

## Streszczenie

Zanieczyszczone powietrze jest obecnie jednym z największych środowiskowych zagrożeń dla człowieka. Według badań przyczynia się ono do rozwoju alergii, chorób układu oddechowego, czy układu krążenia, co w konsekwencji prowadzi do przedwczesnych zgonów. Europejska Agencja Środowiska (EEA, ang. *European Environment Agency*) oszacowała, że w roku 2020 co najmniej 238 000 osób zmarło przedwcześnie w Unii Europejskiej z powodu narażenia na działanie pyłu  $PM_{2.5}$  o stężeniu powyżej rocznego poziomu zalecanego przez Światową Organizację Zdrowia (WHO, ang. *World Health Organization*). Biorąc pod uwagę wprowadzanie nowych regulacji prawnych ograniczających spalanie paliw kopalnych oraz ewoluujące zachowania społeczne powodują zmiany charakterystyki emisji zanieczyszczeń. Istnieje zatem ciągła potrzeba dokładnej identyfikacji obecnych źródeł emisji zanieczyszczeń powietrza oraz oszacowanie ich udziału w masie pyłu, aby móc zapobiegać szkodliwym skutkom obecności zanieczyszczeń.

Celem badań prowadzonych w ramach prezentowanej rozprawy była ocena wpływu zakazu spalania paliw stałych wprowadzonego na terenie Krakowa na jakość powietrza w mieście, która została sporządzona na podstawie porównania wyników badań uzyskanych z analiz próbek  $PM_{2.5}$  pobranych w latach 2018/2019 (przed wprowadzeniem zakazu) z wynikami badań uzyskanymi na podstawie analiz próbek  $PM_{2.5}$  pobranych w latach 2020/2021 (po wprowadzeniu zakazu). Jednocześnie oceniono wpływ ograniczeń (lockdown) na jakość powietrza w Krakowie. Ograniczenia te polegały na zmniejszeniu ruchu samochodowego i aktywności komunikacyjnej, przejściu pracy i nauki w tryb zdalny co związane było z pozostawaniem ludzi w domach na skutek pandemii COVID-19.

Celem szczegółowym badań naukowych prowadzonych w ramach rozprawy była identyfikacja źródeł emisji zanieczyszczeń powietrza oraz określenie ich udziału w dwóch frakcjach  $PM_{2.5}$  i  $PM_{10}$  na terenie miasta Krakowa. Do modelowania źródeł emisji wybrano metodę receptorową dodatniej faktoryzacji macierzy (PMF, ang. *Positive Matrix Factorization*), w której na podstawie dodatnich stężeń i niepewności składników chemicznych pyłów w miejscu immisji określa się czynniki którym przypisuje się źródła emisji. Znacznikami źródeł emisji były pierwiastki chemiczne, jony rozpuszczalne w wodzie oraz ekwiwalent Black Carbon (eBC). Analizy składu pierwiastkowego zanieczyszczeń pyłowych powietrza przeprowadzono metodą fluorescencji rentgenowskiej, a stężenie eBC wyznaczono metodą optyczną. Analizę składu jonowego pyłów przeprowadzono metodą chromatografii jonowej. Próbkę do badań zostały pobrane w Krakowie na przełomie 2020/2021. Umożliwiło to zaobserwowanie zmian w charakterystyce  $PM_{2.5}$ ,  $PM_{10}$  i źródeł ich emisji, po zaistnieniu dwóch potencjalnie kluczowych zmian, dla jakości powietrza w tym czasie na terenie Krakowa. We wrześniu 2019 roku wprowadzono zakaz spalania paliw stałych na terenie całego miasta, a w marcu 2020 roku nastąpiły ograniczenia (lockdown) spowodowane pandemią COVID-19. Ze względu na fakt, że podobne badania były przeprowadzone w 2018/2019 roku dla tej samej lokalizacji, dla frakcji  $PM_{2.5}$ , zaistniała możliwość porównania obecnie uzyskanych wyników z tymi z okresu poprzedniego wraz z oceną wpływu wymienionych czynników na jakość powietrza w Krakowie.

Fracje  $PM_{2.5}$  i  $PM_{10}$  zanieczyszczeń pyłowych powietrza pobierano równocześnie od 2 marca 2020 do 28 lutego 2021 roku na stacji odpowiadającej typowi stacji tła miejskiego w Krakowie. Analiza składu pierwiastkowego została wykonana metodą fluorescencji rentgenowskiej z dyspersją energii (ED-XRF, ang. *Energy Dispersive X-Ray Fluorescence*). Modyfikacja spektrometru z myślą o zapewnieniu wystarczająco prostej konfiguracji, umożliwiającą przeprowadzenie pomiarów w warunkach ciśnienia atmosferycznego

powietrza, a jednocześnie wystarczającej czułości pozwoliła na oznaczenie pierwiastków o niskich liczbach atomowych w atmosferze powietrza. Zastosowanie dwóch różnych targetów wtórnych: niklowego i molibdenowego, pozwoliło na uzyskanie widm rozszerzonego zakresu pierwiastków. W przypadku wtórnego targetu niklowego możliwa była analiza pierwiastków o niższej liczbie atomowej począwszy od aluminium (Al). W następnej kolejności wyznaczono stężenia ekwiwalentu Black Carbon (eBC) metodą optyczną przy pomocy dedykowanego urządzenia MABI (ang. *Multi-Wavelength Absorption Black Carbon Instrument*). Metodą tą określono udziały eBC pochodzące z niekompletnego spalania paliw kopalnych i biomasy. W kolejnym etapie wyznaczono współczynnik wzbogacenia (EF, ang. *Enrichment factor*), aby wstępnie określić pochodzenie pierwiastków zawartych w pyłe zawieszonym. Metoda ta daje możliwość rozróżnienia pierwiastków o pochodzeniu naturalnym i antropogenicznym. Wykonano również analizy składu jonowego PM<sub>2.5</sub> i PM<sub>10</sub> metodą chromatografii jonowej. Wykorzystując metodę modelowania receptorowego PMF przeprowadzono identyfikację źródeł emisji oraz oszacowanie ich udziału w masie zanieczyszczeń pyłowych powietrza.

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że średnio 63% PM<sub>10</sub> stanowi frakcja PM<sub>2.5</sub>. W składzie pobranych próbek zidentyfikowano następujące pierwiastki: Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, Cr, Mn, Fe, Cu, Zn, Br, Rb, Sr, Pb. Ponad 80% siarki (S) i bromu (Br) występuje we frakcji PM<sub>2.5</sub>. Około 10% krzemu (Si), wapnia (Ca) i żelaza (Fe) występuje we frakcji PM<sub>2.5</sub>. Natomiast tylko we frakcji PM<sub>10</sub> wykryto pierwiastki takie jak: aluminium (Al), tytan (Ti), chrom (Cr), mangan (Mn), miedź (Cu), rubid (Rb), stront (Sr). Zmienność sezonową zaobserwowano dla stężeń chloru (Cl), bromu (Br), siarki (S), potasu (K), ołowiu (Pb), z wyższymi stężeniami w okresie zimowym. Stałe stężenia w ciągu całego roku zaobserwowano dla żelaza (Fe), wapnia (Ca), aluminium (Al) i krzemu (Si). Stężenia eBC wykazują silną zmienność sezonową, gdzie średnia wartość stężenia zimą była 2,4 razy większa niż latem dla frakcji PM<sub>2.5</sub>. Analiza chromatograficzna pokazała, że stężenia jonów: NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> charakteryzują się zmiennością sezonową, z większymi wartościami zimą. Do modelowania źródeł emisji wybrano metodę receptorową dodatkowo z faktoryzacją macierzy. W wyniku przeprowadzonego modelowania wyodrębniono cztery czynniki i przypisano im odpowiednie źródła zanieczyszczeń pyłowych powietrza frakcji PM<sub>2.5</sub> i PM<sub>10</sub> takie jak: spalanie paliw stałych (SPS), transport drogowy (TD), nieorganiczne aerozole wtórne (NAW) oraz pył uliczny/prace budowlane/przemysł/gleba (PG). Oszacowano, porównując dwie frakcje, iż we frakcji PM<sub>2.5</sub> największy udział wykazało źródło SPS, natomiast we frakcji PM<sub>10</sub> - PG. Analiza porównawcza wyników badań sprzed wprowadzenia uchwały zakazującej spalania paliw stałych w Krakowie, pokazała spadek stężeń większości składników frakcji PM<sub>2.5</sub> i PM<sub>10</sub>. Zaobserwowano silny spadek udziału spalania paliw stałych zimą 2020/2021, o około 53% w porównaniu do zimy 2018/2019. Wyniki przeprowadzonych analiz wyraźnie wskazują obecność pozytywnych skutków wprowadzonego we wrześniu 2019 zakazu spalania paliw stałych na terenie miasta Kraków.

Podsumowując, wyniki przeprowadzonych badań należy zauważyć, że potwierdziły one praktyczność oraz przydatność metody ED-XRF i metody optycznej, a także chromatografii jonowej w analizie składu próbek zanieczyszczeń pyłowych powietrza. Wykazano, iż kompleksowa ocena składu zanieczyszczeń umożliwia identyfikację źródeł emisji tych zanieczyszczeń oraz oszacowanie ich udziału w masie pyłów. Dowiedziono, iż ze względu na zmieniające się czynniki i warunki środowiskowe takie jak np.: wprowadzony zakaz spalania paliw stałych w Krakowie oraz lockdown spowodowany pandemią COVID-19, istnieje ciągła potrzeba identyfikacji źródeł i oceny ich wpływu na jakość powietrza, a tym samym na zdrowie populacji zamieszkującej dany obszar.

16.07.2024r. Anna Rys