

Analiza czynników wpływających na stężenie i skład fizyko-chemiczny PM, metody identyfikacji źródeł jego pochodzenia,

Krzysztof Klejnowski
Zakład Ochrony Powietrza
Instytut Podstaw Inżynierii Środowiska
Polskiej Akademii Nauk
41819 Zabrze, ul. Skłodowskiej Curie 34
krzysztof.klejnowski@ipis.zabrze.pl



PLAN PRZEZENTACJI

- definicje dotyczące aerozoli,
- wpływ procesów chemicznych i fotochemicznych na skład PM,
- modelowanie (daleki transport – zasięg oddziaływania mechanizmy przemian rola w kształtowaniu poziomu stężeń),
- metody pomiaru PM,
- lokalne źródła - stężenia OC/EC udział w PM_{2,5} na przykładzie epizodu smogowego z 2015 roku,
- identyfikacji źródeł emisji, zawansowane modele identyfikacji źródeł pochodzenia PM – wytyczne UE,
- niezbędny zakres badań składu chemicznego PM dla potrzeb identyfikacji źródeł emisji,
- wskazanie możliwości wykorzystania analizy receptorowej do weryfikacji ustaleń w zakresie udziału wybranych typów źródeł w stężenia PM na terenie Krakowa,



PODSTAWOWE POJĘCIA

- ❑ **Atmosferyczny pył zawieszony (PM – *particulate matter*)**, często określany również jako aerozol atmosferyczny, zbudowany jest z substancji (cząstek) stałych i/lub ciekłych o różnych rozmiarach, zawieszonych w powietrzu atmosferycznym..
- ❑ Przyjmuje się, że cząstki aerozolu mieszczą się w zakresie średnic od 10^{-3} μm do 100 μm

PM_{2,5} (pył drobny)

pył, którego cząstki mają średnicę aerodynamiczną nie większą niż 2,5 μm , najczęściej związany ze spalaniem, może być pochodzenia pierwotnego (wprost z emitora) lub wtórnego (z reakcji chemicznych w atmosferze)

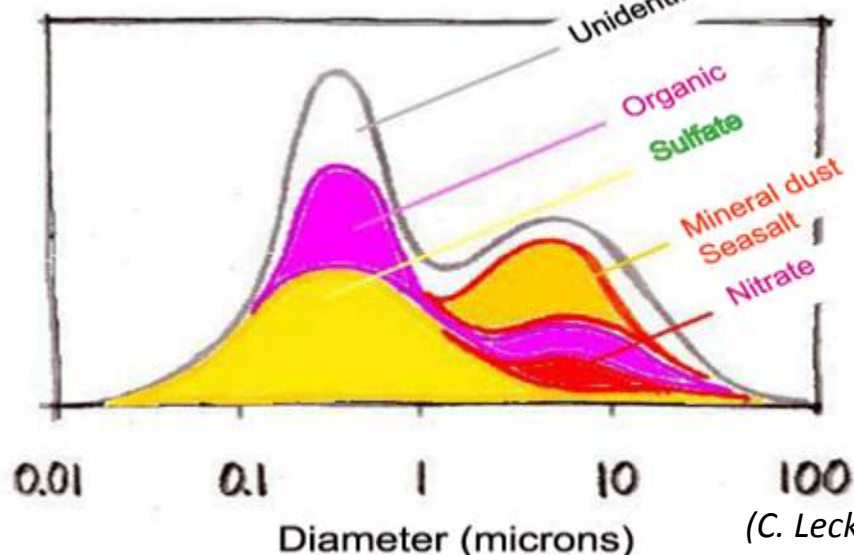
PM_{2,5-10} (pył gruby)

pył, którego cząstki mają średnicę aerodynamiczną większą niż 2,5 μm , ale nie większą niż 10 μm – wytwarzany głównie mechanicznie, także pochodzenia biologicznego (pyłki i zarodniki)

PM₁₀ (suma PM_{2,5} i PM_{2,5-10})

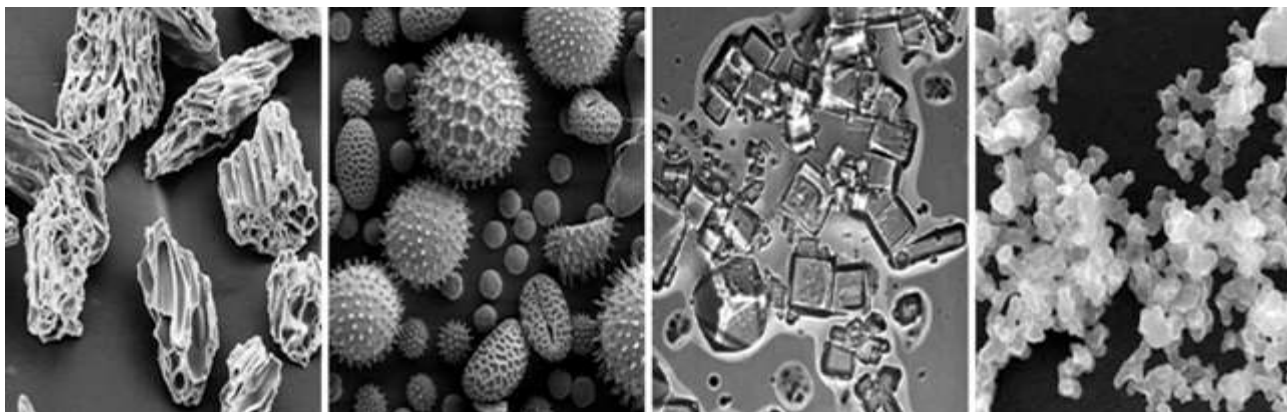
pył, którego cząstki mają średnicę aerodynamiczną nie większą niż 10 μm

Typowy rozkład masy pyłu i zawartych w nim składników głównych względem średnicy



ŹRÓDŁA POCHODZENIA PM i SKŁAD CHEMICZNY

Naturalne źródła emisji		Sztuczne (antropogeniczne) źródła emisji
Kosmos	pyły kosmiczne	
Wybuchy wulkanów	pyły nieorganiczne	Spalanie paliw stałych, płynnych, gazowych
Pustynie		Przemysł
Pożary lasów i stepów		Transport samochodowy, kolejowy, morski, lotniczy
Morza i oceany		Budownictwo
Skały i gleby – wietrzenie, erozja	pyły organiczne	Rolnictwo
Pyłki kwiatowe, zarodniki roślin		Niektóre gałęzie przemysłu
Cząsteczki zwierzęce		Hodowla zwierząt
Bioaerozol (mikroorganizmy, wirusy, bakterie)		Bytowanie człowieka



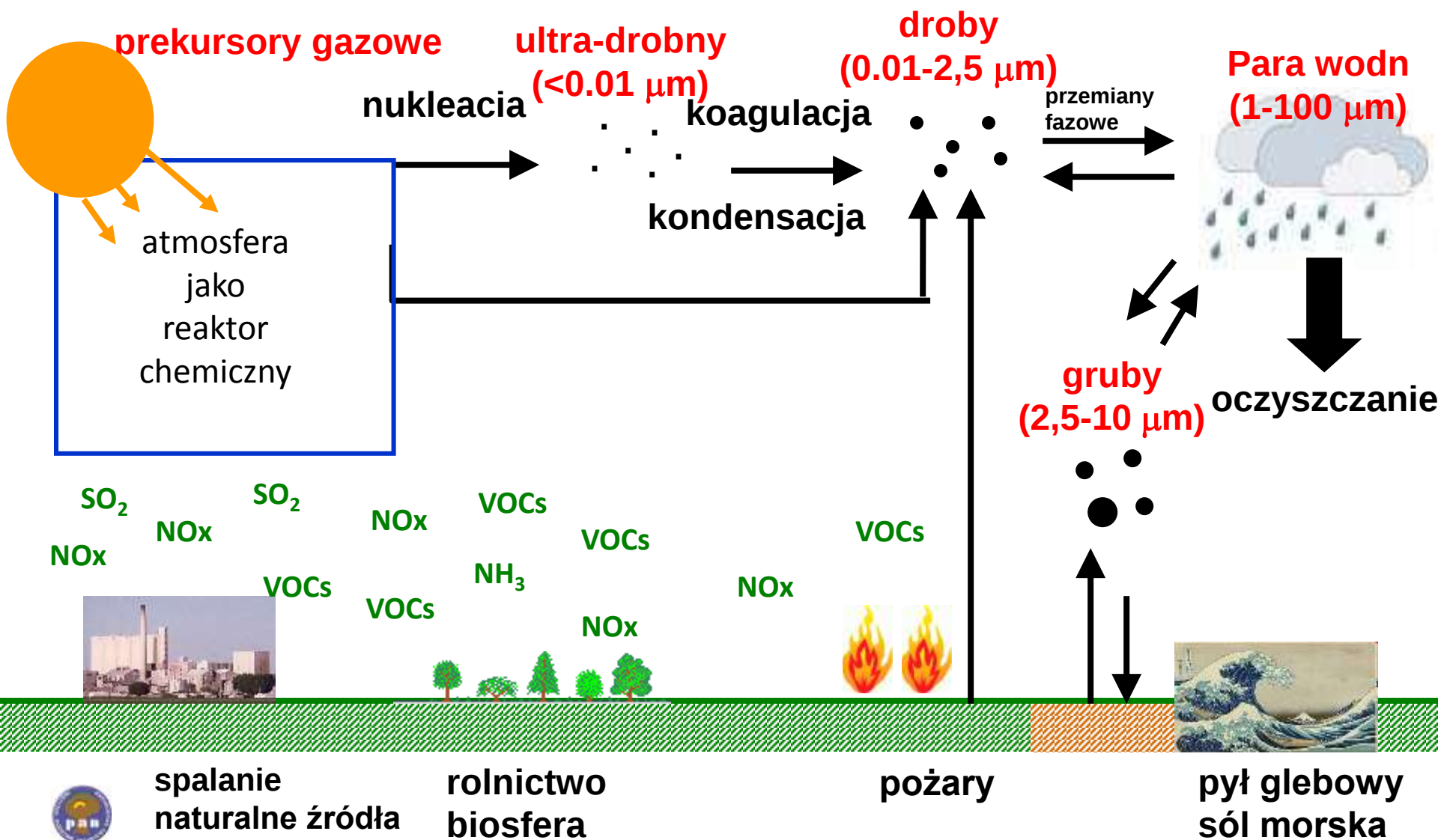
Cząstki grube (PM_{>2,5}):
 odczyn zasadowy; materiały krystalne (krzem, żelazo, wapń, aluminium i ich tlenki), sól morską, materiał biologiczny

Cząstki drobne (PM_{2,5}):
 odczyn kwaśny; siarczany, związki amoniaku, węglowodory, węgiel elementarny, toksycznych metali i wody w atmosferze

Cykl życia (PM, aerozoli)

SO₂ – dwutlenek siarki
NO_x – tlenki azotu

VOCs – lotne związki organiczne
NH₃ -- amoniak



Usuwanie pyłu z atmosfery – sucha i mokra depozycja

Sucha depozycja

Opadanie w wyniku grawitacji

średnica	czas opadania
(μm)	z 1 km
0.02	228 lat
0.1	36 lat
1.0	328 dni
10	3.6 dni
100	1.1 godzin
1000	4 minut
5000	1.8 minut



Mokra depozycja



Aerozol

krople wody
kryształy lodu

opad
+
wymywanie

Tylko pyły poniżej 10 μm – globalny aspekt
- przenoszenie na duże odległości z masami powietrza i z chmurami

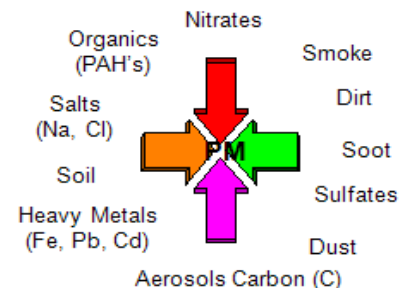
METODY POMIARU - stężeń

- **Metoda referencyjna** – norma **PN-EN12341**
standardowa grawimetryczna metoda pomiarowa do określania stężenia masowego frakcji PM10 lub Pm2,5 pyłu zawieszonego
- **PN-EN 16450:2017** Automatyczne systemy pomiarowe do pomiaru koncentracji PM10 i PM2,5
- Dyrektywa 2008/50/WE dopuszcza metody automatyczne - wymagają wykazania ich równoważności z metodą odniesienia
- W obiegu prawnym - dopuszczalne są metody o niepewności do **25%**
- Dostępne na rynku **niereferencyjne czujniki PM10 i PM2,5 nie spełniają wymogów ww.** i nie mogą być wykorzystane do oceny jakości powietrza w rozumieniu wymogów rozporządzenia MŚ w sprawie dokonywania oceny poziomów substancji w powietrzu Dz.U. 2012 poz. 1032

SKŁAD PM - PROBLEMY POMIAROWE

Łatwości utrudniające pomiar:

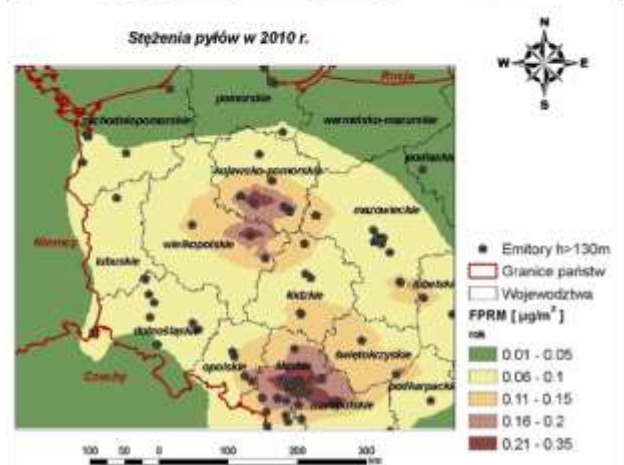
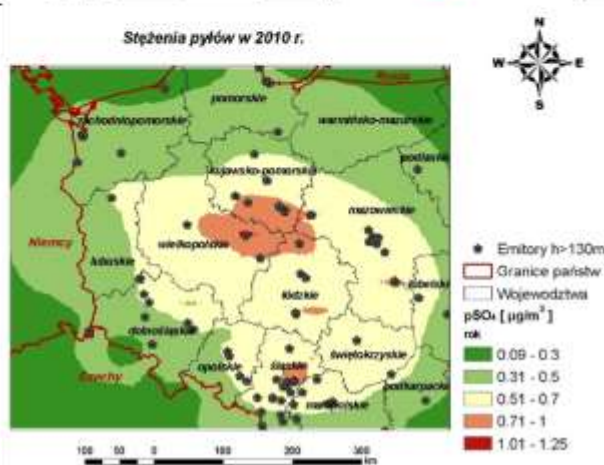
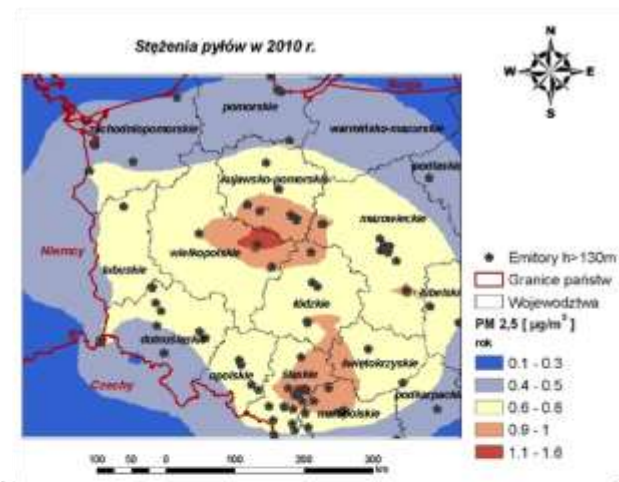
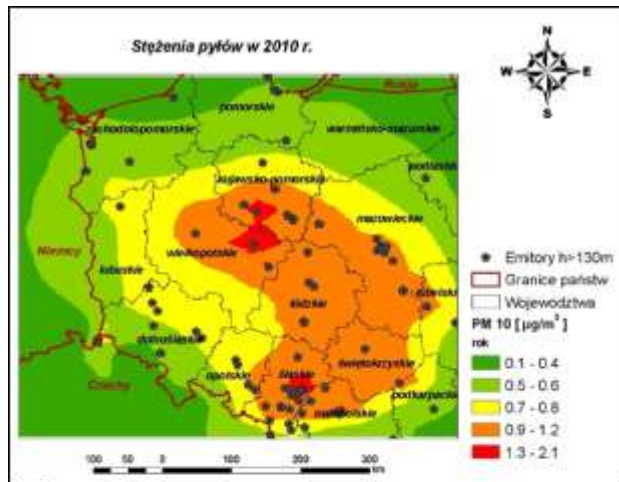
Faza stała i ciekła lub obie formy
PM jest higroskopijny
Pochłanianie wody przy Rh 75-80% i wyższej
Zatrzymywanie wody przy Rh 30-35% i mniejszej



ZŁOŻONY SKŁAD CHEMICZNY I ZWIĄZNE Z NIM POWINOWACTWO DO WODY POWODUJE PROBLEMY W OKREŚLENIU RZECZYWISTEJ MASY PM

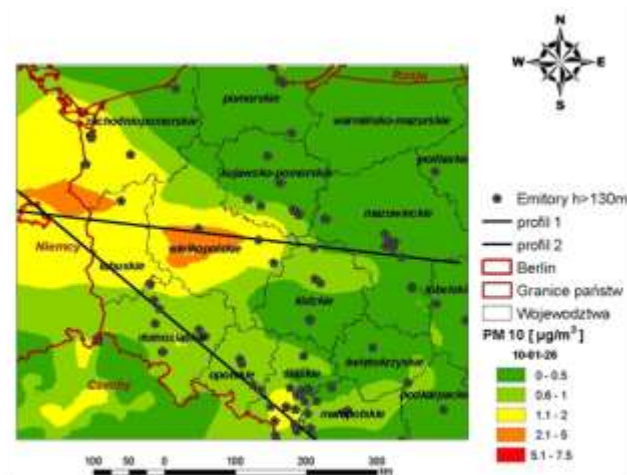
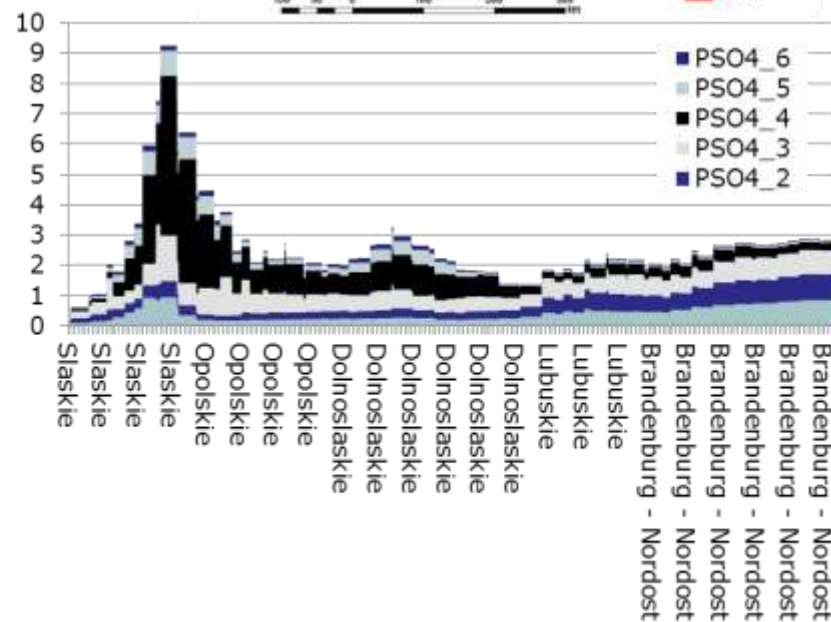
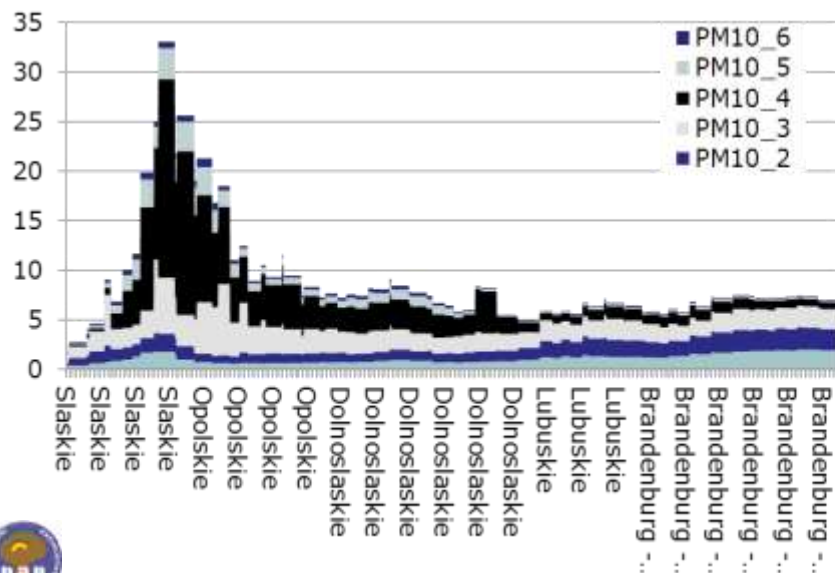


Tło regionalne emitory pow. 130m

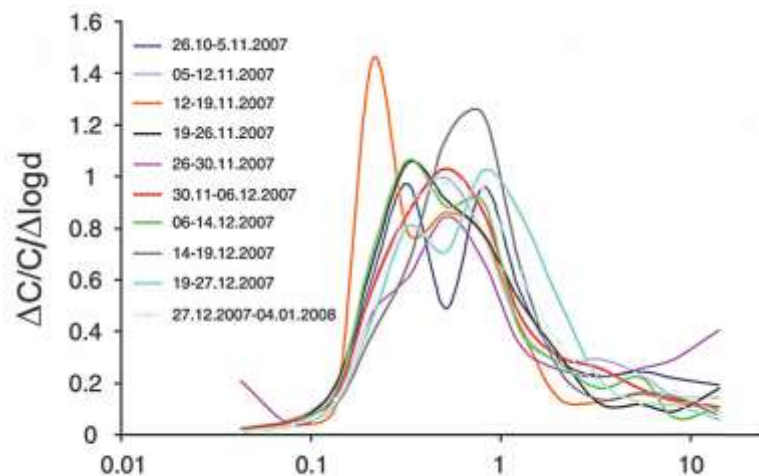


STĘŻENIA SUBSTANCJI PYŁOWYCH W PIONOWYM PROFILU I PRZEKROJU OD WOJEWÓDZTWA ŚLĄSKIEGO DO BRANDERBURGII, W DNIU 26.01.2010 R

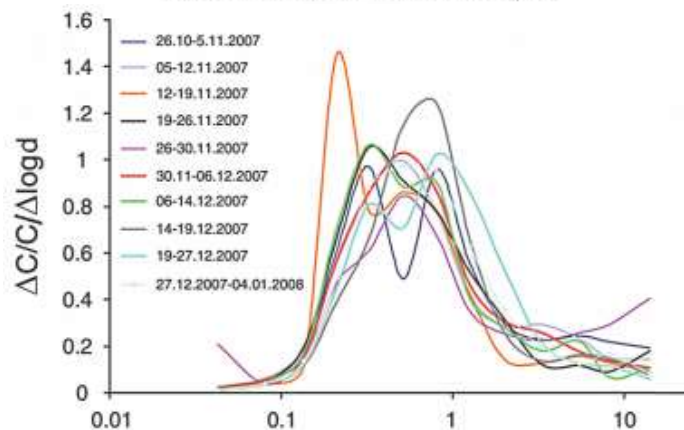
Nr warstwy	Ciśnienie [hPa]	Wysokość geopotencjalna n p.m. hgt [m]		
		min	śr	max
1	1000.8	101.8	130.4	158.9
2	992.6	158.9	200.0	241.1
3	981.6	241.1	295.1	349.1
4	967.7	349.1	416.5	483.9
5	950.4	483.9	569.5	655.0
6	928.9	655.0	763.9	872.7



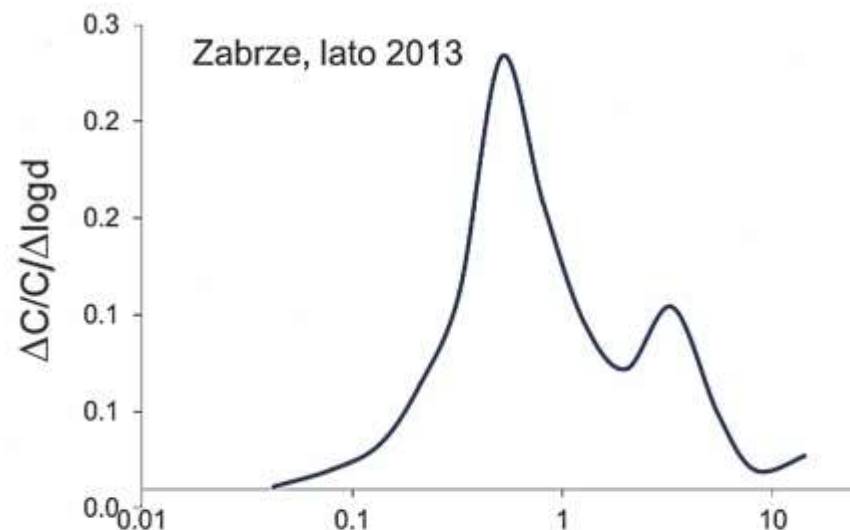
Czynniki lokalne - wielkość cząstek (Zabrze)



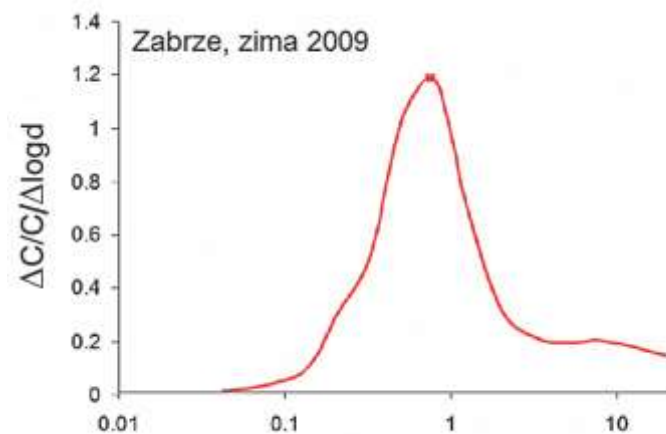
Średnica aerodynamiczna, d [μm]



Średnica aerodynamiczna, d [μm]



Średnica aerodynamiczna, d [μm]



Średnica aerodynamiczna, d [μm]

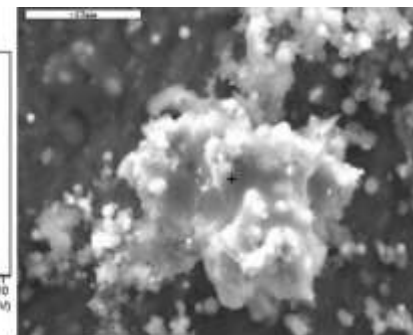
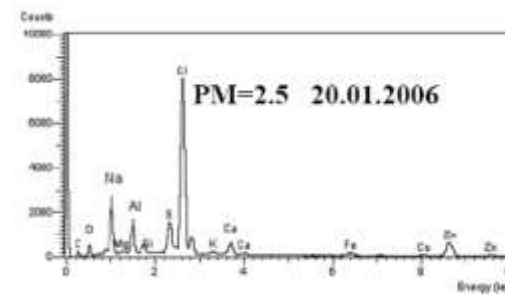
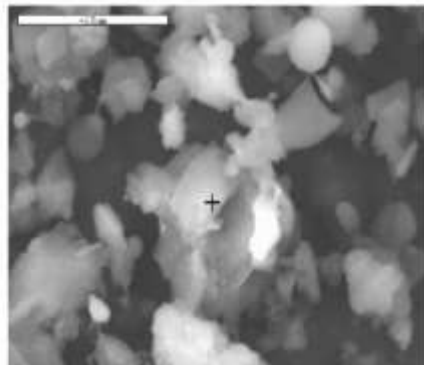
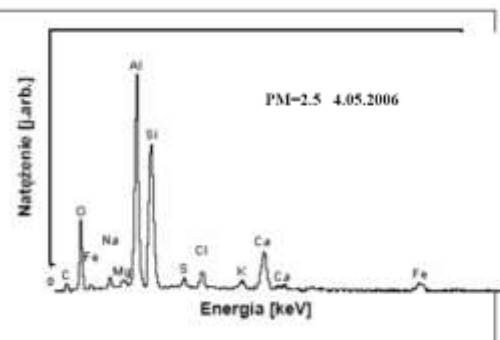
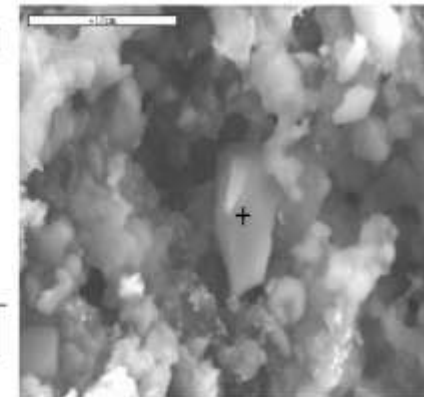
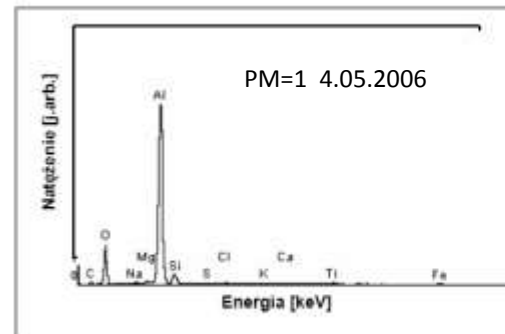
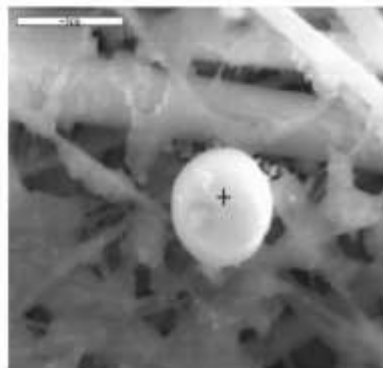
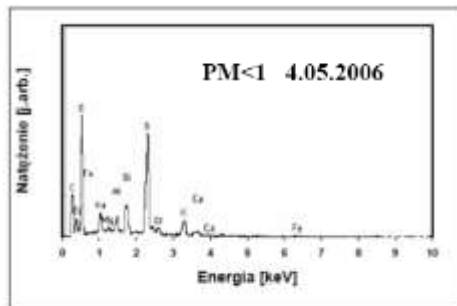


Skład chemiczny pyłu

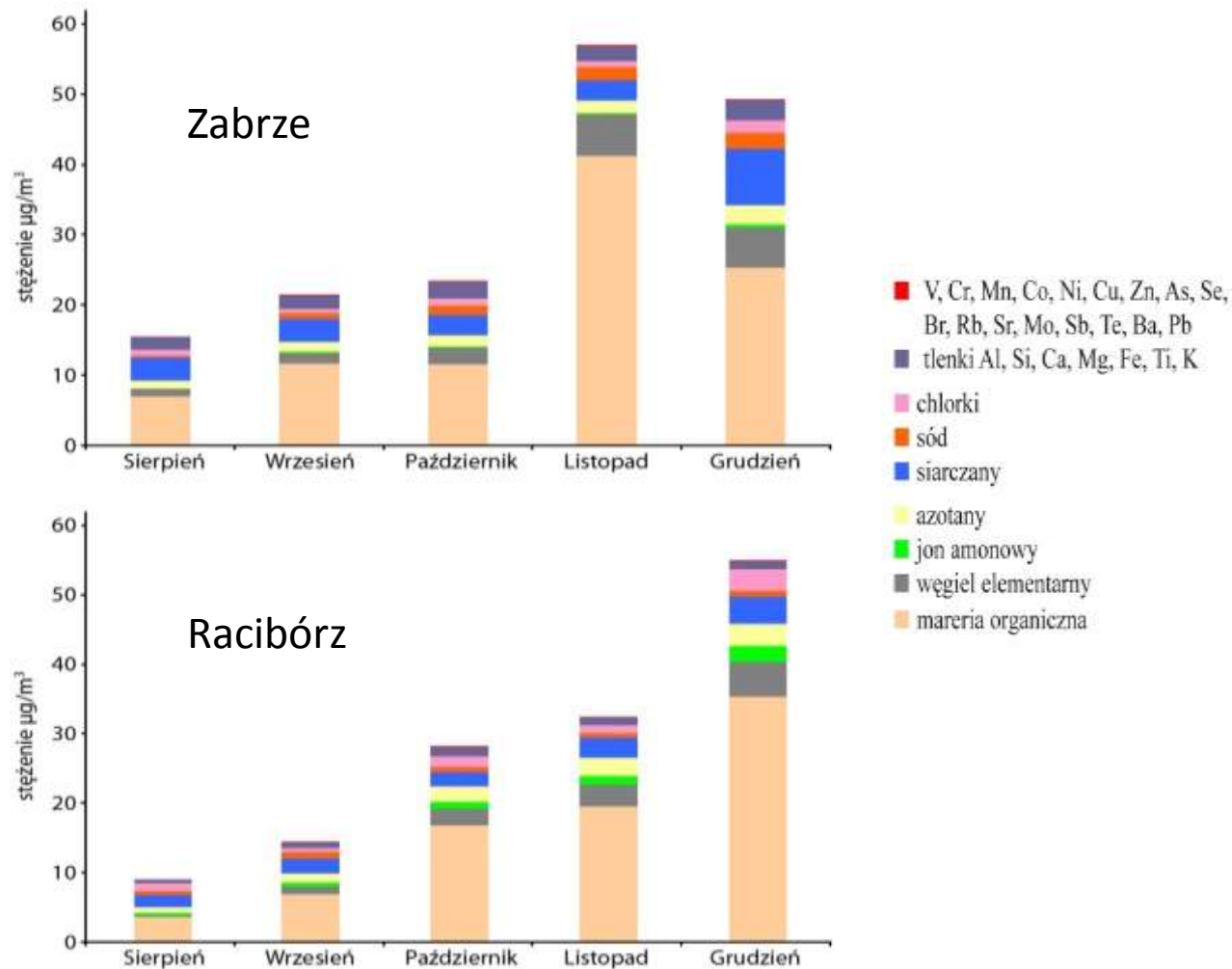
- materiał mineralny (ang. crustal material),
- sól morską (ang. sea salt),
- pierwotny bioaerozol (PBAP, ang. Primary Biogenic Aerosol Particles),
- węgiel elementarny (EC, ang. Elemental Carbon),
- węgiel organiczny (OC, ang. Organic Carbon),
- wtórne aerozole organiczne (SOA, ang. Secondary Organic Aerosols),
- wtórne aerozole nieorganiczne (SIA, ang. Secondary Inorganic Aerosols): jony siarczanowe (SO_4^{2-}), azotanowe (NO_3^-) i amonowe (NH_4^+),
- pierwiastki śladowe.



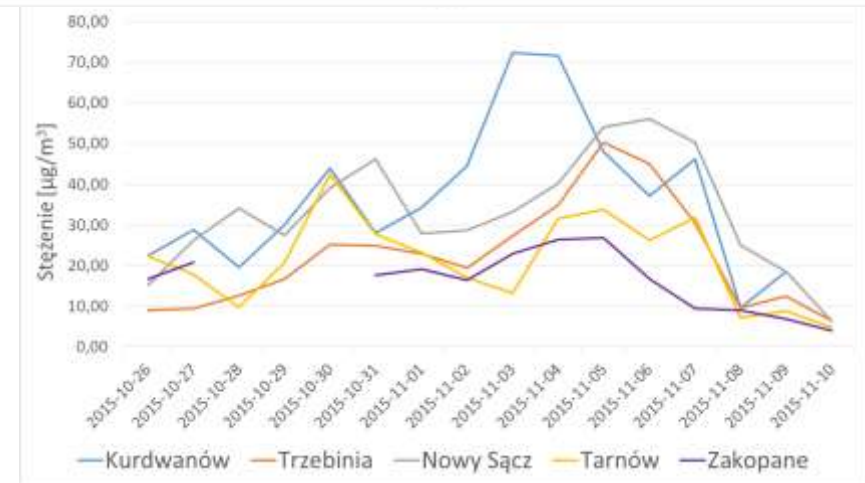
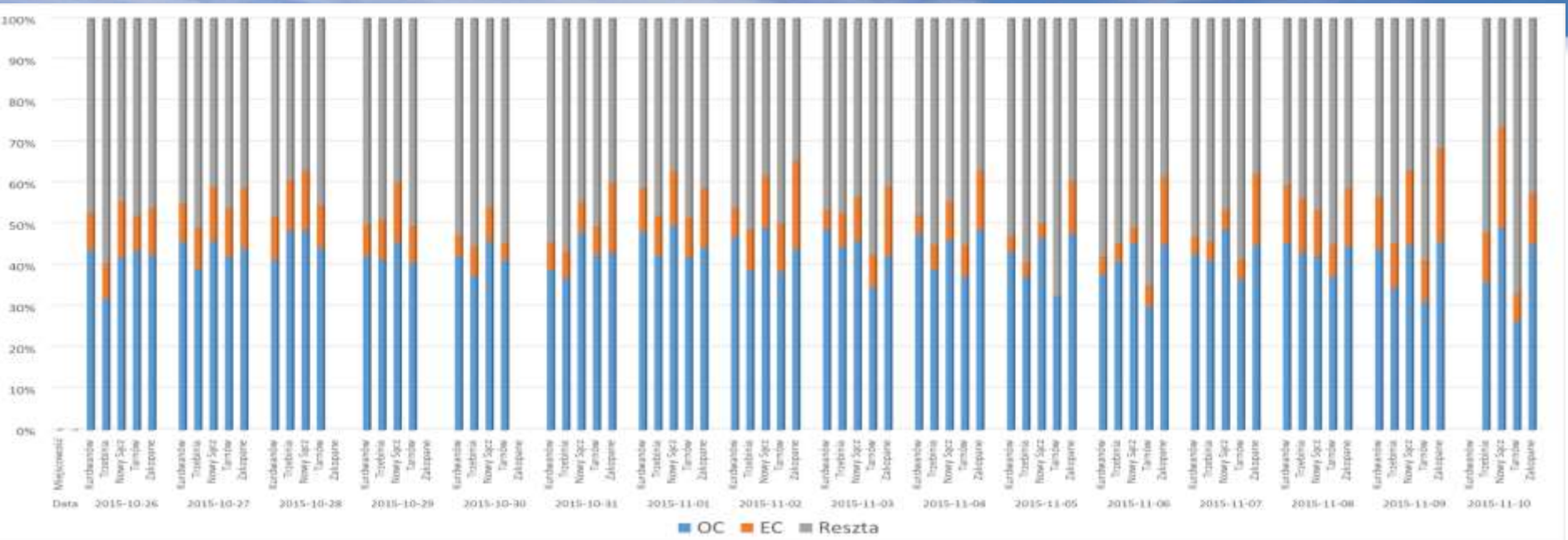
Morfologia i pierwiastki śladowe - PM



Skład chemiczny PM1 w Zabrzu i Raciborzu (proj. Klimat)



Materia węglowa w PM2,5 w Małopolsce w trakcie epizodu smogowego 2015r – źródła lokalne



węgiel organiczny

węgiel elementarny

Udział typów źródeł w przekroczeniach

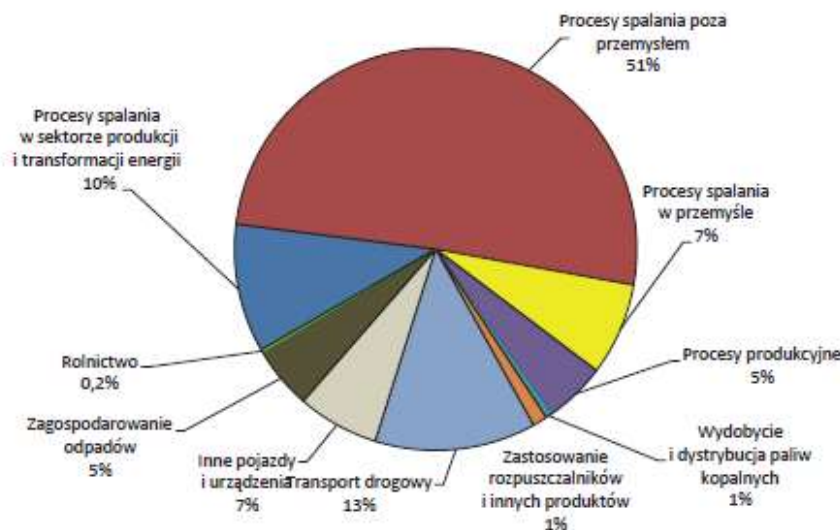
Odpowiedzialność za przekraczanie poziomu dopuszczalnego pyłu PM10

- **88,21%** - indywidualne ogrzewanie budynków,
- **5,77%** - ruch pojazdów (w tym intensywny ruch pojazdów w centrach miast),
- **2,98%** - emisja wtórna zanieczyszczeń pyłowych z powierzchni dróg i ulic,
- **1,84%** - przemysł,
- **1,17%** - napływ transgraniczny,
- **0,03%** - źródła nieantropogeniczne



Źródło: krajowy POP do 2020 MŚ

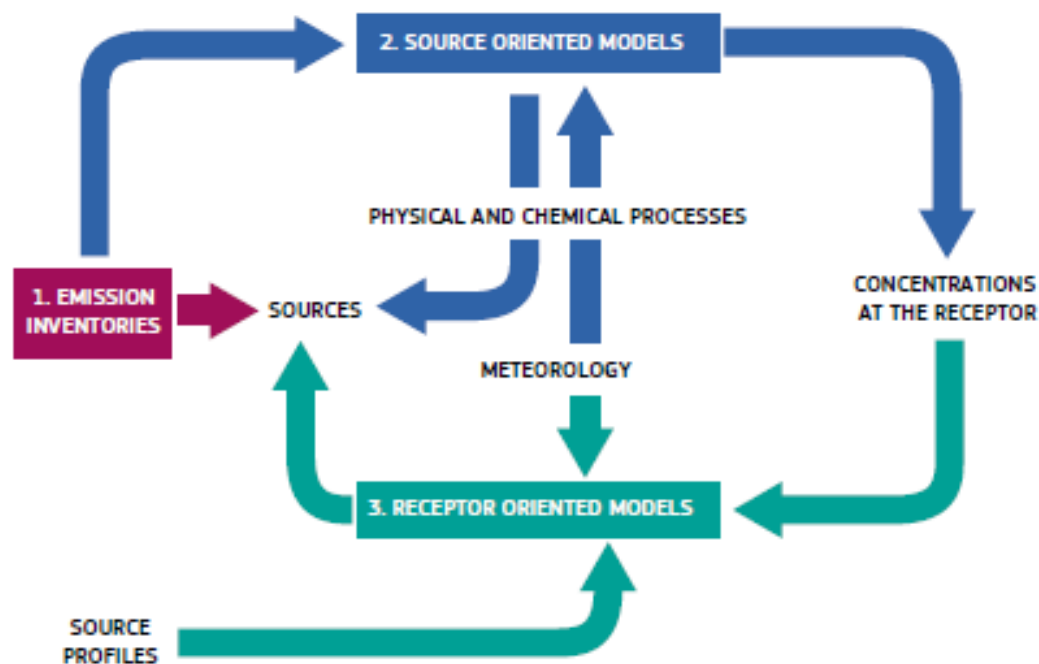
Emisja PM10 wg. Sektorów w Polsce



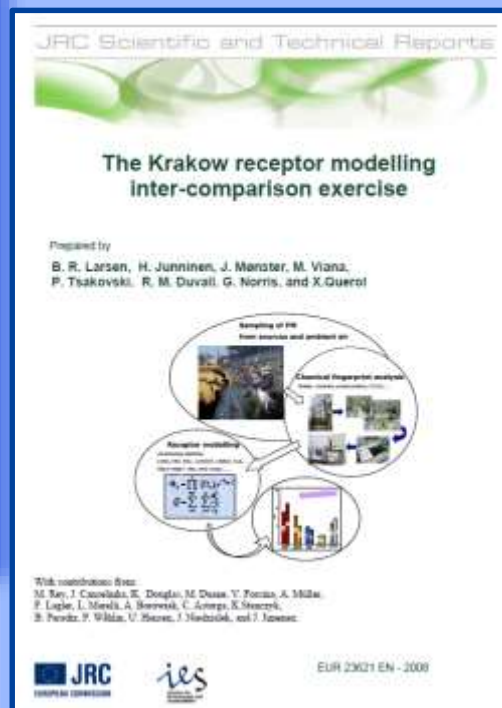
Źródło: Kompendium wiedzy o zanieczyszczeniu pyłem drobnym w Polsce GIOŚ

Metody identyfikacji źródeł

- Metody eksploracji (proste modele matematyczne)
- Inwentaryzacje emisji
- Modelowanie odwrotne (dopasownie do wartości pomiarowych)
- Sieci neuronowe
- Modele Lagrange'a - trajektorie
- Modele Gaisowskie - smuga
- Modele Eulerowskie – 3D
- Modele receptorowe – bilans masy



Wytyczne UE – standaryzacja metod receptorowych



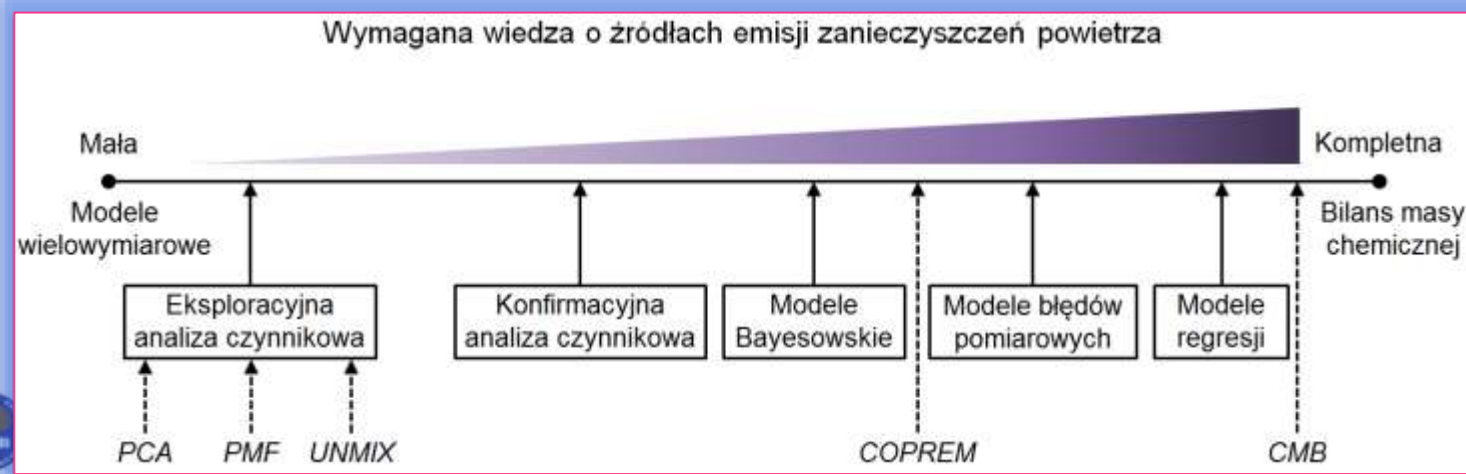
Charakterystyka modeli receptorowych

- **Nie są modelami statystycznymi**
- Oszacowują mechanizmy i interakcje, nie obliczają ich
- Są alternatywą dla modeli dyspersji
 - **Nie wymagają** potężnych mocy obliczeniowych komputerów
 - Są **niezależne od jakości inwentaryzacji źródeł emisji i danych meteo**
- Podstawą obliczeń są **pomiary stężeń** zanieczyszczeń powietrza
- Powszechnie stosowane do identyfikacji źródeł **pyłów, LZO i WWA**
- Odpowiednie do **skali miejskiej i regionalnej**

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

Równanie bilansu masy

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} – niepewność



Modele receptorowe

CMB

CMB – Chemical Mass Balance

Uogólniona metoda najmniejszych kwadratów → rozwiązanie na podstawie profili źródeł emisji i stężeń zanieczyszczeń powietrza

PMF

PMF – Positive Matrix Factorization

Pomiary ważone ich niepewnością (metoda najmniejszych kwadratów) → nieujemne elementy macierzy wynikowych

PCA

PCA – Principal Component Analysis (+MLRA)

Przekształcenie wielowymiarowego zbioru skorelowanych zmiennych w zbiór nowych nieskorelowanych zmiennych

EF

EF – Enrichment Factor

Stosunek zawartości pierwiastka śladowego oraz pierwiastka referencyjnego w pyłe i w skorupie ziemskiej

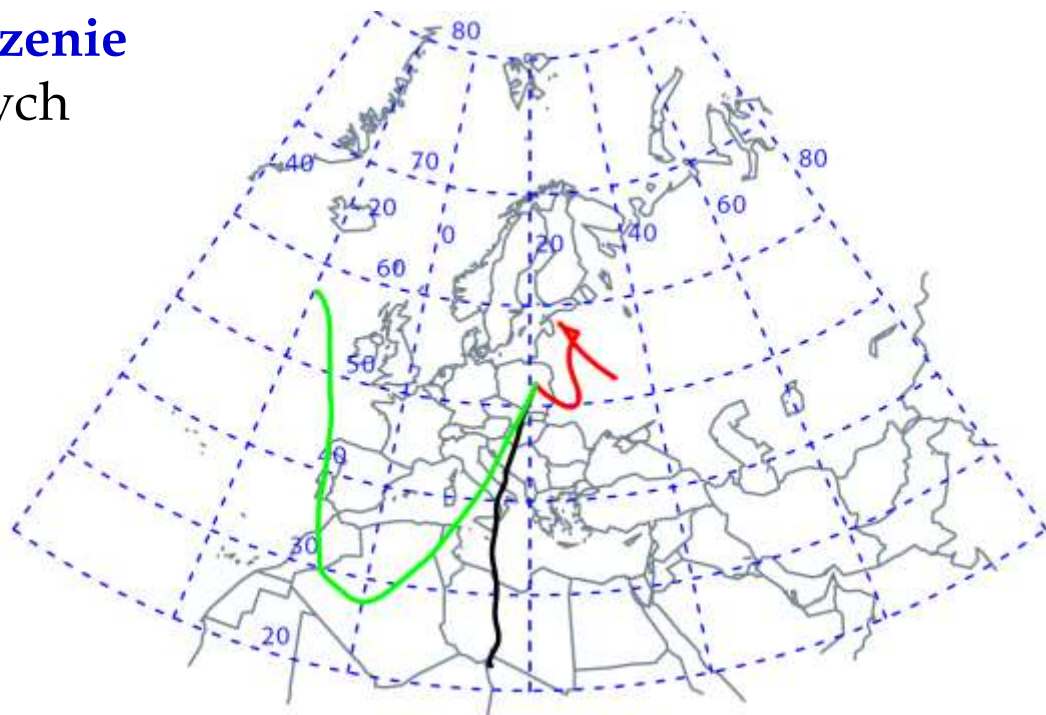
Lenschow

Podejście Lenschowa

Stężenia PM na stacjach tła regionalnego, tła miejskiego i na stacji komunikacyjnej

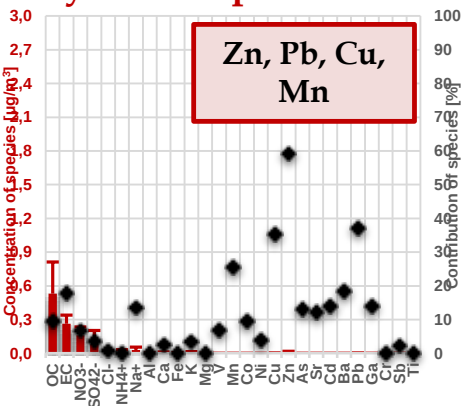
Trajektorie wsteczne mas powietrza

- **Uzupełnienie i/lub potwierdzenie** wyników modeli receptorowych
- **Analiza skupień trajektorii wstecznych** → napływ mas powietrza do analizowanego punktu
- **Metoda funkcji udziału potencjalnych źródeł emisji (PSCF – Potential Source Contribution Function)** → prawdopodobieństwo, że stężenia zanieczyszczeń powietrza wyższe od zadanego kryterium są związane z przechodzeniem mas powietrza nad daną komórką siatki obliczeniowej
- **Metoda trajektorii ważonych stężeniami zanieczyszczeń (CWT – Concentration Weighted Trajectory)** → stężenia, których można oczekiwać w receptorze (stacji pomiarowej)

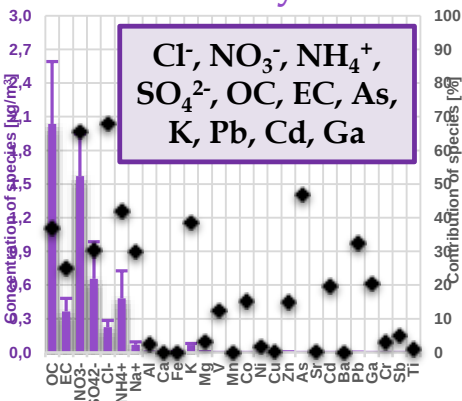


SA -Positive Matrix Factorization Model Warszawa

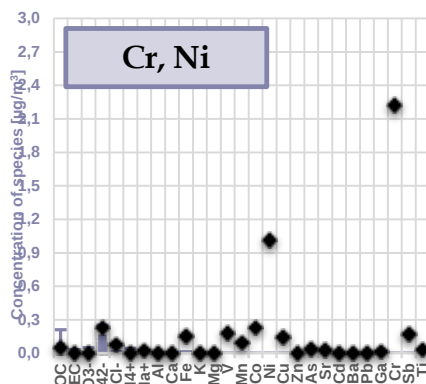
Procesy wysokotemperaturowe



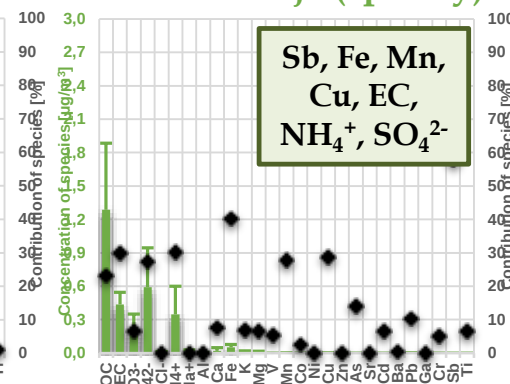
Spalanie pierwotnie i wtórne zanieczyszczenia



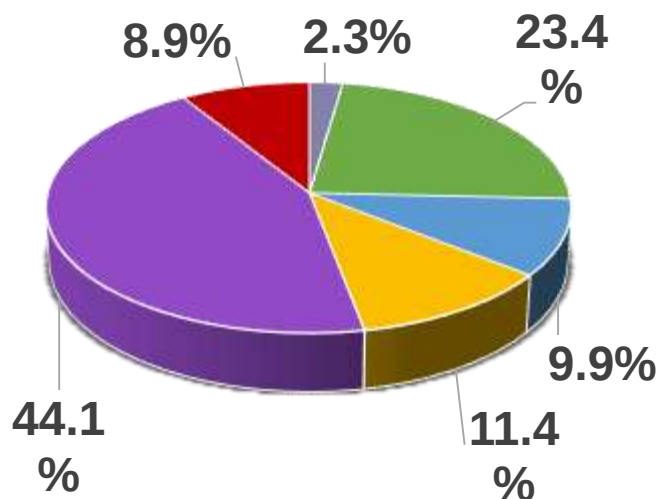
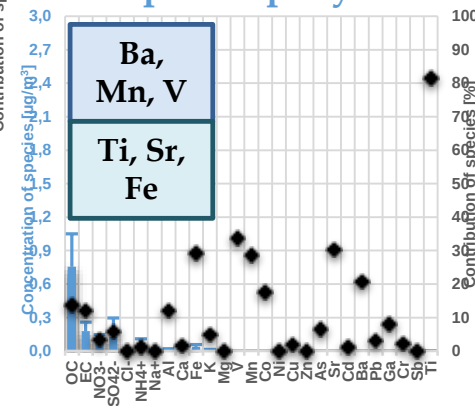
C- źródła



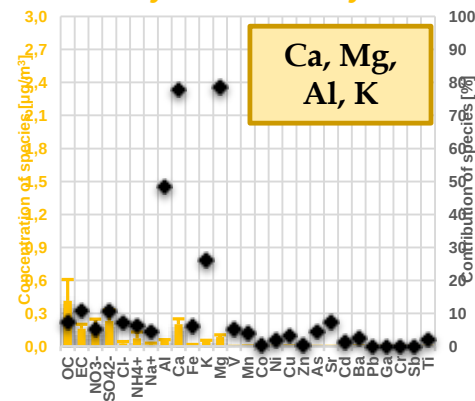
Komunikacja (spaliny)



Ścieranie nawierzchni przez opony



Pył mineralny



Źródło EAC 2017, Juda-Rezler et al.

Pomiary: minimalne wymagania

- **Stężenia** zanieczyszczeń powietrza **reprezentatywne** dla analizowanego obszaru
- **Skład chemiczny** pyłu:
 - **Wtórne jony nieorganiczne**
 - **EC, OC**
 - **Pierwiastki śladowe: min. 15-20**
- **Liczba próbek: min. 50**
- **Niepewności pomiarowe** → PMF, CMB
- **Profile wszystkich źródeł** emisji na analizowanym obszarze → CMB



Pomiary in situ - dostępne rozwiązania aparaturowe



Total Carbon Analyzer Model TCA-08



Model-4 Semi-Continuous
OC-EC Field Analyzer



Aethalometer® Model AE33



PX-375 Continuous
Particulate Monitor
with X-ray
Fluorescence

OPSIS SM200 Beta-
attenuation Particulate
Monitor / Gravimetric
Sampler



Black Carbon Monitors
(Models BC-1050
and BC-1054)

Aerosol
Chemical
Speciation
Monitor



Problemy z identyfikacją źródeł w warunkach

realnych

1. Brak odpowiednich pomiarów (frakcje, specjacja PM) w ramach PMŚ
2. **Jony nieorganiczne** – mierzone rutynowo tylko na **7 stacjach tłowych**
3. **Pierwiastki śladowe**
 - Pomiary rutynowe – **4 metale** (As, Cd, Ni, Pb), dane tygodniowe
 - **Kampanie pomiarowe:**
 - Kraków JRC Ispra kampania pomiarowa 2004 – wyniki wykorzystano w (The Krakow receptor modelling inter-comparison exercise ISPRA -2008)
 - Diabla Góra, Wrocław, Dąbrowa Górnicza (GIOŚ, 2008)
 - Diabla Góra, Gdańsk, Katowice (GIOŚ, 2011)
 - Zabrze, Racibórz (IPIŚ PAN + PŚI)
 - Wrocław (PWwr)
 - Warszawa (IPIŚ PAN/SGGW) → PM1
 - Warszawa (PW) → **PM2.5, 15 miesięcy**



Możliwości wykorzystania analizy receptorowej do weryfikacji ustaleń w zakresie udziału wybranych typów źródeł w stężenia PM na terenie Krakowa

- W Polsce posiadamy niezbędne zaplecze pomiarowe i analityczne do wdrożenia modelowania receptorowego
- Posiadamy doświadczenie w pomiarach i bilansowaniu (badania prowadzone od 2001), w ramach grantów i projektów badawczych,
- Jest gotowa koncepcja badań przygotowana w ramach LIFE+ dla woj. śląskiego, do wykorzystania w warunkach małopolski.
- Zmiany składu chemicznego pyłu są dobrym wskaźnikiem zmian struktury emisji, sam pomiar stężeń jest niewystarczający.
- W Krakowie były już wykonywane analizy SA przez zespoły zagraniczne i może to być baza do weryfikacji ustaleń dotyczących udziału źródeł przemysłowych w odniesieniu do stanu z 2004



Wnioski

- Identyfikacja udziału emisji ze źródeł przemysłowych, z uwagi na występowanie wysokich emitatorów i źródeł obszarowych jest w warunkach dużych aglomeracji zagadnienie bardzo złożonym i wymaga stosowania odpowiednich narzędzi analitycznych i informatycznych.
- Dotychczasowe badania w obszarach miejskich i tłowych, wykazują na znaczący udział w imisji, pierwotnej emisji ze spalania paliw kopalnych oraz wtórnych produktów przemian prekursorów gazowych (PM).
- Inwentaryzacje i modelowanie w ramach POP-y oraz istniejący monitoring nie dają jednoznacznej odpowiedzi na pytanie o udział poszczególnych typów źródeł w imisji.
- Błędy w diagnozie mogą skutkować fiaskiem w przyjętej strategii ochrony powietrza w regionie.
- W obszarach o złożonej strukturze emisji, potrzebne są badania składu chemicznego pyłu pod kątem makro i mikroskładników w celu śledzenia zmian profilu emisji i prawidłowej diagnozy.
- Nie ma uzasadnienia rozbudowa sieci pomiarowych, bardziej zasadne jest rozbudowanie programu pomiarowego istniejących stacji o substancje specyficzne i śledzenie pionowego profilu warstwy aerozolowej





Dziękuję za uwagę