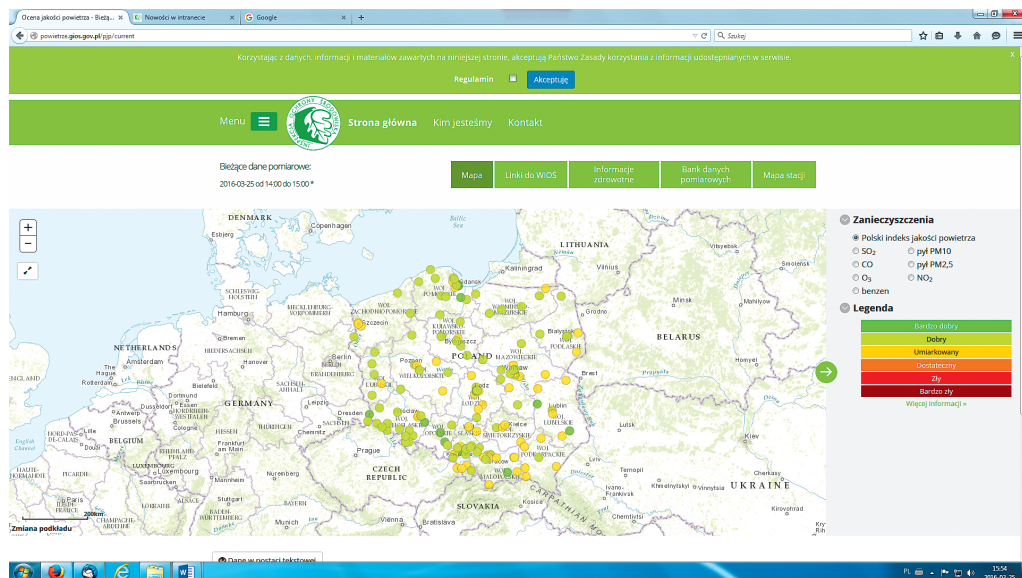
Tabela 13-1. Założone progi zmienności stężeń średnio-godzinnych zanieczyszczeń.

Indeks jakości powietrza	SO <sub>2</sub> [µg/m <sup>3</sup> ]	NO <sub>2</sub> [µg/m <sup>3</sup> ]	CO [mg/m <sup>3</sup> ]	PM10 [µg/m <sup>3</sup> ]	PM2,5 [µg/m <sup>3</sup> ]	O <sub>3</sub> [µg/m <sup>3</sup> ]	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> [µg/m <sup>3</sup> ]
Bardzo dobry	0–50	0–40	0–2	0–20	0–12	0–30	0–5
Dobry	51–100	41–100	3–6	21–60	13–36	31–70	6–10
Umiarkowany	101–200	101–150	7–10	61–100	37–60	71–120	11–15
Dostateczny	201–350	151–200	11–14	101–140	61–84	121–160	16–20
Zły	350–500	201–400	15–20	141–200	85–120	161–240	21–50
Bardzo zły	>500	>400	>20	>200	>120	>240	>50

Tabela 13-2. Wynikowy ogólny krótkoterminowy indeks jakości powietrza w podziale na sześć kategorii.

Kategoria	Kolor
Bardzo dobry	Ciemno zielony
Dobry	Zielony
Umiarkowany	Żółty
Dostateczny	Pomarańczowy
Zły	Czerwony
Bardzo zły	Bordowy

Ogólny indeks jakości powietrza oraz indeksy dla poszczególnych zanieczyszczeń są prezentowane wyjątkowo dla ostatniej godziny i są udostępniane na mapie w postaci kolorów dla tylu stacji, dla ilu w ostatniej godzinie możliwe było wliczenie indeksu (Rys. 13-1).



Rysunek 13-1. Strona internetowa portalu „Jakość Powietrza” Głównego Inspektoratu Ochrony Powietrza prezentująca ogólny indeks jakości powietrza dla stacji w Polsce.

Tabela 13-3. Adresy stron internetowych wojewódzkich inspektoratów ochrony środowiska, na których w trybie on-line są prezentowane wyniki pomiarów jakości powietrza.

Wojewódzki Inspektorat Ochrony Środowiska	Adres strony internetowej
WIOŚ we Wrocławiu	<a href="http://air.wroclaw.pios.gov.pl/">http://air.wroclaw.pios.gov.pl/</a>
WIOŚ w Bydgoszczy	<a href="http://37.128.92.35/index.php?page=opis-systemu">http://37.128.92.35/index.php?page=opis-systemu</a>
WIOŚ w Lublinie	<a href="http://envir.wios.lublin.pl/?par=2">http://envir.wios.lublin.pl/?par=2</a>
WIOŚ w Zielonej Górze	<a href="http://80.53.180.198">http://80.53.180.198</a>
WIOŚ w Krakowie	<a href="http://monitoring.krakow.pios.gov.pl/">http://monitoring.krakow.pios.gov.pl/</a>
WIOŚ Mazowiecki	<a href="http://sojp.wios.warszawa.pl/?par=2">http://sojp.wios.warszawa.pl/?par=2</a>
WIOŚ w Łodzi	<a href="http://www.wios.lodz.pl/Pomiary_automatyczne,135">http://www.wios.lodz.pl/Pomiary_automatyczne,135</a>
WIOŚ w Opolu	<a href="http://www.opole.pios.gov.pl:81/iseo/">http://www.opole.pios.gov.pl:81/iseo/</a>
WIOŚ w Rzeszowie	<a href="http://stacje2.wios.rzeszow.pl/">http://stacje2.wios.rzeszow.pl/</a>
WIOŚ w Białymstoku	<a href="http://www.wios.bialystok.pl/index.php?go=air">http://www.wios.bialystok.pl/index.php?go=air</a>
WIOŚ w Gdańsku	<a href="http://airpomerania.pl/">http://airpomerania.pl/</a>
WIOŚ w Kielcach	<a href="http://smjp.kielce.pios.gov.pl/?par=2">http://smjp.kielce.pios.gov.pl/?par=2</a>
WIOŚ w Katowicach	<a href="http://powietrze.katowice.wios.gov.pl">http://powietrze.katowice.wios.gov.pl</a>
WIOŚ w Olsztynie	<a href="http://powietrze.wios.olsztyn.pl/">http://powietrze.wios.olsztyn.pl/</a>
WIOŚ w Poznaniu	<a href="http://powietrze.poznan.wios.gov.pl/">http://powietrze.poznan.wios.gov.pl/</a>
WIOŚ w Szczecinie	<a href="http://powietrze.wios.szczecin.pl/">http://powietrze.wios.szczecin.pl/</a>

Od 2016 r., Główny Inspektorat Ochrony Środowiska, udostępnia bieżące dane o jakości powietrza, również poprzez aplikację mobilną „Jakość powietrza”, co pozwala między innymi na uzyskanie informacji o jakości powietrza w miejscu przebywania osoby zainteresowanej tą jakością. Aplikację można pobrać ze strony głównej portalu „Jakość Powietrza” GIOŚ (<http://powietrze.gios.gov.pl/pjp/home>).

## 14. BIBLIOGRAFIA

- 1). Aarioni A., Cristofanelli P., Calzolari F., Roccatto F., i in., 2008: Continuous measurement of aerosol physical parameters at the Mt. Cimone GAW Station (2165m asl, Italy). *Science of the Total Environment*, 391, 241-251.
- 2). ACGIH, 1989. Guidelines for the assessment of bioaerosols in the indoor environment. American Conference of Governmental Industrial Hygienists, Cincinnati.
- 3). Ackerman A.S., Toon O.B., Stevens D.E., Heymsfield A.J., i in., 2000. Reduction of tropical cloudiness by soot. *Science*, 288, 1042-1047.
- 4). Adachi K., Tainosho Y., 2004. Characterization of heavy metal particles embedded in tire dust. *Environment International*, 30, 1009-1017.
- 5). Agranovski I.E., Safatov A.S., Borodulin A.I., Pyankov O.V., i in., 2005. New personal sampler for viable airborne viruses: feasibility study. *Journal of Aerosol Science*, 35, 609-617.
- 6). AirBase, 2015. European air quality database, EEA, <http://airbase.eionet.europa.eu>
- 7). Albrecht B., 1989. Aerosols, cloud microphysics, and fractional cloudiness. *Science*, 15, 1227-1230.
- 8). Aldabe J., Elustondo D., Santamaría C., Lasheras E., i in., 2011. Chemical characterization and source apportionment of PM<sub>2,5</sub> and PM<sub>10</sub> at rural, urban and traffic sites in Navarra (North of Spain). *Atmospheric Research*, 102, 191-205.
- 9). Amann M., Bertok I., Borcken-Kleefeld J., Cofala J., i in., 2012. Environmental Improvements of the 2012 Revision of the Gothenburg Protocol. CIAM report 1/2012 Version 1.1 – September 10, 2012. Centre for Integrated Assessment Modelling (CIAM), International Institute for Applied Systems Analysis (IIASA), Laxenburg.
- 10). Amann M., Bertok I., Borcken-Kleefeld J., Cofala J., i in., 2013. Policy scenarios for the revision of the Thematic Strategy on Air Pollution. TSAP report no.10. International Institute for Applied Systems Analysis, Laxenburg.
- 11). Ameur-Boudabbous I., Kasperek J., Barbier A., Hannoyer B., 2014. Transverse approach between tunnel environment and corrosion: Particulate matter in the Grand Mare tunnel. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 64:2, 198-218.
- 12). Amiridis V., Balis D.S., Kazadzis S., Bais A., i in., 2005. Four-year aerosol observations with a Raman lidar at Thessaloniki, Greece, in the framework of European Aerosol Research Lidar Network (EARLINET). *Journal of Geophysical Research*, 110, D21203, doi: 10.1029/2005JD006190.
- 13). Amodio M., Catino S., Dambrosio P.R., de Gennaro G., i in., 2014. Atmospheric Deposition: Sampling Procedures, Analytical Methods, and Main Recent Findings from the Scientific Literature. *Advances in Meteorology*, Article ID 161730, doi: 10.1155/2014/161730.
- 14). Andreae M.O., Rosenfeld D., 2008. Aerosol–cloud–precipitation interactions. Part 1. The nature and sources of cloud-active aerosols. *Earth-Science Reviews*, 89, 13-41.
- 15). Arneth A., Monson R.K., Schurgers G., Niinemets U., Palmer P.I., 2008. Why are estimates of global terrestrial isoprene emissions so similar (and why is this not so for monoterpenes)? *Atmospheric Chemistry and Physics*, 8, 4605-4620.
- 16). Arya S.P., 1999. Air pollution meteorology and dispersion. Oxford University Press, Oxford.
- 17). Atkinson R., Arey J., 2003. Gas-phase tropospheric chemistry of biogenic volatile organic compounds: a review. *Atmospheric Environment*, 37, Supplement No. 2, S197-S219.

- 18). 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. *Journal of Exposure Science and Environmental Epidemiology*, 25, 208-214.
- 19). ATS, 2000. American Thoracic Society. What constitutes an adverse health effect of air pollution? *American Journal of Respiratory and Critical Care Medicine*, 161, 665-673.
- 20). Ban-Weiss G.L., Cao L., Bala G., Caldeira K., 2011. Dependence of climate forcing and response on the altitude of black carbon aerosols. *Climate Dynamics*, 38, 897-911.
- 21). BEiŚ, 2014. Uchwała Rady Ministrów z dnia 15 kwietnia 2014 r. w sprawie przyjęcia Strategii „Bezpieczeństwo Energetyczne i Środowisko – perspektywa do 2020” (Dz. U. z 2014 poz. 469).
- 22). Belis C.A., Karagulian F., Larsen B.R., Hopke P.K., i in., 2013a. Critical review and meta-analysis of ambient particulate matter source apportionment using receptor models in Europe. *Atmospheric Environment*, 69, 94–108.
- 23). Belis C.A., Maffei G., Juda-Rezler K., Cherubini A., i in., 2013b. Source Apportionment Methodologies. APPRAISAL Project Deliverable D2.6, European Commission, Joint Research Centre, Ispra.
- 24). Belis C.A., Larsen B.R., Amato F., El Haddad I., i in., 2014. European Guide on Air Pollution Source Apportionment with Receptor Models. European Commission Joint Research Centre, Institute for Environment and Sustainability, Ispra.
- 25). Bell J.N.B., Treshow M., 2004. Zanieczyszczenie powietrza a zdrowie roślin. Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa.
- 26). Blažek Z., Černíkovský L., Ostrožlík T., Volný R., i in., 2010. Smogová situace v oblasti Ostravsko-Karvinska ve dnech 23–27. ledna 2010. *Meteorologické zprávy, ČHMÚ*, 63 (2), 33–41.
- 27). Bonn B., Korhonen H., Petäjä T., Boy M., Kulmala M., 2007. *Atmospheric Chemistry and Physics Discussion*, 7, 3901–3939.
- 28). Brągoszewska E., Kowal A., Pastuszka J.S., 2013. Bacterial aerosol occurring in atmospheric air in Gliwice, Upper Silesia, Poland. *Architecture, Civil Engineering, Environment*, 4, 61–66.
- 29). Bugajny A., Knopkiewicz M., Piotraszczyńska-Pająk A., Sekulska-Strykowska M., i in., 2005. On the microbial quality of the outdoor air in Poland. *Polish Journal of Environmental Studies*, 14, 287–293.
- 30). Burrows S.M., Butler T., Jöckel P., Tost H., i in., 2009. Bacteria in the global atmosphere – Part 2: Modeling of emissions and transport between different ecosystems. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 9, 9281–9297.
- 31). Calvo A., Alves C., Castro A., Pont V, i in., 2013. Research on aerosol sources and chemical composition: Past, current and emerging issues. *Atmospheric Research*, 120-121, 1–28.
- 32). Cape J.N., Methven J., Hudson L.E., 2000. The use of trajectory cluster analysis to interpret trace gas measurements at Mace Head, Ireland. *Atmospheric Environment*, 34, 3651–3663.
- 33). Carnevale C., Finzi G., Pisoni E., Volta M., i in., 2012. An integrated assessment tool to define effective air quality policies at regional scale. *Environmental Modelling & Software*, 38, 306–315.
- 34). Castelletti A., Galelli S., Ratto M., Soncini-Sessa R., Young P., 2012. A general framework for dynamic emulation modelling in environmental problems. *Environmental Modelling & Software*, 34, 5–18.
- 35). CEC-, 1993. Biological Particles in Indoor Environment W: Indoor air quality and its impact on man. Commission of European Communities. Report No. 12, Luxembourg.
- 36). Chang C.-W., Chou F.-C., Hung P.Y., 2010. Evaluation of bioaerosol sampling techniques for *Legionella pneumophila* coupled with culture assay and quantitative PCR. *Journal of Aerosol Science*, 41, 1055–1065.
- 37). Chen B., Stein A.F., Maldonado P.G., Sánchez de la Campa A.M., i in., 2013. Size distribution and concentrations of heavy metals in atmospheric aerosols originating from industrial emissions as predicted by the HYSPLIT model. *Atmospheric Environment*, 71, 234–244.

- 38). Chen C.-C., Gettelman A., 2013. Simulated radiative forcing from contrails and contrail cirrus. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 13, 12525–12536.
- 39). 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, 320–382.
- 40). Chubarova N., Sviridenkov M., Smirnov A., Holben B., 2011. Assessments of urban aerosol pollution in Moscow and its radiative effects. *Atmospheric Measurement Techniques*, 4, 367–378.
- 41). Cohen A.J., Anderson H.R., Ostro B., Pandey K.D, i in., 2004. Urban air pollution. W: Ezzati M. i in. (red.) *Comparative quantification of health risks. Global and regional burden of disease attributable to selected major factors*, Vol. 2, Chapter 17. World Health Organization Geneva, 1354–1433.
- 42). Colais P., Faustini A., Stafoggia M., Berti G., i in., 2012. Particulate Air Pollution and Hospital Admissions for Cardiac Diseases in Potentially Sensitive Subgroups, *Epidemiology*, 23/3, 473–481.
- 43). Colbeck I., Lazaridis M., 2010. Aerosols and environmental pollution. *Naturwissenschaften*, 97, 117–131.
- 44). Cook J., Highwood E.J., 2004. Climate response to tropospheric absorbing aerosols in an intermediate general circulation model. *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society*, 130, 175–191.
- 45). CSDH, 2008. Closing the gap in a generation: health equity through action on the social determinants of health. Final report of the Commission on Social Determinants of Health. World Health Organization, Geneva.
- 46). Cuccia E., Massabò D., Ariola V., Bove M.C., i in., 2013. Size-resolved comprehensive characterization of airborne particulate matter. *Atmospheric Environment*, 67, 14–26.
- 47). 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.
- 48). Dębski B., Olecka A., Bebkiewicz K., Kargulewicz I., i in., 2015. Krajowy bilans emisji SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, CO, NH<sub>3</sub>, NMLZO, pyłów, metali ciężkich i TZO w układzie klasyfikacji SNAP i NFR. Raport podstawowy”. Krajowy Ośrodek Bilansowania i Zarządzania Emisjami (KOBiZE) Instytut Ochrony Środowiska – Państwowy Instytut Badawczy, Warszawa.
- 49). Dębski B., Olecka A., Bebkiewicz K., Kargulewicz I., i in., 2015. Poland’s Informative Inventory Report 2015, Submission under the UN ECE Convention on Long-range Transboundary Air Pollution. KOBiZE, Warszawa.
- 50). Decision EB, 2012. Executive Body Decision 2012/2. Amendment of the text of and annexes II to IX to the 1999 Protocol to Abate Acidification, Eutrophication and Ground-level Ozone and the addition of new annexes X and XI, Convention on Long-range Transboundary Air Pollution.
- 51). Decyzja 1386/2013/UE. Decyzja Parlamentu Europejskiego i Rady 1386/2013/UE z dnia 20 listopada 2013 r. w sprawie ogólnego unijnego programu działań w zakresie środowiska do 2020 r. „Dobra jakość życia z uwzględnieniem ograniczeń naszej planety” (Dz. Urz. UE L 354 z 28.12.2013, str. 171).
- 52). Decyzja 2011/850/WE. Decyzja wykonawcza Komisji 2011/850/WE ustanawiająca zasady stosowania dyrektyw 2004/107/WE i 2008/50/WE Parlamentu Europejskiego i Rady w odniesieniu do systemu wzajemnej wymiany informacji oraz sprawozdań dotyczących jakości otaczającego powietrza (Dz. Urz. UE L 335 z 17.12.2011, str. 86).
- 53). Degórska A., Bartnicki J., 2011. Udział Polski w atmosferycznym transporcie zanieczyszczeń powietrza na obszarze Europy. Instytut Ochrony Środowiska – Państwowy Instytut Badawczy, Warszawa.
- 54). Donderski W., Walczak M., Pietrzak M., 2005. Microbial contamination of air within the city of Toruń. *Polish Journal of Environmental Studies*, 14, 223–230.
- 55). Draxler R.R., Rolph G.D., 2013. HYSPLIT (HYbrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory) Model access via NOAA ARL READY Website. NOAA Air Resources Laboratory, Silver Spring. Dostępny on-line <http://ready.arl.noaa.gov/HYSPLIT.php>.

- 56). Dunn M.J., Jiménez J.-L., Baumgardner D., Castro T., i in., 2004. Measurements of Mexico City nanoparticle size distributions: Observations of new particle formation and growth. *Geophysical Research Letters*, 31, L10102.
- 57). Dutkiewicz J., Jabłoński L., 1989. *Biologiczne szkodliwości zawodowe*. PZWL Warszawa.
- 58). Dyrektywa 2001/81/WE. Dyrektywa 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).
- 59). Dyrektywa 2004/107/WE. Dyrektywa 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 (Dz. Urz. UE L 23 z 26.01.2005, str.3).
- 60). Dyrektywa 2008/50/WE. 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, str.1).
- 61). Dyrektywa 2010/75/UE. Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2010/75/UE z dnia 24 listopada 2010 r. w sprawie emisji przemysłowych (zintegrowane zapobieganie zanieczyszczeniom i ich kontrola) (Dz.Urz. UE L 334 z 17.12.2010, str. 17).
- 62). Dyrektywa 2015/2193. Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) 2015/2193 w sprawie ograniczenia emisji niektórych zanieczyszczeń do powietrza ze średnich obiektów energetycznego spalania (Dz. Urz. UE L 313 z 28.11.2015, str. 1).
- 63). EC, 2010. Guidance on the quantification of the contribution of natural sources under the EU Air Quality Directive 2008/20/EC. Draft version 2. European Commission, DG Environment. May 2010.
- 64). EEA, 2011. The application of models under the European Union's Quality Directive: A technical reference guide. Technical report No 10/2011, European Environment Agency, Copenhagen.
- 65). EEA, 2012. Air quality in Europe — 2012 report. EEA Report No 4/2012, European Environment Agency, Copenhagen.
- 66). EEA, 2012a. Reporting and exchanging air quality information using e-Reporting. Technical report No 5/2012, European Environment Agency, Copenhagen.
- 67). EEA, 2013. Air quality in Europe — 2013 report. EEA Report No 9/2013, European Environment Agency, Copenhagen.
- 68). EEA, 2013a. Status of black carbon monitoring in ambient air in Europe. Technical report No 18/2013, European Environment Agency, Copenhagen.
- 69). EEA, 2013b. EMEP/EEA air pollutant emission inventory guidebook 2013. Technical report No 12/2013, European Environment Agency, Copenhagen.
- 70). EEA, 2014. Air quality in Europe — 2014 report. EEA Report No 5/2014, European Environment Agency EEA, Copenhagen.
- 71). EEA, 2014a. Air pollution fact sheet 2014, Poland. European Environment Agency, Copenhagen.
- 72). EEA, 2014b. Air pollution fact sheet 2014, European Union (EU-28). European Environment Agency, Copenhagen.
- 73). EEA, 2014c. Exceedance of air quality limit values in urban areas (CSI 004) – Assessment published Nov 2014, <http://www.eea.europa.eu/data-and-maps/indicators/exceedance-of-air-quality-limit-3/assessment>.
- 74). EEA, 2015. SOER 2015 – The European environment – state and outlook 2015. European Environment Agency, Copenhagen.
- 75). EEA, 2015a. Środowisko Europy 2015 – Stan i prognozy: Synteza. Europejska Agencja Środowiska, Kopenhaga.

- 76). EEA, 2015b. Air quality in Europe — 2015 report. EEA Report No 5/2015, European Environment Agency EEA, Copenhagen.
- 77). EEA/JRC, 2013. Environment and human health, EEA Report No 5/2013. European Environment Agency and the European Commission's Joint Research Centre, Copenhagen.
- 78). EMEP, 2001. Manual for Sampling and Analysis. Dostępny on-line: <http://www.nilu.no/projects/ccc/manual>.
- 79). EMEP, 2013. Transboundary particulate matter in Europe. EMEP Status Report 4/2013., Norwegian Institute for Air Research, Kjeller.
- 80). EMEP, 2014. Transboundary particulate matter, photo-oxidants, acidifying and eutrophying components. EMEP MSC-W & CCC & CEIP & IDAEA-CSIC & RIVM & FMI Status Report 1/2014. Norwegian Institute for Air Research, Kjeller.
- 81). Emili E., Popp C., Petitta M., Riffler M, i in., 2010. PM10 remote sensing from geostationary SEVIRI and polar-orbiting MODIS sensors over the complex terrain of the European Alpine region. *Remote Sensing of Environment*, 114 (11), 2485–2499.
- 82). Engelbrecht J.P., Derbyshire E., 2010. Airborne mineral dust. *Elements*, 6, 241–246.
- 83). Eurostat, 2015. Urban population exposure to air pollution by particulate matter. <http://ec.europa.eu/eurostat/en/web/products-datasets/-/TSDPH370>.
- 84). Falkowska A., Lewandowska A., 2009. Aerozole i gazy w atmosferze ziemskiej – zmiany globalne. Wydawnictwo Uniwersytetu Gdańskiego, Gdańsk.
- 85). Falkowska L., Lewandowska A., Staniszewska M., Witkowska A., i in., 2013. Sprawozdanie końcowe z realizacji projektu RX-03/20/2011 Aerotoksyny we wdychanym powietrzu aglomeracji trójmiejskiej, Gdynia. Dostępny on-line: [http://www.ocean.ug.edu.pl/media/nauka/projekty\\_krajowe/aerotoksyny\\_we\\_wdychanym\\_powietrzu\\_aglomeracji\\_trojmiejskiej.pdf](http://www.ocean.ug.edu.pl/media/nauka/projekty_krajowe/aerotoksyny_we_wdychanym_powietrzu_aglomeracji_trojmiejskiej.pdf).
- 86). Fang Z., Quyang Z., Zheng H., Wang X., Hu L., 2007. Culturable airborne bacteria in outdoor environment in Beijing, China. *Microbial Ecology*, 54, 487–496.
- 87). Feng X., Lu J.Y., Gregoire D.C., Hao Y., Banic C.M., Schroeder W.H., 2004. Analysis of inorganic mercury species associated with airborne particulate matter/aerosols: method development. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 380, 683–689.
- 88). Fernández-Camacho R., Rodríguez S., de la Rosa J., Sánchez de la Campa A.M., i in., 2012. Ultrafine particle and fine trace metal (As, Cd, Cu, Pb and Zn) pollution episodes induced by industrial emissions in Huelva, SW Spain. *Atmospheric Environment*, 61, 507–517.
- 89). Fleming Z.L., Monks P.S., Manning A.J., 2012. Review: Untangling the influence of air-mass history in interpreting observed atmospheric composition. *Atmospheric Research*, 104–105, 1–39.
- 90). Forlano L., Hedgecock I.M., Pirrone N., 2000. Elemental gas phase atmospheric mercury as it interacts with the ambient aerosol and its subsequent speciation and deposition. *Science of the Total Environment*, 259, 211–222.
- 91). Fragkou E., Douros I., Moussiopoulos N., 2012. Current trends in the use of models for source apportionment of air pollutants in Europe. *International Journal of Environment and Pollution*, 50 (1/2/3/4), 363–375.
- 92). Gantt B., Meskhidze N., Facchini M.C., Rinaldi M, i in., 2011. Wind speed dependent size-resolved parameterization for the organic mass fraction of sea spray aerosol. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 11, 8777–8790.
- 93). Gao J., Wang T., Zhou X., Wu W., Wang W., 2009. Measurement of aerosol number size distributions in the Yangtze River delta in China: Formation and growth of particles under polluted conditions. *Atmospheric Environment*, 43, 829–836.
- 94). Gao X., Yu Q., Chen L.-M., 2005. Health effects of airborne particulate matter trace elements. *Biomedical and Environmental Sciences*, 18, 349–355.



- 95). Garrat J.R., 1992. The atmospheric boundary layer. Cambridge University Press, Cambridge.
- 96). Gieré R., Querol X., 2010. Solid particulate matter in the atmosphere. *Elements*, 6, 215–222.
- 97). GIOŚ, 2008. Analiza stanu zanieczyszczenia powietrza pyłem PM10 i PM2,5 z uwzględnieniem składu chemicznego pyłu, w tym metali ciężkich i WWA. Raport końcowy. Autorzy: Hławiczka S., Klejnowski K., Ośródko L., Zwoździak A. i in., praca wykonana na zlecenie Głównego Inspektoratu Ochrony Środowiska przez konsorcjum składające się z Instytutu Ekologii Terenów Uprzemysłowionych, Instytutu Podstaw Inżynierii Środowiska PAN, Instytutu Meteorologii i Gospodarki Wodnej – Państwowego Instytutu Badawczego, Ośrodka Badań i Kontroli Środowiska, Politechniki Wrocławskiej, Instytutu Ochrony Środowiska – Państwowego Instytutu Badawczego i Biura Studiów i Pomiarów Proekologicznych „EKOMETRIA” Sp. z o.o., Główny Inspektorat Ochrony Środowiska, Warszawa.
- 98). GIOŚ, 2009. Jakość powietrza w Polsce w roku 2008 w świetle wyników pomiarów prowadzonych w ramach PMŚ. Autorzy: Iwanek J., Kobus D., Mitosek G., praca wykonana na zlecenie Głównego Inspektoratu Ochrony Środowiska przez Instytut Ochrony Środowiska, Główny Inspektorat Ochrony Środowiska, Warszawa.
- 99). GIOŚ, 2010. Jakość powietrza w Polsce w roku 2009 w świetle wyników pomiarów prowadzonych w ramach PMŚ. Autorzy: Iwanek J., Kobus D., Mitosek G., praca wykonana na zlecenie Głównego Inspektoratu Ochrony Środowiska przez Instytut Ochrony Środowiska, Główny Inspektorat Ochrony Środowiska, Warszawa.
- 100). GIOŚ, 2011. Jakość powietrza w Polsce w roku 2010 w świetle wyników pomiarów prowadzonych w ramach PMŚ. Autorzy: Iwanek J., Kobus D., Mitosek G., Kostrzewa J., praca wykonana na zlecenie Głównego Inspektoratu Ochrony Środowiska przez Instytut Ochrony Środowiska – Państwowy Instytut Badawczy, Główny Inspektorat Ochrony Środowiska, Warszawa
- 101). GIOŚ, 2011a. Analiza stanu zanieczyszczenia powietrza pyłem PM10 i PM2,5 z uwzględnieniem składu chemicznego pyłu oraz wpływu źródeł naturalnych. Raport końcowy. Kierownik pracy Klejnowski K., praca wykonana na zlecenie Głównego Inspektoratu Ochrony Środowiska przez konsorcjum składające się z Instytutu Podstaw Inżynierii Środowiska PAN, Instytutu Ekologii Terenów Uprzemysłowionych, Instytutu Meteorologii i Gospodarki Wodnej – Państwowego Instytutu Badawczego i Instytutu Ochrony Środowiska – Państwowego Instytutu Badawczego, Główny Inspektorat Ochrony Środowiska, Zabrze.
- 102). GIOŚ, 2011b. Stan środowiska w Polsce, Sygnały 2011. Biblioteka Monitoringu Środowiska, Główny Inspektorat Ochrony Środowiska, Warszawa.
- 103). GIOŚ, 2012. Aktualizacja prognoz pyłu PM10 i PM2,5 dla lat 2015, 2020 na podstawie modelowania z wykorzystaniem nowych wskaźników emisyjnych. Autorzy: Trapp W., Bemka A., Balun M., Fijołek M. i in., praca wykonana na zlecenie Głównego Inspektoratu Ochrony Środowiska przez Biuro Studiów i Pomiarów Proekologicznych „EKOMETRIA” Sp. z o.o., Główny Inspektorat Ochrony Środowiska, Gdańsk.
- 104). GIOŚ, 2012a. Jakość powietrza w Polsce w roku 2011 w świetle wyników pomiarów prowadzonych w ramach PMŚ. Autorzy: Iwanek J., Kobus D., Mitosek G., Kostrzewa J., praca wykonana na zlecenie Głównego Inspektoratu Ochrony Środowiska przez Instytut Ochrony Środowiska – Państwowy Instytut Badawczy, Główny Inspektorat Ochrony Środowiska, Warszawa.
- 105). GIOŚ, 2012b. Ocena jakości powietrza w strefach w Polsce za rok 2011. Autorzy: Mitosek G., Kobus D., Iwanek J., Kostrzewa J., praca wykonana na zlecenie Głównego Inspektoratu Ochrony Środowiska w Instytucie Ochrony Środowiska – Państwowym Instytucie Badawczym, Główny Inspektorat Ochrony Środowiska, Warszawa.
- 106). GIOŚ, 2013. Jakość powietrza w Polsce w roku 2012 w świetle wyników pomiarów prowadzonych w ramach PMŚ. Autorzy: Iwanek J., Kobus D., Mitosek G., Kostrzewa J., praca wykonana na zlecenie Głównego Inspektoratu Ochrony Środowiska przez Instytut Ochrony Środowiska – Państwowy Instytut Badawczy, Główny Inspektorat Ochrony Środowiska, Warszawa.

- 107). GIOŚ, 2013a. Analiza wybranych epizodów wysokich stężeń pyłu PM10 na podstawie danych pomiarowych, meteorologicznych oraz analizy trajektorii na potrzeby realizacji projektu pt. „Wzmocnienie systemu oceny jakości powietrza w Polsce w oparciu o doświadczenia norweskie” w ramach Programu Operacyjnego PL03. Autorzy: Trapp W., Paciorek M., Krajny E., Klejnowski K. i in., praca wykonana na zlecenie Głównego Inspektoratu Ochrony Środowiska przez Biuro Studiów i Pomiarów Proekologicznych Ekometria Sp. z o.o., Główny Inspektorat Ochrony Środowiska, Gdańsk.
- 108). GIOŚ, 2013b. Jakość powietrza w Polsce w roku 2012 w świetle wyników pomiarów prowadzonych w ramach PMŚ. Autorzy: Iwanek J., Kobus D., Kostrzewa J., Mitosek G., Parvi R., praca wykonana na zlecenie Głównego Inspektoratu Ochrony Środowiska przez Instytut Ochrony Środowiska – Państwowy Instytut Badawczy, Główny Inspektorat Ochrony Środowiska, Warszawa.
- 109). GIOŚ, 2013c. Zanieczyszczenie powietrza wielopierścieniowymi węglowodorami aromatycznymi w Polsce w 2012 r. Autorzy: Iwanek J., Kobus D., Kostrzewa J., Mitosek G., Parvi R., praca wykonana na zlecenie Głównego Inspektoratu Ochrony Środowiska przez Instytut Ochrony Środowiska – Państwowy Instytut Badawczy, Główny Inspektorat Ochrony Środowiska, Warszawa.
- 110). GIOŚ, 2013d. Ocena jakości powietrza w strefach w Polsce za rok 2012. Zbiorczy raport krajowy z rocznej oceny jakości powietrza w strefach wykonywanej przez WIOŚ według zasad określonych w art. 89 ustawy - Prawo ochrony środowiska. Autorzy: Mitosek G., Kostrzewa J., Kobus D., Iwanek J. i in., praca wykonana na zlecenie Głównego Inspektoratu Ochrony Środowiska w Instytucie Ochrony Środowiska – Państwowym Instytucie Badawczym, Główny Inspektorat Ochrony Środowiska, Warszawa.
- 111). GIOŚ, 2013e. Zanieczyszczenie powietrza wielopierścieniowymi węglowodorami aromatycznymi na stacjach tła miejskiego w Polsce w 2013 r. Autorzy: Iwanek J., Kobus D., Kostrzewa J., Mitosek G. i in., praca wykonana na zlecenie Głównego Inspektoratu Ochrony Środowiska w Instytucie Ochrony Środowiska – Państwowym Instytucie Badawczym, Główny Inspektorat Ochrony Środowiska, Warszawa.
- 112). GIOŚ, 2014. Ocena jakości powietrza w strefach w Polsce za rok 2013. Autorzy: Iwanek J., Kostrzewa J., Kobus D., Mitosek G., Parvi R., praca wykonana na zlecenie Głównego Inspektoratu Ochrony Środowiska przez Instytut Ochrony Środowiska – Państwowy Instytut Badawczy, Główny Inspektorat Ochrony Środowiska, Warszawa.
- 113). GIOŚ, 2014a. Wyniki pięcioletniej oceny jakości powietrza w strefach w Polsce wykonanej na potrzeby ustalenia odpowiedniego sposobu ocen rocznych zgodnie z art. 88 ustawy z dnia 27.04.2001 r. - Prawo ochrony środowiska. Zbiorczy raport krajowy z pięcioletniej oceny jakości powietrza w strefach za lata 2009-2013, wykonanej w 2014 r. przez WIOŚ. Autorzy: Kobus D., Kostrzewa J., Iwanek J., Mitosek G. i in., praca wykonana na zlecenie Głównego Inspektoratu Ochrony Środowiska w Instytucie Ochrony Środowiska – Państwowym Instytucie Badawczym, Główny Inspektorat Ochrony Środowiska, Warszawa.
- 114). GIOŚ, 2014b. Ocena zanieczyszczenia powietrza na stacjach monitoringu tła regionalnego w Polsce w roku 2013 w zakresie składu pyłu PM10 i PM2,5 oraz depozycji metali ciężkich i WWA. Autorzy: Skotak K., Degórska A., Prządka Z., praca wykonana na zlecenie Głównego Inspektoratu Ochrony Środowiska w Instytucie Ochrony Środowiska – Państwowym Instytucie Badawczym, Główny Inspektorat Ochrony Środowiska, Warszawa.
- 115). GIOŚ, 2014c. Zanieczyszczenie powietrza wielopierścieniowymi węglowodorami aromatycznymi na stacjach tła miejskiego w Polsce w 2013 r. Iwanek J., Kobus D., Kostrzewa J., Mitosek G., Parvi R., praca wykonana na zlecenie Głównego Inspektoratu Ochrony Środowiska przez Instytut Ochrony Środowiska – Państwowy Instytut Badawczy, Główny Inspektorat Ochrony Środowiska, Warszawa.
- 116). GIOŚ, 2014d. Metodyka oznaczania arsenu, kadmu, niklu i ołowiu w pyłe zawieszonym PM10. Główny Inspektorat Ochrony Środowiska, Warszawa.
- 117). GIOŚ, 2014e. Wytyczne do wykonania rocznej oceny jakości powietrza w strefach za 2014 rok zgodnie z art. 89 ustawy - Prawo ochrony środowiska na podstawie obowiązującego prawa krajowego i UE. Autorzy: Mitosek G., Kobus D., Iwanek J., praca wykonana na zlecenie Głównego Inspektoratu

- Ochrony Środowiska przez Instytut Ochrony Środowiska – Państwowy Instytut Badawczy, Główny Inspektorat Ochrony Środowiska, Warszawa.
- 118). GIOŚ, 2014f. Wskazówki do pięcioletniej oceny jakości powietrza pod kątem jego zanieczyszczenia: SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, NOx, CO, benzenem, O<sub>3</sub>, pyłem PM10, pyłem PM2,5 oraz As, Cd, Ni, Pb i B(a)P, uwzględniające wymogi dyrektyw: 2008/50/WE i 2004/107/WE oraz decyzji 2011/850/UE; Autorzy: Mitosek G., Kobus D., Iwanek J., praca wykonana na zlecenie Głównego Inspektoratu Ochrony Środowiska przez Instytut Ochrony Środowiska – Państwowy Instytut Badawczy, Główny Inspektorat Ochrony Środowiska, Warszawa.
  - 119). GIOŚ, 2014g. Stan środowiska w Polsce, Raport 2014. Biblioteka Monitoringu Środowiska, Główny Inspektorat Ochrony Środowiska, Warszawa.
  - 120). GIOŚ, 2014h. Wytyczne do lokalizacji stacji monitoringu jakości powietrza uwzględniające wymogi dyrektyw 2008/50/WE i 2004/107/WE oraz rozporządzenia Ministra Środowiska z dnia 13 września 2012 r. w sprawie dokonywania oceny poziomów substancji w powietrzu. Autorzy: Iwanek J., Mitosek G., Kobus D., praca wykonana na zlecenie Głównego Inspektoratu Ochrony Środowiska przez Instytut Ochrony Środowiska – Państwowy Instytut Badawczy, Główny Inspektorat Ochrony Środowiska, Warszawa.
  - 121). GIOŚ, 2014i. Zaprojektowanie wskaźnika jakości powietrza na potrzeby wizualizacji danych on-line na portalu jakości powietrza GIOŚ. Autorzy: Kamiński J.W., Durka P., Szymankiewicz K., praca wykonana na zlecenie Głównego Inspektoratu Ochrony Środowiska przez Fundację EkoPrognoza, Główny Inspektorat Ochrony Środowiska, Warszawa.
  - 122). GIOŚ, 2014j. Stan Środowiska w Polsce. Raport 2014. Biblioteka Monitoringu Środowiska, Warszawa
  - 123). GIOŚ, 2015. Ocena zanieczyszczenia powietrza na stacjach monitoringu tła regionalnego w Polsce w roku 2014 w zakresie składu pyłu PM10 i PM2,5 oraz depozycji metali ciężkich i WWA. Autorzy: Skotak K., Degórska A., Prządka Z., praca wykonana na zlecenie Głównego Inspektoratu Ochrony Środowiska w Instytucie Ochrony Środowiska – Państwowym Instytucie Badawczym, Główny Inspektorat Ochrony Środowiska, Warszawa.
  - 124). GIOŚ, 2015a. Wspomaganie systemu oceny jakości powietrza z użyciem modelowania w zakresie ozonu troposferycznego dla lat 2014 i 2015. Raport z modelowania stężeń ozonu w skali kraju. Rok 2014. Autorzy: Trapp W., Paciorek M., i in., praca wykonana na zlecenie Głównego Inspektoratu Ochrony Środowiska przez Biuro Studiów i Pomiarów Proekologicznych Ekometria Sp. z o.o., Główny Inspektorat Ochrony Środowiska, Gdańsk.
  - 125). GIOŚ, 2015b. Wskaźniki średniego narażenia dla pyłu PM2,5 w Polsce w 2014 roku. Autorzy: Iwanek J., Kobus D., Kostrzewa J., Parvi R., praca wykonana na zlecenie Głównego Inspektoratu Ochrony Środowiska przez Instytut Ochrony Środowiska – Państwowy Instytut Badawczy, Główny Inspektorat Ochrony Środowiska, Warszawa.
  - 126). GIOŚ, 2015c. Ocena jakości powietrza w strefach w Polsce za rok 2014. Autorzy: Kobus D., Iwanek J., Kostrzewa J., Mitosek G., Parvi R., praca wykonana na zlecenie Głównego Inspektoratu Ochrony Środowiska przez Instytut Ochrony Środowiska – Państwowy Instytut Badawczy, Główny Inspektorat Ochrony Środowiska, Warszawa.
  - 127). Goldberg E.D., 1985. Black carbon in the environment: properties and distribution. Wiley, New York, 198 pp.
  - 128). Grantz D.A., Garner J.H.B., Johnson D.W., 2003. Ecological effects of particulate matter. Environment International, 29 (2–3), 213–239.
  - 129). Griffiths W.D., DeCosemo G.A., 1994. The assessment of bioaerosols: a critical review. Journal of Aerosol Science, 25, 1425–1458.
  - 130). Grinn-Gofroń A., Mika A., 2008. Selected airborne allergenic fungal spores and meteorological factors in Szczecin, Poland, 2004-2006. Aerobiologia, 24, 89–97.
  - 131). GUS, 2014. Ochrona Środowiska 2014, Główny Urząd Statystyczny, Warszawa.

- 132). GUS, 2014a. Zużycie energii w gospodarstwach domowych w 2012 r., Główny Urząd Statystyczny, Warszawa.
- 133). Haas D., Galler H., Luxner J., Zarfel G., i in., 2013. Atmospheric Environment, 65, 215–222.
- 134). Hacon S., Artaxo P., Gerab F., Yamasoe M.A., i in., 1995. Atmospheric mercury and trace elements in the region of Alta Floresta in the Amazon Basin. Water, Air and Soil Pollution, 80, 273–283.
- 135). Hansen J., Sato M., Kharecha P., von Schuckmann K., 2011. Earth's energy imbalance and implications. Atmospheric Chemistry and Physics, 11, 13421–13449.
- 136). Harris B., 2001. Weathering of limestone and the effects of airborne pollution. A discussion paper for the Air Quality Working Group of the Bradford-on-Avon Preservation Trust. University of Bath, Bath 2001.
- 137). Harrison R.M., Yin J., 2008. Sources and processes affecting carbonaceous aerosol in central England. Atmospheric Environment, 42, 1413–1423.
- 138). Hewitt C.N., Jackson A.V., 2009. Atmospheric science for environmental scientists. Willey-Blackwell, Oxford.
- 139). Hilkka T., Minna A., Carbone S., Saarnio K., i in., 2014. Seasonal and diurnal changes in inorganic ions, carbonaceous matter and mass in ambient aerosol particles at an urban, background area. Boreal Environment Research, 19, 71–86.
- 140). Hinds W.C., 1998. Aerosol technology. Properties, behaviour, and measurement of airborne particles. Second Edition. John Wiley & Sons, Inc., New York.
- 141). Hitzenberger R., Berner A., Galambos Z., Maenhaut W., i in., 2004. Intercomparison of methods to measure the mass concentration of the atmospheric aerosol during INTERCOMP2000-influence of instrumentation and size cuts. Atmospheric Environment, 38, 6467–6476.
- 142). Hitzenberger R., i in., 2008. Particulate matter – properties related to health effects. COST 633 Final Report (2008).
- 143). Hladikova V., Petrik J., Jursa S., Ursinyova M., Kočan J., 2001. Atmospheric mercury levels in the Slovak Republic. Chemosphere, 45, 801–806.
- 144). Holland M., 2013. Cost-benefit Analysis of Scenarios for Cost-Effective Emission Controls after 2020, Version 1, Corresponding to IIASA TSAP Report #10.
- 145). Holland M., 2014. Cost-benefit Analysis of Scenarios for Cost-Effective Emission Controls after 2020, Version 1, Corresponding to IIASA TSAP Report #11.
- 146). Horalek J., de Smet P., Corbet L., Kurfürst P., de Leeuw F., 2013. European Air Quality Maps of PM and Ozone for 2010 and their Uncertainty. ETC/ACM Technical Paper 2012/12. Dostępny on-line : [http://acm.eionet.europa.eu/reports/ETCACM\\_TP\\_2012\\_12\\_spatAQmaps\\_2010](http://acm.eionet.europa.eu/reports/ETCACM_TP_2012_12_spatAQmaps_2010).
- 147). CEIP – Centre on Emission Inventories and Projections: <http://webdab.umweltbundesamt.at>
- 148). Hüeglin C., Gehrig R., Baltensperger U., Gysel M., i in., 2005. Chemical characterization of PM<sub>2,5</sub>, PM<sub>10</sub> and coarse particles at urban, near-city and rural sites in Switzerland. Atmospheric Environment, 39, 637–651.
- 149). IARC, 2012. A Review of Human Carcinogens: Arsenic, Metals, Fibres, and Dusts. IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans. International Agency for Research on Cancer, Lyon.
- 150). IARC, 2013, Outdoor air pollution a leading environmental cause of cancer deaths, Press Release No 221, 17 October 2013, International Agency for Research on Cancer, World Health Organization, Lyon.
- 151). IHME, 2013. The Global Burden of Disease: Generating Evidence, Guiding Policy - European Union and European Free Trade Association Regional Edition, Institute for Health Metrics and Evaluation, Seattle, WA.

- 152). IMGW, 2015. Klasyfikacja termiczna miesięcy i roku. Klasyfikacja termiczna wg H.Lorenc, [http://www.imgw.pl/index.php?view=article&id=96%3Aklassyfikacja-termiczna-miesicy-i-roku&option=com\\_content&Itemid=98](http://www.imgw.pl/index.php?view=article&id=96%3Aklassyfikacja-termiczna-miesicy-i-roku&option=com_content&Itemid=98).
- 153). IPCC, 2007. Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change, 2007, Solomon S., Qin D., Manning M., Chen Z., i in. (red.). Cambridge University Press, Cambridge, New York.
- 154). IPCC, 2013. Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change, Stocker T.F., Qin D., Plattner G.-K., Tignor M., i in. (red.). Cambridge University Press, Cambridge, New York, 1535 pp.
- 155). IPIŚ PAN, 2011. Sprawozdanie z realizacji pracy statutowej w Instytucie Podstaw Inżynierii Środowiska PAN w roku 2010. Praca niepublikowana.
- 156). IPIŚ PAN, 2015. Sprawozdanie z realizacji pracy statutowej w Instytucie Podstaw Inżynierii Środowiska PAN w roku 2014. Praca niepublikowana.
- 157). Iwanek J., Kobus D., Kostrzewa J., Parvi R., 2014. Opracowanie propozycji metody określania wskaźników do oceny wieloletnich trendów stężeń zanieczyszczeń powietrza oraz ocena trendów w Polsce i na wybranych obszarach Europy. Instytut Ochrony Środowiska –Państwowy Instytut Badawczy, Warszawa.
- 158). Jacobson M.C., Hansson H.-C., Noone K.J., Charlson R.J., 2000. Organic atmospheric aerosols: Review and state of science. *Reviews of Geophysics*, 38, 267–294.
- 159). Jacobson M.Z., 2002. Atmospheric pollution: History, science, and regulation. Cambridge University Press, Cambridge.
- 160). Janssen N.A.H., i in., 2012. Health effects of black carbon. WHO Regional Office for Europe, Copenhagen.
- 161). Jarecka D., Pawłowska H., Grabowski W.W., Wyszogrodzki A.A., 2013. Modeling microphysical effects of entrainment in clouds observed during EUCAARI-IMPACT field campaign. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 13, 8489–8503.
- 162). Jarosławski J., Pietruczuk A., 2010. On the origin of seasonal variation of aerosol optical thickness in UV range over Belsk, Poland. *Acta Geophysica*, 58, 1134–1146.
- 163). Jimenez J.L., Canagaratna M.R., Donahue N.M., Prévôt A.S.H., i in., 2009. Evolution of Organic Aerosols in the Atmosphere. *Science*, 326, 1525–1529.
- 164). Johnson T.M., Guttikunda S., Wells G.J., Artaxo P., i in., 2011. Tools for improving air quality management: A review of top-down source apportionment techniques and their application in developing countries. Report 339/11, Energy Sector Management Assistance Program, World Bank Group, Washington.
- 165). Jorand F., Heiss A., Perrin O., Sahetchian, i in., 2003. Isomeric hexyl-ketohydroperoxides formed by reactions of hexoxy and hexylperoxy radicals in oxygen. *International Journal of Chemical Kinetics*, 35, 354–366.
- 166). Juda J., 1959. Badanie pyłów i urządzeń odpylających. Państwowe Wydawnictwa Techniczne, Warszawa.
- 167). Juda J., 1968. Pomiary zapylenia i technika odpylenia. Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa.
- 168). Juda-Rezler K., 2004. Uniwersalna funkcja celu dla zintegrowanych modeli oceny wpływu zanieczyszczeń powietrza na środowisko, Prace Naukowe Politechniki Warszawskiej. Inżynieria Środowiska, nr 47, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa.
- 169). Juda-Rezler K., 2006. Oddziaływanie zanieczyszczeń powietrza na środowisko. Wyd. II. Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa.

- 170). Juda-Rezler K., 2010. New challenges in air quality and climate modelling. *Archives of Environmental Protection*, 36 (1), 3-28.
- 171). Juda-Rezler K., Reizer 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, 6557–6566.
- 172). Kabata-Pendias A., Pendias H., 1999. *Biogeochemia pierwiastków śladowych*. Wyd. II. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa.
- 173). 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.
- 174). Kaplan M., 2012. Million-year-old ash hints at origins of cooking. *Nature News*, 2 April 2012.
- 175). Kardas A.E., Markowicz K.M., Stelmazczyk K., Karasiński G., i in., 2010. Saharan aerosol sensed over Warsaw by backscatter depolarization lidar. *Optica Applicata*, 40, 219–237.
- 176). Kim P.-R., Han Y.-J., Holsen T.M., Yi S.-M., 2012. Atmospheric particulate mercury: Concentrations and size distributions. *Atmospheric Environment*, 61, 94–102.
- 177). Klejnowski K., 2012. Dystrybucja wybranych form węgla organicznego (OC) i pierwiastkowego (EC) w powietrzu województwa śląskiego w obszarach charakteryzujących się zróżnicowaną strukturą emisji pyłu, Raport z realizacji proj. badawczego NCN nr N N523 421037, Instytut Podstaw Inżynierii Środowiska PAN, Zabrze.
- 178). Klejnowski K., Błaszczak J., 2012. Analiza zmienności stężeń sadzy (BC) w Zabrzu w latach 2009-2011. W: Koniecznyński J. (red.) *Ochrona Powietrza w Teorii i Praktyce*, Tom2, Instytut Podstaw Inżynierii Środowiska PAN, Zabrze, str. 119–134, ISBN 978-83-60877-92-0.
- 179). 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.
- 180). Klejnowski K., Ośródko L., Krajny E., Rogula-Kozłowska W., i in., 2012. Frakcja drobnych cząstek aerozolu atmosferycznego – możliwości monitorowania, ocena zagrożeń na podstawie badań eksperymentalnych. W: Ziemiański M. & Ośródko L. (red.) *Wpływ zmian klimatu na środowisko, gospodarkę i społeczeństwo – zmiany skutki i sposoby ich ograniczania, wnioski dla nauki, praktyki inżynierskiej i planowania gospodarczego*. TOM II: Zmiany klimatu a monitoring i prognozowanie stanu środowiska atmosferycznego Instytut Meteorologii i Gospodarki Wodnej – Państwowy Instytut Badawczy, Warszawa, 171–223.
- 181). Klejnowski K., Pastuszka J.S., Rogula-Kozłowska W., Talik E., Krasa A., 2012. Mass size distribution and chemical composition of the surface layer of summer and winter airborne particles in Zabrze, Poland. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 88, 255–259.
- 182). Klejnowski K., Rogula-Kozłowska W., Błaszczak J., Rogula-Kopiec P., 2012. Węgiel organiczny i elementarny w submikronowych cząstkach pyłu zawieszonego w województwie śląskim. W: Koniecznyński J. (red.) *Ochrona Powietrza w Teorii i Praktyce*, Tom1, Instytut Podstaw Inżynierii Środowiska PAN, Zabrze, str. 91–107, ISBN 978-83-60877-88-3.
- 183). KOBIZE, 2012. Wskaźniki emisji zanieczyszczeń ze spalania paliw – kotły o nominalnej mocy cieplnej do 5 MW. Krajowy Ośrodek Bilansowania i Zarządzania Emisjami, Warszawa.
- 184). KOBIZE, 2015. Materiał dotyczący regulacji oraz wymagań w zakresie bilansowania emisji Niematanowych Lotnych Związków Organicznych (NMLZO). Krajowy Ośrodek Bilansowania i Zarządzania Emisjami, Warszawa.
- 185). Koch D., Del Genio A.D., 2010. Black carbon semi-direct effects on cloud cover: review and synthesis, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10, 7685–7696.

- 186). Komunikat KE, 2013. Komunikat Komisji do Parlamentu Europejskiego, Rady, Europejskiego Komitetu Ekonomiczno-Społecznego i Komitetu Regionów - Program „Czyste powietrze dla Europy”, 28.12.2013, COM(2013) 918 final.
- 187). Konwencja LRTAP, 1979. 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).
- 188). KPOP, 2015. Krajowy Program Ochrony Powietrza do roku 2020 (z perspektywą do 2030). Ministerstwo Środowiska, Warszawa.
- 189). Krueger B.J., Grassian V.H., Cowin J.P., Laskin A., 2004. Heterogeneous chemistry of individual mineral dust particles from different dust source regions: the importance of particle mineralogy. *Atmospheric Environment*, 38, 6253–6261.
- 190). Kuhlbusch T.A.J., Petzold A., Hitzenberger R., 2009. Introduction and background to measurement techniques. W: Kuhlbusch T.A.J., Borowiak A., Gelenscer A., Genberg J., i in. (red.) *Measurement of Elemental and Organic Carbon in Europe. Report of the preparatory workshop for a future standard measurement method*. European Commission, Joint Research Centre, Institute for Environment and Sustainability, Office for Official Publications of the European Communities, Luxembourg.
- 191). Kukkonen E., Skaret E., Sundell J., Valbjorn O., 1993. Indoor climate problems. Investigation and remedial measures. NT Techn. Report 204, Espoo.
- 192). Kumar P., Pirjola L., Ketzler M., Harrison RM, 2013. Nanoparticle emissions from 11 non-vehicle exhaust sources – A review. *Atmospheric Environment*, 67, 252–277.
- 193). LaBrecque J.J., Benzo Z., Alfonso J.A., Cordoves Manuelita Quintal P.R., i in., 2004. The concentrations of selected trace elements in clams, *Trivela mactroidea* along the Venezuelan coast in the state of Miranda. *Marine Pollution Bulletin*, 49 (7–8), 659–667.
- 194). Lacey J., Dutkiewicz J., 1994. Bioaerosols and occupational lung diseases. *Journal of Aerosol Science*, 25, 1371–1404.
- 195). Laj, P., Klausen J., Bilde M., Plaß-Duelmer C., i in., 2009. Measuring atmospheric composition change. *Atmospheric Environment*, 43, 5351–5414.
- 196). Landis M.S., Lynam M.M., Stevens R.K., 2005. The monitoring and modelling of mercury species in support of local, regional and global modelling. W: Pirrone, N., & Mahaffey, K. R. (red.), *Dynamics of mercury pollution on regional and global scales: atmospheric processes and human exposures around the world*. Springer, New York, 123–151.
- 197). Landis M.S., Stevens R.K., Schaedlich F., Prestbo E., 2002a. Development and characterization of an annular denuder methodology for the measurement of divalent inorganic reactive gaseous mercury. *Environmental Science and Technology*, 36, 3000–3009.
- 198). Landis M.S., Vette A.F., Keeler G.J., 2002b. Atmospheric mercury in the Lake Michigan Basin: influence of the Chicago/Gary Urban Area. *Environmental Science and Technology*, 36, 4508–4517.
- 199). Lenschow P., Abraham H.J., Kutzner K., Lutz M., i in., 2001. Some ideas about the sources of PM10. *Atmospheric Environment*, 35 (Supplement 1), 123–133.
- 200). Lettau H., 1969. Note on aerodynamic roughness-parameters estimation on the basis of roughness-element description. *Journal of Applied Meteorology*, 8, 828–832.
- 201). Lettino A., Caggiano R., Fiore S., Macchiato M., i in., 2012. Eyjafjallajökull volcanic ash in southern Italy. *Atmospheric Environment*, 48, 97–103.
- 202). Liepert B.G., 2002. Observed reductions of surface solar radiation at Sites in the United States and worldwide from 1961 to 1990, *Geophysical Research Letters*, 29, doi:10.1029/2002GL014913.
- 203). Lim S.S., Vos T., Flaxman A.D., Danaei G, i in., 2012. A comparative risk assessment of burden of disease and injury attributable to 67 risk factors and risk factor clusters in 21 regions, 1990–2010: a systematic analysis for the Global Burden of Disease Study 2010. *Lancet* (380) 2224–2260.

- 204). Lityński J., 1969. Liczbowa klasyfikacja typów cyrkulacji i typów pogody dla Polski. *Prace PIHM*, z. 97, str. 3–15, Warszawa.
- 205). Liu B., Keeler G. J., Dvonch J. T., Barres J. A., i in., 2007. Temporal variability of mercury speciation in urban air. *Atmospheric Environment*, 41, 1911–1923.
- 206). Łobocki L., 2003. Wskazówki metodyczne dotyczące modelowania matematycznego w systemie zarządzania jakością powietrza, Warszawa. (207). Lohmann U., Feichter J., 2005. Global indirect aerosol effects: a review. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 5, 715–737, doi:10.5194/acp-5-715-2005.
- 208). Loomis, D., Grosse, Y., Lauby-Secretan, B., El Ghissassi, F., i in., 2013. 'The carcinogenicity of outdoor air pollution, *The Lancet Oncology*, 14 (13), 1262–1263.
- 209). Lonati G., Pirovano G., Sghirlanzoni G., Zanoni A., 2010. Speciated fine particulate matter in Northern Italy: a whole year chemical and transport modeling reconstruction. *Atmospheric Research*, 95, 496–514.
- 210). Lowles I., ApSimon H., Juda-Rezler K., Abert K., i in., 1998. Integrated assessment models - tools for developing emission abatement strategies for the Black Triangle region. *Journal of Hazardous Material*, 61, 229–237.
- 211). Lundgren D.A., Burton R.M., 1995. Effect of particle size distribution on the cut point between fine and coarse ambient mass fractions. *Inhalation Toxicology*, 7, 131–148.
- 212). Maciejewska M., Juda-Rezler K., Reizer M., Klejnowski K., 2015. Modelling of black carbon statistical distribution and return periods of extreme concentrations. *Environmental Modelling and Software*, 74, 212–226, <http://dx.doi.org/10.1016/j.envsoft.2015.04.016>.
- 213). Malcolm E.G., Keeler G.J., 2007. Evidence for a sampling artifact for particulate-phase mercury in the marine atmosphere. *Atmospheric Environment*, 41, 3352–3359.
- 214). 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.
- 215). Markiewicz M., 2004. Podstawy modelowania rozprzestrzeniania się zanieczyszczeń w powietrzu atmosferycznym. Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa.
- 216). Markowicz K.M., Chilinski M.T., Markowicz J., Makuch P., i in., 2014. Vertical variability of aerosol absorbing properties in the Carpathian Mountains, 14th Conference on Atmospheric Radiation/Anthony Slingo Symposium, Boston.
- 217). Markowicz K.M., Flatau P.J., Kardas A.E., Remiszewska J., i in., 2008. Ceilometer Retrieval of the Boundary Layer Vertical Aerosol Extinction Structure. *Journal of Atmospheric and Oceanic Technology*, 25, 928–944.
- 218). Markowicz K.M., Flatau P.J., Ramana M.V., Crutzen P.J., Ramanathan V., 2002. Absorbing Mediterranean aerosols lead to a large reduction in the solar radiation at the surface. *Geophysical Research Letters*, 29(20), 1968, doi:10.1029/2002GL015767.
- 219). Markowicz K.M., Witek M., 2011a. Simulations of contrail optical properties and radiative forcing for various crystal shapes. *Journal of Applied Meteorology and Climatology*, 50(8), 1740–1755.
- 220). Markowicz K.M., Witek M.L., 2011b. Sensitivity Study Of Global Contrail Radiative Forcing Due To Particle Shape, *Journal of Geophysical Research*, 116, D23203, doi:10.1029/2011JD016345.
- 221). Markowicz K.M., Zawadzka O., Stachlewska I., 2010. Obserwacje pyłu wulkanicznego nad Polską w kwietniu 2010 roku. *Przegląd Geofizyczny*, 3–4, 119–143.
- 222). Matsui T., Kreidenweis S.M., Pielke Sr. R.A., Schichtel B., i in., 2004. Regional comparison and assimilation of GOCART and MODIS aerosol optical depth across the eastern U.S. *Geophysical Research Letters*, 31, L21101, doi:10.1029/2004GL021017.



- 223). Medina S., 2012. Summary report of the APHEKOM project 2008–2011. Institut de Veille Sanitaire, Saint-Maurice Cedex.
- 224). Meloni D., di Sarra A., di Iorio T., Fiocco G., 2005. Influence of the vertical profile of Saharan dust on the visible direct radiative forcing. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiation Transfer*, 93, 397–413.
- 225). Menetretz M.Y., Foarde K.K., Esch R.K., Dean T.R., i in., 2007. The measurements of ambient aerosol exposure. *Aerosol Science and Technology*, 41, 884–893.
- 226). Michalewicz M., Juda-Rezler K., Trojanowski K., Matuszewski A., i in., 2000. Evolutionary Real-Time Optimization System for Ecological Power Control. W: *Advances in Soft Computing: Intelligent Information Systems*, M. Kłopotek, M. Michalewicz, S.T. Wierzchoń (eds.), Physica-Verlag, A Springer-Verlag Company. Heidelberg, Germany and New York, USA, 227–242.
- 227). Minguillón M.C., Schembari A., Triguero-Mas M., de Nazelle A., i in., 2012. Source apportionment of indoor, outdoor and personal PM<sub>2,5</sub> exposure of pregnant women in Barcelona, Spain. *Atmospheric Environment*, 59, 426–436.
- 228). Mitosek G., Burak S., Ciechanowicz-Kusztal R., Degórska A. i in., 2000. Wskazówki do modernizacji monitoringu jakości powietrza pod kątem dostosowania systemu do wymagań przepisów Unii Europejskiej ze szczególnym uwzględnieniem dużych miast. Biblioteka Monitoringu Środowiska, Warszawa.
- 229). Morrison H., Grabowski W.W., 2011. Cloud-system resolving model simulations of aerosol indirect effects on tropical deep convection and its thermodynamic environment. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 11, 10503–10523.
- 230). MŚ, 2013. Obliczenia transgranicznego oddziaływania wysokich źródeł w Polsce dla pyłu PM<sub>10</sub> i PM<sub>2,5</sub> z uwzględnieniem ich składu, Ministerstwo Środowiska, Warszawa.
- 231). Mustafić H., Jabre P., Caussin C., Murad M.H., i in., 2012. Main Air Pollutants and Myocardial Infarction: A Systematic Review and Meta-analysis. *JAMA: The Journal of the American Medical Association*, 307(7), 713–721.
- 232). Myhre G., Myhre A., Stordal F., 2001. Historical evolution of radiative forcing of climate. *Atmospheric Environment*, 35, 2361–2373.
- 233). Myhre G., Samset B.H., Schulz M., Balkanski Y., i in., 2013. Radiative forcing of the direct aerosol effect from AeroCom Phase II simulations, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 13, 1853–1877.
- 234). Nelson P.F., 2007. Trace metal emissions in fine particles from coal combustion. *Energy & Fuels*, 21, 477–484.
- 235). Nevalainen A., Pastuszka J., Liebhaber F., Willeke K., 1992. Performance of bioaerosol samplers: collection characteristics and sampler design consideration. *Atmospheric Environment*, 26A, 531–540.
- 236). Nevalainen A., Willeke K., Liebhaber F., Pastuszka J., i in., 1993. Bioaerosol sampling. W: *Aerosol measurement: principles, techniques and applications* (Redakcja: K.Willeke i P.Baron), Van Nostrand Reinhold, New York, str. 471–492.
- 237). Nordio F., Kloog I., Coull B.A., Chudnovsky A., i in., 2013. Estimating spatio-temporal resolved PM<sub>10</sub> aerosol mass concentrations using MODIS satellite data and land use regression over Lombardy, Italy. *Atmospheric Environment*, 74, 227–236.
- 238). Odum J.R., Hoffmann T., Bowman F., Collins i in., 1996. Gas/Particle Partitioning and Secondary Organic Aerosol Yields. *Environmental Science and Technology*, 30, 2580–2585.
- 239). OECD, 2012. OECD Environmental Outlook to 2050. The Consequences of Inaction. Organisation for Economic Co-operation and Development Publishing, Paris.
- 240). Oke T.R., 1987. *Boundary layer climates*. 2<sup>nd</sup> ed. Routledge Taylor & Francis Group, Methuen.
- 241). Ostro B.D., 1987. Air Pollution and Morbidity Revisited: A specification Test. *Journal of Environmental Economics and Management*, 14, 87–98.

- 242). Paasonen P., Asmi A., Petäjä T., Kajos M.K., i in., 2013. Warming-induced increase in aerosol number concentration likely to moderate climate change. *Nature Geoscience*, 6, 438–442.
- 243). Paciorek M. i in., 2013. Dokumentacja do aktualizacji programu ochrony powietrza dla miasta Legnica, w której zostały przekroczone poziomy dopuszczalne pyłu zawieszonego PM<sub>10</sub>, pyłu zawieszonego PM<sub>2,5</sub> oraz poziomy docelowe benzo(a)pirenu i arsenu w powietrzu, PROJEKT. BSiPP „Ekometria”, Gdańsk.
- 244). Pacyna E.G., Pacyna J.M., Sundseth K., Munthe J., i in., 2010. Global emission of mercury to the atmosphere from anthropogenic sources in 2005 and projections to 2020. *Atmospheric Environment*, 44, 2487–2499.
- 245). Pakkamen T.A., Kerminen V.-M., Ojanen C.H., Hillamo R.E., i in., 2000. Atmospheric black carbon in Helsinki. *Atmospheric Environment*, 34, 1497–1506.
- 246). 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, 78–97.
- 247). Papayannis A., Amiridis V., Mona L., Tsaknakis G., i in., 2008. Systematic lidar observations of Saharan dust over Europe in the frame of EARLINET (2000–2002). *Journal of Geophysical Research*, 113, D10204, doi: 10.1029/2007JD009028.
- 248). Park K., Kittelson D.B., McMurry P.H., 2003. A closure study of aerosol mass concentration measurements: comparison of values obtained with filters and by direct measurements of mass distributions. *Atmospheric Environment*, 37, 1223–1230.
- 249). Pastuszka J.S., 2001. Narażenie na aerozole ziarniste, włókniste i biologiczne (bakterie i grzyby mikroskopijne) populacji generalnej Górnośląskiego Okręgu Przemysłowego. Monografia nr. 40 Instytutu Inżynierii Ochrony Środowiska Politechniki Wrocławskiej, Wrocław.
- 250). Pastuszka J.S., 2006. Standardy i stężenia dopuszczalne aerozoli bakteryjnych i grzybowych: propozycje, możliwości i ograniczenia. *Ochrona Przed Korozją*, 9s/A/numer specjalny, 153–159.
- 251). Pastuszka J.S., Rogula-Kozłowska W., Zajusz-Zubek E., 2010. Characterization of PM<sub>10</sub> and PM<sub>2,5</sub> and associated heavy metals at the crossroads and urban background site in Zabrze, Upper Silesia, Poland, during the smog episodes. *Environmental Monitoring and Assessment*, 168, 613–627.
- 252). Pawłowska H., Brenguier J.L., Schuller L., 1999. Microphysical and radiative properties of stratocumulus. *Physics and Chemistry of the Earth Part B-Hydrology Oceans and Atmosphere*, 24 (8), 927–932.
- 253). Penner J.E., Chen Y., Wang M., Liu X., 2009. Possible influence of anthropogenic aerosols on cirrus clouds and anthropogenic forcing. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 9, 879–896.
- 254). Péré J.-C., Pont V., Mallet M., Bessagnet B., 2009. Mapping of PM<sub>10</sub> surface concentrations derived from satellite observations of aerosol optical thickness over South-Eastern France. *Atmospheric Research*, 91, 1–8.
- 255). Perez N., Pey J., Cusack M., Reche C., i in., 2010. Variability of Particle number, black carbon, and PM<sub>10</sub> | P<sub>2,5</sub> and PM<sub>1</sub> levels an speciation: influence of road traffic emissions on urban air quality. *Aerosol Science and Technology*, 44, 487–499.
- 256). Petzold A., Ogren J.A., Fiebig M., Laj P., i in., 2013. Recommendations for reporting „black carbon Measurements, *Atmospheric Chemistry and Physics* 13, 8365–8379.
- 257). Pisoni E., Carnevale C., Volta M., 2009. Multi-criteria analysis for PM<sub>10</sub> planning. *Atmospheric Environment*, 43, 4833–4842.
- 258). Pisoni E., Volta M., 2015. APPRAISAL project results. Prezentacja na Task Force on Integrated Assessment Modelling (44th meeting), Edinburgh, Scotland, UK, May 6-8, 2015.
- 259). PN-EN 12341:2006. Jakość powietrza - Oznaczanie frakcji PM 10 pyłu zawieszonego - Metoda odniesienia i procedura badania terenowego do wykazania równoważności stosowanej metody pomiarowej z metodą odniesienia.

- 260). PN-EN 14902:2010. Jakość powietrza atmosferycznego. Standardowa metoda oznaczania Pb, Cd, As i Ni we frakcji PM10 pyłu zawieszonego.
- 261). PN-EN 14907:2006. Jakość powietrza atmosferycznego – Standardowa gravimetryczna metoda oznaczania frakcji masowej PM2,5 pyłu zawieszonego (oryg.).
- 262). PN-EN 15549:2011. Jakość powietrza. Standardowa metoda oznaczania stężenia benzo(a)pirenu w powietrzu atmosferycznym.
- 263). PN-EN 15852:2010. Jakość powietrza atmosferycznego - Standardowa metoda oznaczania rtęci gazowej całkowitej (oryg.).
- 264). PN-EN 15853:2010. Jakość powietrza atmosferycznego - Standardowa metoda oznaczania depozycji rtęci (oryg.).
- 265). Ponce-Caballero C., Gamboa-Marrufo M., López-Pacheco M., Cerón-Palma I., i in, 2013. Seasonal variation of airborne fungal propagules indoor and outdoor of domestic environments in Mérida, Mexico. *Atmósfera*, 26, 369–377.
- 266). Pöschl U., 2005. Atmospheric aerosols: composition, transformation, climate and health effects. *Angewandte Chemie International Edition*, 44, 7520–7540.
- 267). Putaud J.P., Van Dingenen R., Alastuey A., Bauer H., i in., 2010. A European aerosol phenomenology – 3: Physical and chemical characteristics of particulate matter from 60 rural, urban, and kerbside sites across Europe. *Atmospheric Environment*, 44, 1308–1320.
- 268). Pyta H., 2010. Metody pomiarów zawartości rtęci w pyłe zawieszonym. W: Musialik-Piotrowska A., Rutkowski J. (red.) *Współczesne osiągnięcia w ochronie powietrza atmosferycznego*. Wyd. Inżynierii Środowiska IIOŚ Politechniki Wrocławskiej, Wrocław, 307–318.
- 269). Pyta H., Grygoyć K., Szopa S., Zajusz R., 2012. Zawartość rtęci w różnych frakcjach pyłu zawieszonego w warunkach aglomeracji miejsko-przemysłowej. W: Koniecznyński J. (red) *Ochrona Powietrza w Teorii i Praktyce*, Tom 1, Instytut Podstaw Inżynierii Środowiska PAN, Zabrze, 205–215.
- 270). Pyta H., Mathews B., Bernaś Z., 2014. Współwystępowanie rtęci i węgla C w PM2,5 na wybranych stanowiskach tła pozamiejskiego w województwie śląskim. W: Koniecznyński J. (red.) *Ochrona Powietrza w Teorii i Praktyce*, Tom 2, Instytut Podstaw Inżynierii Środowiska PAN, Zabrze, 193–206.
- 271). Pyta H., Rogula-Kozłowska W., 2014. Zawartość rtęci w wybranych frakcjach pyłu zawieszonego w warunkach aglomeracji miejsko-przemysłowej. W: Koniecznyński (red.) *Ochrona Powietrza w Teorii i Praktyce*, Tom 2, Instytut Podstaw Inżynierii Środowiska PAN, Zabrze, 207–216.
- 272). PZH, 2012. Sytuacja zdrowotna ludności Polski i jej uwarunkowania. Wojtyniak B., Goryński P., Moskalewicz B. (red.). *Narodowy Instytut Zdrowia Publicznego – Państwowy Zakład Higieny*, Warszawa.
- 273). Raport techniczny CEN/TR 16269 “Ambient air – Guide for the measurement of elemental carbon (EC) and organic carbon (OC) deposited on filters”.
- 274). Raport techniczny CEN/TR 16269:2011 “Ambient air – Guide for the measurement of anions and cations in PM2,5”.
- 275). Russel A., Dennis R., 2000. NARSTO critical review of photochemical models and modeling. *Atmospheric Environment*, 34, 2283-2324.
- 276). Ravindra K., Sokhi R., Van Grieken R., 2008. Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: Source attribution, emission factors and regulation. *Atmospheric Environment*, 42, 2895–2921.
- 277). Reizer M., 2013. *Metodyka identyfikacji przyczyn występowania epizodów pyłowych w warunkach polskich*. Rozprawa doktorska. Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa.
- 278). Reizer M., Juda-Rezler K., 2015. Explaining the high PM10 concentrations observed in Polish urban areas. *Air Quality, Atmosphere & Health*, w druku, doi: 10.1007/s11869-015-0358-z.
- 279). RMŚ, 2010. Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 26 stycznia 2010 r. w sprawie wartości odniesienia dla niektórych substancji w (Dz. U. z 2010 r. Nr 16, poz. 87).

- 280). RMŚ, 2012. Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 13 września 2012 r. w sprawie sposobu obliczania wskaźników średniego narażenia oraz sposobu oceny dotrzymania pułapu stężenia ekspozycji (Dz. U. z 2012 r., poz. 1029).
- 281). RMŚ, 2012a. Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 14 sierpnia 2012 r. w sprawie krajowego celu redukcji narażenia (Dz. U. z 2012 r., poz. 1030).
- 282). RMŚ, 2012b. Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 2 sierpnia 2012 r. w sprawie stref, w których dokonuje się oceny jakości powietrza (Dz. U. z 2012 r., poz. 914).
- 283). RMŚ, 2012c. Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 24 sierpnia 2012 r. w sprawie poziomów niektórych substancji w powietrzu (Dz. U. z 2012 r., poz. 1031).
- 284). RMŚ, 2012d. Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 13 września 2012 r. w sprawie dokonywania oceny poziomów substancji w powietrzu (Dz. U. z 2012 r., poz. 1032).
- 285). Rodriguez-Navarro C., Sebastian E., 1996. Role of particulate matter from vehicle exhaust on porous building stones (limestone) sulfation. *Science of the Total Environment*, 187, 79–91.
- 286). Rogula-Kozłowska W., 2009. Praca doktorska pt. Charakterystyka aerozolu pyłowego ze źródeł komunikacyjnych. Praca niepublikowana.
- 287). Rogula-Kozłowska W., Błaszczak B., Klejnowski K., 2011. Concentrations of PM<sub>2,5</sub>, PM<sub>2,5-10</sub> and PM-related elements at two heights in an urban background area in Zabrze (Poland). *Archives of Environmental Protection*, 37, 31–47.
- 288). Rogula-Kozłowska W., Klejnowski K., Rogula-Kopiec P., Mathews B., Szopa S., 2012. A study on the seasonal mass closure of ambient fine and coarse dusts in Zabrze, Poland. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 88, 722–729.
- 289). Rogula-Kozłowska W., Błaszczak B., Szopa S., Klejnowski K., 2013. PM<sub>2,5</sub> in the central part of Upper Silesia, Poland: concentrations, elemental composition, and mobility of components. *Environmental Monitoring and Assessment*, 185, 581–601.
- 290). Rogula-Kozłowska W., Rogula-Kopiec P., Klejnowski K., Błaszczak J., 2013a. Wpływ emisji komunikacyjnej na stężenie dwóch form węgla i rozkład ich masy względem wielkości cząstek w aerozolu atmosferycznym obszaru miejskiego. *Rocznik Ochrony Środowiska* 15, 1623–1644.
- 291). Rogula-Kozłowska W., 2014. Traffic-generated changes in the chemical characteristics of size-segregated urban aerosols. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 93, 493–502.
- 292). Rogula-Kozłowska W., Błaszczak B., Rogula-Kopiec P., Klejnowski K., 2014a. Physicochemical characteristics of fine ambient aerosol from quasi-rural area in Southern Poland. *International Journal of Environmental Research*, 8, 751–764.
- 293). Rogula-Kozłowska W., Klejnowski K., Rogula-Kopiec P., Ośródka L., 2014b. Spatial and seasonal variability of the mass concentration and chemical composition of PM<sub>2,5</sub> in Poland. *Air Quality, Atmosphere & Health*, 7, 41–58.
- 294). Rogula-Kozłowska W., Rogula-Kopiec K., Mathews B., i in., 2014c. Raport z realizacji projektu badawczego numer N N523 564038 pt. Badania wpływu ruchu drogowego na skład fizykochemiczny oraz udział nanocząstek w aerozolu atmosferycznym.
- 295). 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.
- 296). Rogula-Kozłowska W., 2015a. Size-segregated urban particulate matter: chemical composition, and primary and secondary matter content and mass closure. *Air Quality, Atmosphere & Health* (w druku).
- 297). Rogula-Kozłowska W., 2015b. PAH and heavy metals in ambient particulate matter: A review of up-to-date worldwide data. W: Pastuszka J.S. (red.) *Synergic Influence of Gaseous, Particulate, and Biological Pollutants on Human Health*. CRC Press, Boca Raton, FL (A Taylor & Francis Group Co.).

- 298). Rolph G.D., 2010. Real-time Environmental Applications and Display System (READY) Website (<http://ready.arl.noaa.gov>). NOAA Air Resources Laboratory, Silver Spring, MD.
- 299). Ruellan S., Cachier H., 2001. Characterisation of fresh particulate vehicular exhausts near a Paris high flow road. *Atmospheric Environment*, 35, 453–468.
- 300). Saide P.E., Carmichael G.R., Liu Z., Schwartz C.S., i in., 2013. Aerosol optical depth assimilation for a size-resolved sectional model: impacts of observationally constrained, multi-wavelength and fine mode retrievals on regional scale analyses and forecasts. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 13, 10425–10444, doi:10.5194/acp-13-10425-2013.
- 301). Sakata M., Marumoto K., 2002. Formation of atmospheric particulate mercury in the Tokyo metropolitan area. *Atmospheric Environment*, 36, 239–246.
- 302). Samset B.H., Myhre G., Herber A., Kondo Y., i in., 2014. Modelled black carbon radiative forcing and atmospheric lifetime in AeroCom Phase II constrained by aircraft observations. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 14, 12465–12477.
- 303). Sánchez-Jiménez A., Heal M.R., Beverland I.J., 2012. Correlations of particle number concentrations and metals with nitrogen oxides and other traffic-related air pollutants in Glasgow and London. *Atmospheric Environment*, 54, 667–678.
- 304). Sanderson P., Delgado Saborit J.M., Harrison R.M., 2014. A review of chemical and physical characterisation of atmospheric metallic nanoparticles. *Atmospheric Environment*, 94, 353–365.
- 305). Satheesh S.K., Ramanathan V., 2000. Large differences in tropical aerosol forcing at the top of the atmosphere and Earth's surface. *Nature*, 405, 60–63.
- 306). Schapp M., Weijers E.P., Mooibroek D., Nguyen L., Hoogerbrugge L., i in., 2010. Composition and origin of Particulate Matter in the Netherlands. Results from Dutch Research Programme on Particulate Matter. BOP Report, Bilthoven.
- 307). Schauer J.J., Lough G.C., Shafer M.M., Christensen W.F., i in., 2006. Characterization of metals emitted from motor vehicles. Research Report 133. Health Effects Institute, Boston.
- 308). Schöpp W., Amann M., Cofala J., Heyes C., Klimont Z., 1999. Integrated assessment of European air pollution emission control strategies. *Environmental Modeling and Software*, 14, 1–9.
- 309). Schroeder W. H., Munthe J., 1998. Atmospheric mercury – an overview. *Atmospheric Environment*, 32, 809–822.
- 310). Scire J.S., Strimaitis D.G., Yamartino R.J., 2000. A user's guide for the CALPUFF dispersion model. Earth Tech, Concord, MA. Dostępny on-line: <http://www.src.com>.
- 311). 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.
- 312). Shaffer B.T., Lighthart B., 1997. Survey of culturable airborne bacteria at four diverse locations in Oregon: urban, rural forest and coastal. *Microbial Ecology*, 34, 167–177.
- 313). 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.
- 314). Smolík J., Mašková L., Zíková N., Ondráčková L., Ondráček J., 2013. Deposition of suspended fine particulate matter in a library. *Heritage Science*, 1:7, doi:10.1186/2050-7445-1-7.
- 315). Sorbjan Z., 1983. Turbulencja i dyfuzja w dolnej atmosferze. PWN, Warszawa.
- 316). Spracklen D.V., Heald C.L., 2014. The contribution of fungal spores and bacteria to regional and global aerosol number and ice nucleation immersion freezing rates. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 14, 9051–9059.

- 317). Spracklen D.V., Mickley L.J., Logan J.A., Hudman R.C., i in., 2009. Impacts of climate change from 2000 to 2050 on wildfire activity and carbonaceous aerosol concentrations in the western United States. *Journal of Geophysical Research*, 114, D20301, doi: 10.1029/2008JD010966.
- 318). Stachlewska I.S., Piądłowski M., Migacz S., Szkop A., i in., 2012. Ceilometer observations of the boundary layer over Warsaw, Poland. *Acta Geophysica*, 60, 1386–1412.
- 319). Stanek LW, 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, 5655–5663.
- 320). Stanier C.O., Khlystov A.Y., Pandis S.N., 2004. Ambient aerosol size distributions and number concentrations measured during the Pittsburgh Air Quality Study (PAQS). *Atmospheric Environment*, 38, 3275–3284.
- 321). Stohl A., Wotawa G., Seibert P., Kromp-Kolb H., 1995. Interpolation errors in wind fields as a function of spatial and temporal resolution and their impact on different types of kinematic trajectories. *Journal of Applied Meteorology*, 34 (10), 2149–2165.
- 322). Stull B.S., 1988. *An introduction to Boundary Layer Meteorology* Kluwer Academic Publishers, Dordrecht.
- 323). Szmyd E., Pyta H., Czaplicka M., Grzegorzczak M., 2006. Metody badania specjacji rtęci w powietrzu. W: Koniecznyński J. (red.) *Ochrona Powietrza w Teorii i Praktyce, Tom 2*, Instytut Podstaw Inżynierii Środowiska PAN, Zabrze, 295–302.
- 324). Szoboszlai Z., Kertész Zs., Szikszai Z., Angyal A., i in., 2012. Identification and chemical characterization of particulate matter from wave soldering processes at a printed circuit board manufacturing company. *Journal of Hazardous Materials*, 203–204, 308–316.
- 325). 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.
- 326). Tecer L.H., Tuncel G., Karaca F., Alagha O., i in., 2012. Metallic composition and source apportionment of fine and coarse particles using positive matrix factorization in the southern Black Sea atmosphere. *Atmospheric Research*, 118, 153–159.
- 327). Thevenon F., Graham N.D., Chiaradia M., Arpagaus P., i in., 2011. Local to regional scale industrial heavy metal pollution recorded in sediments of large freshwater lakes in central Europe (lakes Geneva and Lucerne) over the last centuries. *Science of the Total Environment*, 412–413, 239–247.
- 328). Thorpe A., Harrison R.M., 2008. Sources and properties of non-exhaust particulate matter from road traffic: a review. *The Science of the Total Environment*, 400, 270–282.
- 329). Thunis P., Cuvelier C., 2015. *DELTA Version 5.1, Concepts / User's Guide / Diagrams*, Joint Research Centre, Ispra.
- 330). Trapp W., Juda-Rezler K., Warchałowski A., Reizer M., i in., 2010. Modelling of PM10 and PM2,5 Particulate Matter Air Pollution in Poland. W: Pawłowski L., Dudzińska M. & Pawłowski A. (red.) *Environmental Engineering III*, CRC Press, Boca Raton, New York, 97–104.
- 331). Trenberth K.E., Fasullo J.T., Kiehl J., 2009. Earth's Global Energy Budget. *Bulletin of the American Meteorological Society*, 90, 311–323.
- 332). Tseng C.-C., Li C.-S., 2005. Collection efficiencies of aerosol samplers for virus-containing aerosols. *Journal of Aerosol Science*, 35, 593–607.
- 333). Twomey S., 1977. The Influence of Pollution on the Shortwave Albedo of Clouds. *Journal of Atmospheric Sciences*, 34, 1149–1152.
- 334). Ulfing K., Markowska-Szczupak A., 2011. *Badania składu ilościowo-jakościowego grzybów w powietrzu na terenie komunalnych oczyszczalni ścieków. Raport nieopublikowany*, Szczecin.
- 335). UNPD, 2012. *World Urbanization Prospects: The 2011 Revision*. United Nations, Department of Economic and Social Affairs, Population Division, New York.

- 336). US EPA, 2009. Integrated Science Assessment for Particulate Matter. Raport EPA/600/R-08/139F. United States Environmental Protection Agency, Research Triangle Park.
- 337). User's Guide COMPREHENSIVE AIR QUALITY MODEL WITH EXTENSIONS Version 6.1, ENVIRON International Corporation, Novato, California, 2014, [www.environcorp.com](http://www.environcorp.com).
- 338). Ustawa Poś, 2001. Ustawa z dnia 27 kwietnia 2001 r. – Prawo ochrony środowiska (Dz. U. z 2013 r., poz. 1232, z późn. zm.).
- 339). 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.
- 340). Viaene P., Janssen S., Thunis P., Trimpeneers E., i in., 2015. Guidance Document on Model Quality Objectives and Benchmarking, FAIRMODE.
- 341). Viana M., Kuhlbusch T.A.J., Querol X., Alastuey A., i in., 2008. Source apportionment of particulate matter in Europe: A review of methods and results. *Journal Aerosol Science*, 39, 827–849.
- 342). 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, 5861–5875.
- 343). Wagner F., Heyes C., Klimont Z., Schöpp W., 2013. The GAINS optimization module: Identifying cost-effective measures for improving air quality and short-term climate forcing. Interim Report IR-13-001, International Institute for Applied Systems Analysis, Laxenburg.
- 344). Walczewski J. (red.) i in., 2000. Wykorzystanie danych meteorologicznych w monitoringu jakości powietrza (podstawy fizyczne i wskazówki metodyczne), Biblioteka Monitoringu Środowiska, Inspekcja Ochrony Środowiska, Warszawa.
- 345). Wang Z., Zhang X., Chen Z., Zhang Y., 2006. Mercury concentrations in size-fractionated airborne particles at urban and suburban sites in Beijing, China. *Atmospheric Environment*, 40, 2194–2201.
- 346). Wängberg I., Munthe J., Ebinghaus R., Gårdfeld K., i in., 2003. Distribution of TPM in Northern Europe. *Science of the Total Environment*, 304, 53–59.
- 347). Whitby E.R., McMurry P.H., 1997. Modal Aerosol Dynamics Modeling. *Aerosol Science and Technology*, 27, 673–688.
- 348). Whitby K.J., 1978. The Physical Characteristics of Sulfur Aerosol. *Atmospheric Environment*, 12, 135–139.
- 349). WHO, 2000. Air Quality Guidelines for Europe. 2nd edition. World Health Organization, Regional Office for Europe, Copenhagen.
- 350). WHO, 2005. Effects of air pollution on children's health and development - a review of the evidence. World Health Organization, Regional Office for Europe, Copenhagen.
- 351). WHO, 2006. Health risks of particulate matter from long-range transboundary air pollution. World Health Organization, Regional Office for Europe, Copenhagen.
- 352). WHO, 2006a. Air quality guidelines for particulate matter, ozone, nitrogen dioxide and sulfur dioxide. Global update 2005. Summary of risk assessment, World Health Organization, Geneva.
- 353). WHO, 2006b. Health risks of particulate matter from long-range transboundary air pollution. World Health Organization, Regional Office for Europe, Copenhagen.
- 354). WHO, 2007a. Health risks of heavy metals from long-range transboundary air pollution. Joint WHO/Convention Task Force on the Health Aspects of Air Pollution, World Health Organization, Regional Office for Europe, Copenhagen.
- 355). WHO, 2007b. Health relevance of particulate matter from various sources. Report of a WHO Workshop. World Health Organization, Regional Office for Europe, Copenhagen.

- 356). WHO, 2012. Environmental health inequalities in Europe – Assessment report. World Health Organization. World Health Organization, Regional Office for Europe, Copenhagen.
- 357). WHO, 2013a. Review of evidence on health aspects of air pollution - REVIHAAP project technical report. World Health Organization, Regional Office for Europe, Copenhagen.
- 358). WHO, 2013b. Health risks of air pollution in Europe - HRAPIE project. Recommendations for concentration–response functions for cost–benefit analysis of particulate matter, ozone and nitrogen dioxide. World Health Organization. World Health Organization, Regional Office for Europe, Copenhagen.
- 359). WHO, 2013c. Health effects of particulate matter. Policy implications for countries in eastern Europe, Caucasus and central Asia. World Health Organization, Regional Office for Europe, Copenhagen.
- 360). Wild M., Gilgen H., Roesch A., Ohmura A., i in., 2005. From dimming to brightening: Decadal changes in solar radiation at the Earth's surface. *Science*, 308, 847–850.
- 361). 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.
- 362). 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.
- 363). Winiwarter W., Bauer H., Caseiro A., Puxbaum H., 2009. Quantifying emissions of primary biological aerosol particle mass in Europe. *Atmospheric Environment*, 43, 1403–1409.
- 364). WIOŚ Warszawa, 2012. Wyznaczenie reprezentatywności przestrzennej i ludnościowej stacji pomiarowych wchodzących w skład Systemu Oceny Jakości Powietrza w woj. mazowieckim, zlokalizowanych na terenie Warszawy, Radomia i Płocka. Autorzy: Kobus D., Iwanek J., Mitosek G., Kostrzewa J. i in., praca wykonana na zlecenie Wojewódzkiego Inspektoratu Ochrony Środowiska w Warszawie przez Instytut Ochrony Środowiska – Państwowy Instytut Badawczy, Wojewódzki Inspektorat Ochrony Środowiska w Warszawie, Warszawa.
- 365). WIOŚ Warszawa, 2015. Modelowanie przestrzennych rozkładów stężeń następujących substancji: SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, PM10, PM2,5, CO, B(a)P, As, Cd, Ni, Pb na potrzeby rocznej oceny jakości powietrza w województwie mazowieckim za 2014 rok. Wojewódzki Inspektorat Ochrony Środowiska w Warszawie, Warszawa.
- 366). WIOŚ Wrocław, 2015. Wykonanie matematycznego modelowania jakości powietrza w województwie dolnośląskim za lata 2013 - 2015. ETAP II – modelowanie za rok 2014. Wojewódzki Inspektorat Ochrony Środowiska we Wrocławiu, Wrocław.
- 367). Witek M.L., Flatau P.J., Quinn P.K., Westphal D.L., 2007. Global sea-salt modeling: Results and validation against multicampaign shipboard measurements. *Journal of Geophysical Research*, 112, D08215, doi: 10.1029/2006JD007779.
- 368). Woo K.S., Chen D.R., Pui D.Y.H., McMurry P.H., 2001. Measurement of Atlanta Aerosol Size Distributions: Observations of Ultrafine Particle Events. *Aerosol Science and Technology*, 34, 75–87.
- 369). 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.
- 370). Wu Z., Hu M., Lin P., Liu S., i in., 2008. Particle number size distribution in the urban atmosphere of Beijing, China. *Atmospheric Environment*, 42, 7967–7980.
- 371). Wysocki M.J., Sakowska I., Car J., 2005. Miary obciążeń zdrowotno-społecznych – nowe mierniki sytuacji zdrowotnej ludności. *Przegląd Epidemiologiczny*, 59, 125–134.



- 372). Xiu G.L., Jin Q., Hang D., Shi S., i in., 2005. Characterization of size fractionated particulate mercury in Shanghai ambient air. *Atmospheric Environment*, 39, 419–427.
- 373). Yang W., Omaye S.T., 2009. Air pollutants, oxidative stress and human health. *Mutation Research*, 674, 45–54.
- 374). Zannetti P., 1990. Air pollution modelling. Theories, computational methods and available software. Computational Mechanics Publications, Southampton, and Van Nostrand Reinhold, New York.
- 375). Zawadzka O., Markowicz K.M., Pietruczuk A., Zielinski T., Jarosławski J., 2013. Impact of urban pollution emitted in Warsaw on aerosol properties. *Atmospheric Environment*, 69, 15–28.
- 376). Zhao Y., Aarning A.J.A., Wang W., Fabri T., i in., 2014. Airborne virus sampling – efficiencies of samplers and their detection limits for infectious bursal disease virus (IBDV). *Annals of Agricultural and Environmental Medicine*, 21, 464–471.
- 377). Ziemiański M., Ośródką L. (red.), 2012. Zmiany klimatu a monitoring i prognozowanie stanu środowiska atmosferycznego. Instytut Meteorologii i Gospodarki Wodnej – Państwowy Instytut Badawczy, Warszawa.
- 378). Zwoździak A., Sówka I., Krupińska B., Zwoździak J., Nych A., 2013. Infiltration or indoor sources as determinants of the elemental composition of particulate matter inside a school in Wrocław, Poland? *Building and Environment*, 66, 173–180.

## 15. WYKAZ STOSOWANYCH SKRÓTÓW I OZNACZEŃ

B(a)P	- benzo(a)piren
BC	- formalnie definiowany jako substancja idealnie absorbująca światło (tworzy się w wyniku niekompletnego spalania, lub stanowi produkt pirolizy materii węglowej - utrata H i O w temperaturze pow. ok. 250 °C), z ang. <i>Black Carbon</i>
BS	- stężenie pyłu oznaczane metodą pomiaru stopnia zaczerwienia filtra; wyniki przedstawiane w $\mu\text{g}/\text{m}^3$ po przeliczeniu z jednostek zaczerwienia filtra zgodnie z krzywą wzorcową, z ang. <i>Black Smoke</i>
CFU	- jednostki tworzące kolonie mikroorganizmów, z ang. <i>Colony Forming Units</i>
D24(PM10)	- poziom dopuszczalny dla stężeń 24-godzinnych PM10 ( $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ )
Da(PM10)	- poziom dopuszczalny stężenia średniego rocznego PM10 ( $40 \mu\text{g}/\text{m}^3$ )
Da(PM2,5)	- poziom dopuszczalny stężenia średniego rocznego PM2,5 ( $25 \mu\text{g}/\text{m}^3$ )
Dz.U.	- Dziennik Ustaw
EBC	- stężenie masowe BC uzyskane w wyniku przeliczenia współczynnika pochłaniania światła, otrzymanego za pomocą optycznych metod pomiarowych, przy zastosowaniu współczynnika kalibracji podawanego przez producenta urządzenia pomiarowego, z ang. <i>Equivalent Black Carbon</i>
EC	- węgiel elementarny zwany również pierwiastkowym, z ang. <i>Elemental Carbon</i>
EEA	- Europejska Agencja Środowiska, z ang. <i>European Environmental Agency</i>
EMEP	- wspólny program monitoringu i oceny przenoszenia zanieczyszczeń powietrza na dalekie odległości w Europie, z ang. <i>European Monitoring and Evaluation Programme</i>
EUROSTAT	- Europejski Urząd Statystyczny
GIOŚ	- Główny Inspektorat Ochrony Środowiska
GIS	- Główny Inspektorat Sanitarny lub system informacji geograficznej
GUS	- Główny Urząd Statystyczny
IAM	- zintegrowane modele oceny, z ang. <i>Integrated Assessment Models</i>
IARC	- Międzynarodowa Agencja Badań nad Nowotworami, z ang. <i>International Agency for Research on Cancer</i>
IC	- węgiel nieorganiczny, z ang. <i>Inorganic Carbon</i>
IMGW-PIB	- Instytut Meteorologii i Gospodarki Wodnej - Państwowy Instytut Badawczy
IOŚ-PIB	- Instytut Ochrony Środowiska-Państwowy Instytut Badawczy
IPIŚ PAN	- Instytut Podstaw Inżynierii Środowiska Polskiej Akademii Nauk
JRC	- Wspólnotowe Centrum Badawcze UE, z ang. <i>Joint Research Centre</i>
KE	- Komisja Europejska
Klasa strefy A	- stężenia zanieczyszczeń w strefie nie przekraczają poziomu dopuszczalnego lub docelowego (dla PM10, PM2,5 i innych zanieczyszczeń)
Klasa strefy B	- stężenia zanieczyszczeń w strefie przekraczają poziom dopuszczalny, ale nie przekraczają poziomu dopuszczalnego powiększonego o margines tolerancji
Klasa strefy C	- stężenia zanieczyszczeń w strefie przekraczają poziom dopuszczalny powiększony o margines tolerancji (jeśli taki jest określony dla danego zanieczyszczenia) lub przekraczają poziom dopuszczalny lub docelowy
LVS	- pobornik niskoprzepływowo, z ang. <i>Low Volume Sampler</i>
LZO	- lotne związki organiczne
MŚ	- Ministerstwo Środowiska
NFOŚiGW	- Narodowy Fundusz Ochrony Środowiska i Gospodarki Wodnej
NMLZO	- niemetanowe lotne związki organiczne

OC	- węgiel organiczny, z ang. <i>Organic Carbon</i>
OECD	- Organizacja Współpracy Gospodarczej i Rozwoju, z ang. <i>Organisation for Economic Co-operation and Development</i>
PBAP	- pierwotny bioaerazol, z ang. <i>Primary Biogenic Aerosol Particles</i>
PM	- pył zawieszony, z ang. <i>Particulate Matter</i>
PM <sub>0,1</sub>	- pył ultradrobny, o średnicy aerodynamicznej cząstek < 0,1 μm
PM <sub>1</sub>	- pył submikronowy, o średnicy aerodynamicznej cząstek < 1 μm
PM <sub>10</sub>	- pył drobny, o średnicy aerodynamicznej cząstek < 10 μm
PM <sub>2,5</sub>	- pył bardzo drobny, o średnicy aerodynamicznej cząstek < 2,5 μm
PM <sub>c</sub>	- pył o średnicy aerodynamicznej cząstek pomiędzy 2,5 μm i 10 μm, tzw. <i>coarse</i> , w literaturze wymiennie używane jest oznaczenie PM <sub>2,5-10</sub>
PMŚ	- Państwowy Monitoring Środowiska
POA	- pierwotny aerazol organiczny, z ang. <i>Primary Organic Aerosol</i>
POChP	- przewlekła obturacyjna choroba płuc
POP	- program ochrony powietrza
PSHM	- Państwowa Służba Hydrologiczno-Meteorologiczna
PTFE	- politetrafluoroetylen (teflon)
RMŚ	- rozporządzenie Ministra Środowiska
S <sub>24</sub> (PM <sub>10</sub> )	- stężenie 24-godzinne pyłu PM <sub>10</sub>
S <sub>90,4</sub>	- percentyl 90,4 z rocznej serii wyników pomiarów stężeń 24-godz. PM <sub>10</sub>
Sa(PM <sub>10</sub> )	- stężenie średnie roczne pyłu PM <sub>10</sub>
Sa(PM <sub>2,5</sub> )	- stężenie średnie roczne pyłu PM <sub>2,5</sub>
SCI	- spowolnione rodniki Criegee'a, z ang. <i>Stabilized Criegee Intermediate</i>
SIA	- wtórny aerazol nieorganiczny, z ang. <i>Secondary Inorganic Aerosol</i>
S <sub>max36</sub>	- 36-ta wartość w uporządkowanym nierosnąco ciągu wartości stężeń 24-godz. w roku kalendarzowym, tzw. 36-te maksimum
SOA	- wtórny aerazol organiczny, z ang. <i>Secondary Organic Aerosol</i>
TC	- węgiel całkowity, z ang. <i>Total Carbon</i>
TSP	- całkowity pył zawieszony, z ang. <i>Total Suspended Particles</i>
UE	- Unia Europejska
US EPA	- amerykańska Agencja Ochrony Środowiska
UTC	- uniwersalny czas koordynowany, z ang. <i>Coordinated Universal Time</i>
WFOŚiGW	- Wojewódzki Fundusz Ochrony Środowiska i Gospodarki Wodnej
WGA	- warstwa graniczna atmosfery
WHO	- Światowa Organizacja Zdrowia
WIOŚ	- Wojewódzki Inspektorat Ochrony Środowiska
WK	- krajowy wskaźnik średniego narażenia
WMO	- Światowa Organizacja Meteorologiczna
WS <sub>1</sub>	- wskaźnik epizodu ponadregionalnego
WS <sub>2</sub>	- wskaźnik epizodu regionalnego
WS <sub>3</sub>	- wskaźnik epizodu lokalnego
WSa(PM <sub>10</sub> )	- wskaźnik stosowany dla zilustrowania zmian stężeń średnich rocznych pyłu PM <sub>10</sub> dla Polski
WSa(PM <sub>2,5</sub> )	- wskaźnik stosowany dla zilustrowania zmian stężeń średnich rocznych pyłu PM <sub>2,5</sub> dla Polski
WS <sub>max36</sub> (PM <sub>10</sub> )	- wskaźnik stosowany dla zilustrowania zmian stężeń dobowych pyłu PM <sub>10</sub> dla Polski
WŚN	- wskaźnik średniego narażenia dla miasta o liczbie mieszkańców większej niż 100 tysięcy i aglomeracji
WWA	- wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne







