

Autor: Mgr Barbara Błaszczak

Tytuł rozprawy doktorskiej: Analiza zmienności sezonowej i pochodzenia wtórnego aerozolu nieorganicznego w drobnym pyłe atmosferycznym na wybranych stanowiskach tłowych w Polsce

Promotor: prof. dr hab. inż. Katarzyna Juda-Rezler

Promotor pomocniczy: dr inż. Krzysztof Klejnowski

STRESZCZENIE

Zanieczyszczenie powietrza przez pył zawieszony (PM – *particulate matter*) jest jednym z najpoważniejszych problemów środowiskowych wszystkich krajów rozwiniętych i rozwijających się. Szczególnie dużo uwagi poświęca się frakcjom pyłów drobnych – PM_{2,5} (cząstki pyłu o średnicy aerodynamicznej $\leq 2.5 \mu\text{m}$), głównie ze względu na ich szkodliwy wpływ na zdrowie i środowisko. Obok stężenia i składu ziarnowego, czynnikiem determinującym reaktywność, toksyczność oraz zakres oddziaływania pyłu na organizm człowieka, jest jego skład chemiczny. Materia węglowa (węgiel elementarny – EC (z ang. *Elemental Carbon*), węgiel organiczny – OC (z ang. *Organic Carbon*)) oraz jony nieorganiczne, mają największy udział w masie cząstek pyłu. Te ostatnie, zwłaszcza jony siarczanowe (SO₄²⁻), azotanowe (NO₃⁻) i amonowe (NH₄⁺), stanowią ważny składnik nieorganicznego aerozolu wtórnego (SIA – z ang. *Secondary Inorganic Aerosol*). Komponent ten w znacznym stopniu kształtuje stężenia i skład pyłu drobnego, zarówno na terenach oddalonych od źródeł emisji, jak i na obszarach miejskich.

Głównym celem niniejszej rozprawy doktorskiej była analiza stężeń, składu chemicznego i źródeł pochodzenia drobnego pyłu zawieszonego PM_{2,5}, zebranego na wybranych stacjach tła miejskiego i pozamiejskiego monitoringu jakości powietrza, oraz ocena udziału wtórnego aerozolu nieorganicznego w pyłe z badanych obszarów, w tym również zbadanie zmienności sezonowej tego udziału. Tezy badawcze są następujące:

1. Stężenia tłowe PM_{2,5} w Polsce są w sposób znaczący kształtowane przez wtórny aerozol nieorganiczny, oraz
2. Udział wtórnego aerozolu nieorganicznego w stężeniach tłowych PM_{2,5} jest w przebiegu rocznym mało zmienny – w przeciwieństwie do udziału aerozolu organicznego.

Praca doktorska w całości opierała się na wynikach uzyskanych w ramach projektu badawczego NCN Preludium Nr 2011/03/N/ST10/05542 pt. „*Badania składu chemicznego pyłów drobnych wraz z oceną udziału nieorganicznego aerozolu wtórnego na stanowiskach tła miejskiego i pozamiejskiego*” (okres realizacji: sierpień 2012 r. – czerwiec 2015 r.). Materiał badawczy stanowiły próbki PM_{2,5} pochodzące z 3 stacji monitoringu, zlokalizowanych w Szczecinie (woj. zachodniopomorskie; tło miejskie), Trzebini (woj. małopolskie; tło miejskie) i Złotym Potoku (woj. śląskie; tło pozamiejskie). Badania obejmowały 2 okresy pomiarowe, reprezentujące tzw. sezon grzewczy (styczeń – marzec) i niegrzewczy (kwiecień/maj – lipiec) 2013 r. Stężenie masowe PM_{2,5} wyznaczono metodą grawimetryczną. Do analizy zawartości węgla organicznego i elementarnego wykorzystano metodę termiczno-optyczną, natomiast zawartości jonów (NO₃⁻, SO₄²⁻, NH₄⁺, Cl⁻, Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺) – metodę chromatografii jonowej.

Analiza zmienności sezonowej i pochodzenia wtórnego aerozolu nieorganicznego w drobnym pyłe atmosferycznym na wybranych stanowiskach tłowych w Polsce

Średnie dobowe stężenia $PM_{2,5}$, podobnie jak stężenia związanych z nim składników, wahały się w szerokich granicach wartości i wykazywały zmienność przestrzenną i sezonową. Niezależnie od pory roku udział węgla całkowitego (TC – z ang. *Total Carbon*) w $PM_{2,5}$ przekraczał na ogół 40% i był determinowany przede wszystkim wahaniem udziału OC, który stanowił generalnie powyżej 30% masy $PM_{2,5}$. W składzie jonowym $PM_{2,5}$ ze wszystkich stacji pomiarowych dominowały jony wtórnego aerozolu nieorganicznego: SO_4^{2-} , NO_3^- i NH_4^+ . Łączny udział ww. jonów wynosił średnio ~34%, ~30% i ~18% masy $PM_{2,5}$, odpowiednio w Szczecinie, Trzebini i Żłotym Potoku. Udział SIA był generalnie wyższy niż udział wtórnego węgla organicznego (SOC – z ang. *Secondary Organic Carbon*). Stężenia SIA wykazywały również wyraźną zmienność przestrzenną, z najwyższymi poziomami rejestrowanymi na stacji tła miejskiego w Trzebini, zlokalizowanej w wysoko uprzemysłowionym i zaludnionym obszarze, natomiast najniższymi na stacji tła pozamiejskiego w Żłotym Potoku. Otrzymane rezultaty wykazały ponadto, że udział SIA w masie $PM_{2,5}$ był względnie stały w obu okresach pomiarowych (w przeciwieństwie do udziału SOC), aczkolwiek udział poszczególnych jonów nieorganicznych w $PM_{2,5}$ różnił się w sezonie grzewczym i niegrzewczym.

Stwierdzono, że zmienność sezonowa stężenia $PM_{2,5}$ i związanych z nim podstawowych składników była związana przede wszystkim ze zmianami natężenia emisji $PM_{2,5}$ i jego prekursorów ze źródeł spalania, której intensywność wzrasta w okresie grzewczym, natomiast wyraźnie spada w okresie niegrzewczym. Największy udział w obserwowanym stężeniu $PM_{2,5}$ wykazywał aerozol wtórny, którego obecność wynika z reakcji utleniania prekursorów gazowych emitowanych z procesów spalania paliw kopalnych i biomasy. Ponadto zaznaczał się udział źródeł komunikacyjnych razem z pyłem unoszonym. Udział źródeł naturalnych (aerozol morski, pył mineralny) był na ogół niższy.

Analiza trajektorii wstecznych mas powietrza wskazała, że w 2013 r. badane obszary znajdowały się pod wpływem kilku regionów źródłowych zanieczyszczenia. W sezonie grzewczym masy powietrza przynoszące do wszystkich wybranych stacji pomiarowych najwyższe stężenia $PM_{2,5}$ pochodziły głównie z kierunku północno-wschodniego i wschodniego. W sezonie niegrzewczym rozkład kierunków napływu mas powietrza do wszystkich analizowanych stacji był równomierny. Zarówno w sezonie grzewczym jak i niegrzewczym, najwyższe stężenia pyłu $PM_{2,5}$ i związanych z nim podstawowych składników obserwowane były przy napływie wolno przemieszczających się mas powietrza, reprezentujących regionalny transport zanieczyszczeń z obszaru Polski i/lub jej obszarów przygranicznych.

Realizacja badań pozwoliła na włączenie Polski w główny nurt światowych badań w zakresie chemii atmosfery, obejmujący ocenę roli wtórnego aerozolu nieorganicznego w kształtowaniu stężeń $PM_{2,5}$. Porównując otrzymane wyniki z danymi zarejestrowanymi na innych stacjach tła miejskiego i pozamiejskiego w Europie, stwierdzono że udział SIA w $PM_{2,5}$ z badanych obszarów jest niższy lub porównywalny, natomiast udział TC, a zwłaszcza OC, stosunkowo wysoki. W tym ostatnim przypadku wynika on z istniejącej w kraju struktury użytkowania paliw, z dominacją stałych paliw kopalnych, i szerokim wykorzystaniem biomasy (zwłaszcza na obszarach wiejskich) w nisko-sprawnych paleniskach domowych, co skutkuje warunkami spalania sprzyjającymi emisji substancji bogatych w węgiel organiczny.

Analiza zmienności sezonowej i pochodzenia wtórnego aerozolu nieorganicznego w drobnym pyłe atmosferycznym na wybranych stanowiskach tłowych w Polsce