Jest gorzej, niż można by sądzić – o smogu w Krakowie

Marek Michalik
Instytut Nauk Geologicznych, Uniwersytet Jagielloński

Wanda Wilczyńska-Michalik
Instytut Geografii, Uniwersytet Pedagogiczny

Charakterystyka zanieczyszczenia powietrza w Krakowie

- Sezonowa zmienność koncentracji zanieczyszczeń powietrza (okres zimny – okres ciepły);
- Zanieczyszczenia stanowiące szczególne zagrożenie to: PM10; PM2,5; tlenki azotu, benzo(a)piren;
- Stosunkowo niska koncentracja dwutlenku siarki (SO_2);
- Silne uzależnienie występowania wysokich koncentracji od warunków meteorologicznych (warunki inwersyjne);
- Spadki koncentracji zanieczyszczeń w okresach silnych wiatrów;
- Analiza pojedynczych cząstek wskazuje na ich znaczne zróżnicowanie oraz zróżnicowanie źródeł;

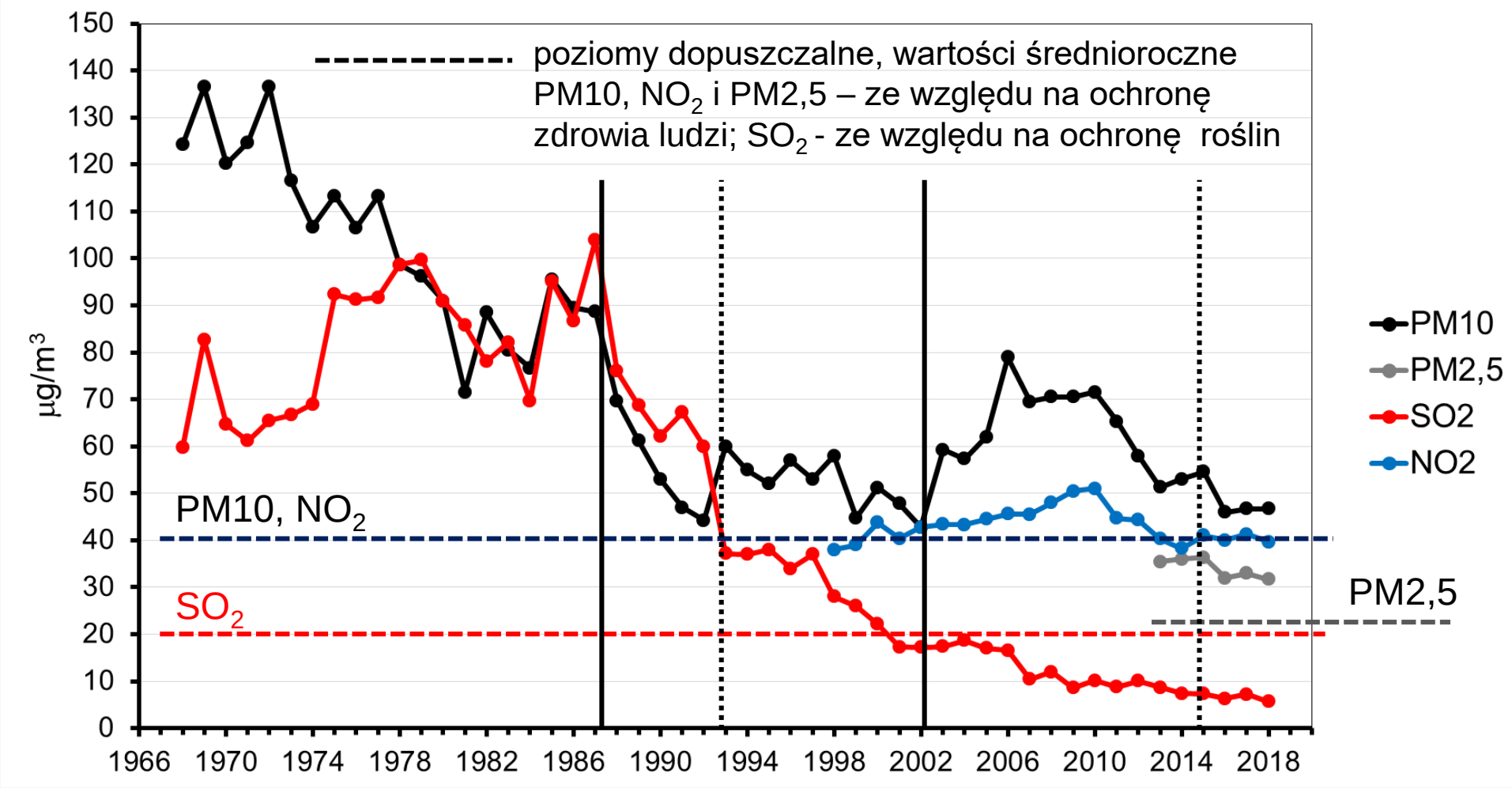
Charakterystyka zanieczyszczenia powietrza w Krakowie (c.d):

Charakterystyczna jest wysoka koncentracja drobnych (PM2,5; PM1) i ultradrobnych cząstek (PM0,1);

PM1 to przede wszystkim cząstki węgliste (sadze), które stanowią szczególne zagrożenie dla zdrowia;

Nanocząstki występują powszechnie (są to głównie sadze).

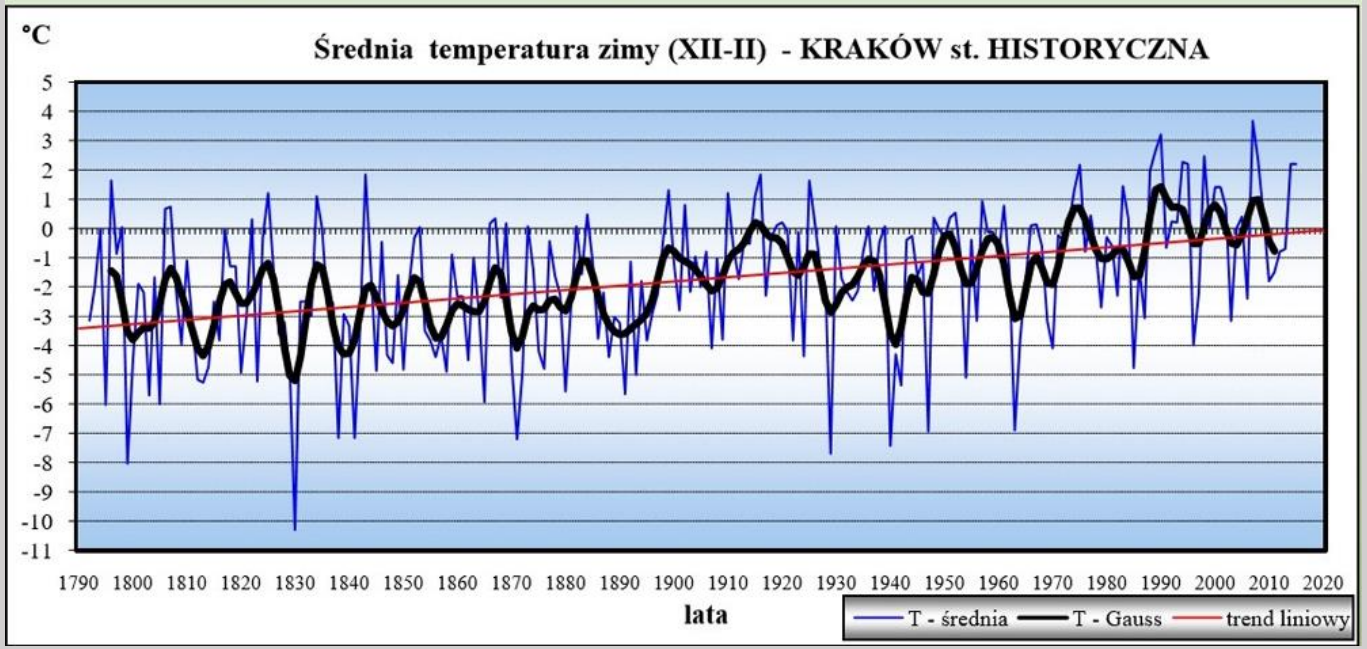
Zamiany koncentracji PM10, SO_2 i NO_2 w Krakowie w okresie 1968-2018 r.



Uśrednione dane ze stacji monitoringu działających w danym okresie

Możliwe czynniki zmiany koncentracji PM10 i PM2,5
w okresie ostatnich kilku lat:

- likwidacja palenisk domowych w Krakowie,
- zmiana liczby innych źródeł emisji,
- zmiany temperatury średniej rocznej a zwłaszcza zmiany w okresie zimnym,
- zmiana częstości występowania dni z wiatrem o prędkości powyżej 2 m/s,
- rola napływu zanieczyszczeń



Średnia temperatura zimy (XII-II);
Kraków, stacja historyczna

(z: Z. Ustrnul 2015)

- Brak możliwości przeprowadzenia szczegółowych analiz składu i wielkości bardzo drobnych cząstek aerozoli w latach 70. i 80. XX wieku uniemożliwia porównanie z aktualnymi wynikami badań
- Często przyjmuje się, że systematycznie wzrasta udział drobnych cząstek

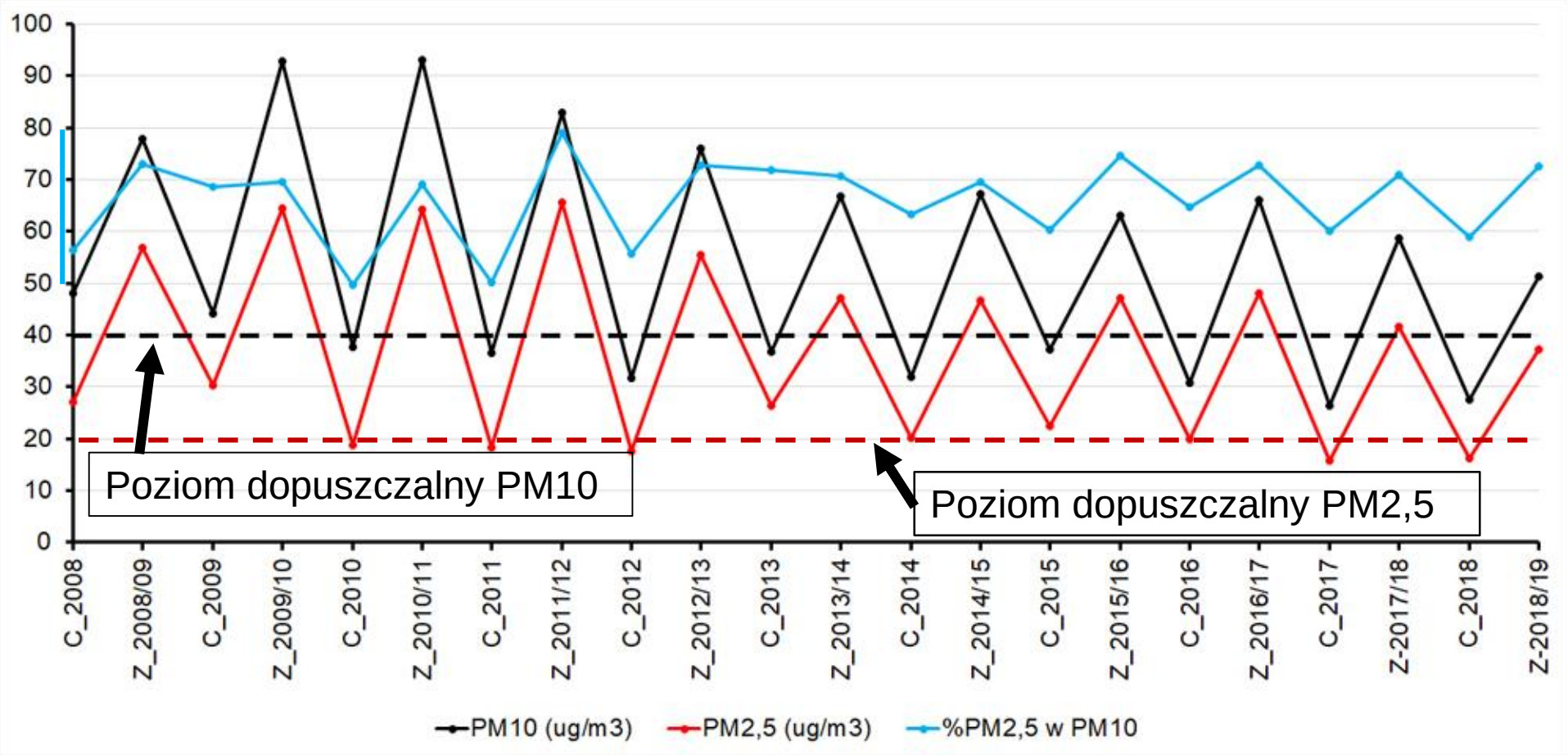
Np.: Modelowanie wykonane dla obszaru South-East Queenland (Australia) wskazuje, że do roku 2026 nastąpi 100-krotny wzrost liczby cząstek w powietrzu przy 31-36% spadku masy cząstek (D. Koegh i in., 2014)

Wzrost udziału drobnych cząstek w PM jest spowodowany:

- wzrostem udziału PM z emisji z silników samochodowych,
- zmianami technologii przemysłowych (np. spalanie lub współspalanie biomasy w zakładach energetycznych, nanotechnologie),
- ograniczeniem emisji gruboziarnistego materiału z zakładów przemysłowych (systemy odpylania).

W efekcie koncentracja PM wyrażona w jednostkach masy (µg) na m^3 może spadać nawet poniżej wartości dopuszczalnej, ale liczba cząstek w jednostce objętości może wzrastać stwarzając zagrożenie dla zdrowia!

Koncentracja PM10, PM2,5 oraz udział PM2,5 w PM10 (w %) w okresach zimnych i ciepłych w latach od 2008 do 2019 (na podstawie danych WIOŚ)



Okres ciepły (C) - od 1 kwietnia do 31 października
Okres zimny (Z) - od 1 listopada do 31 marca

Koncentracja cząstek stałych w powietrzu może być wyrażona jako:

$\mu g/m^3$ - masa cząstek w objętości powietrza

n/m^3 - liczba cząstek w objętości powietrza

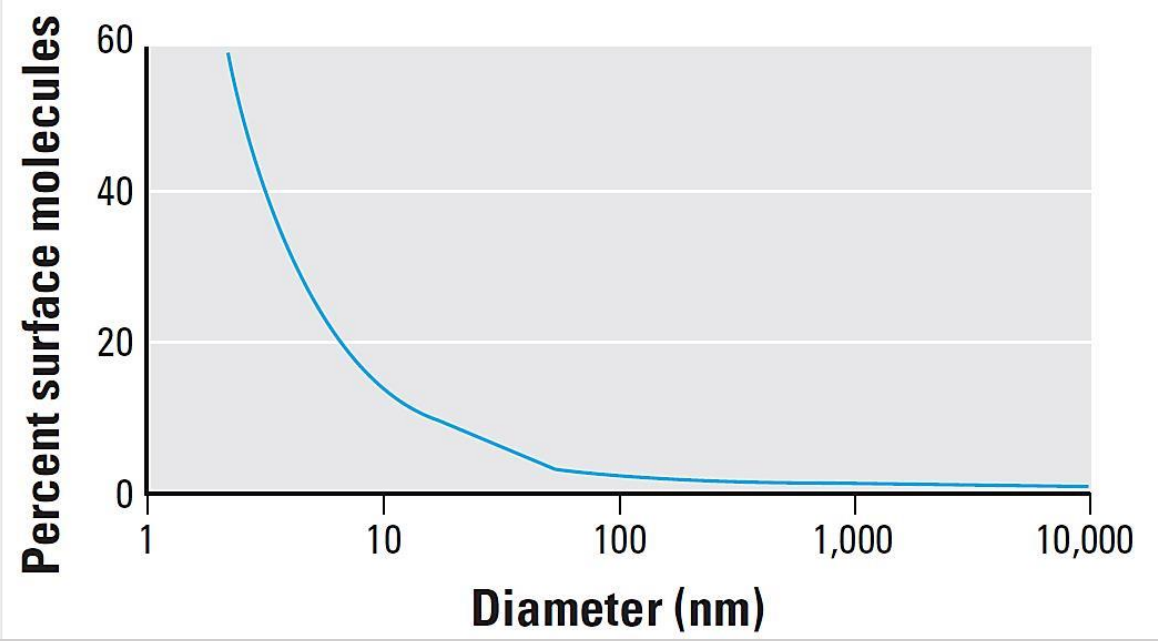
Liczba cząstek kwarcu i sadzy o różnych rozmiarach wdychanych z pojedynczym oddechem (0,5 l) przy koncentracji 50 $\mu g/m^3$

Średnica cząstki (μm)	Kwarc (2,66 g/cm^3)	Sadza (1,3 g/cm^3)
10	18	37
1	18 000	37 000
0,1	18 000 000	37 000 000

W Krakowie pomiary liczby cząstek nie są prowadzone systematycznie. Wyniki wyrywkowych badań są bardzo interesujące (np. M. Bogacki i in. 2010)

Istotnym parametrem jest powierzchnia cząstek

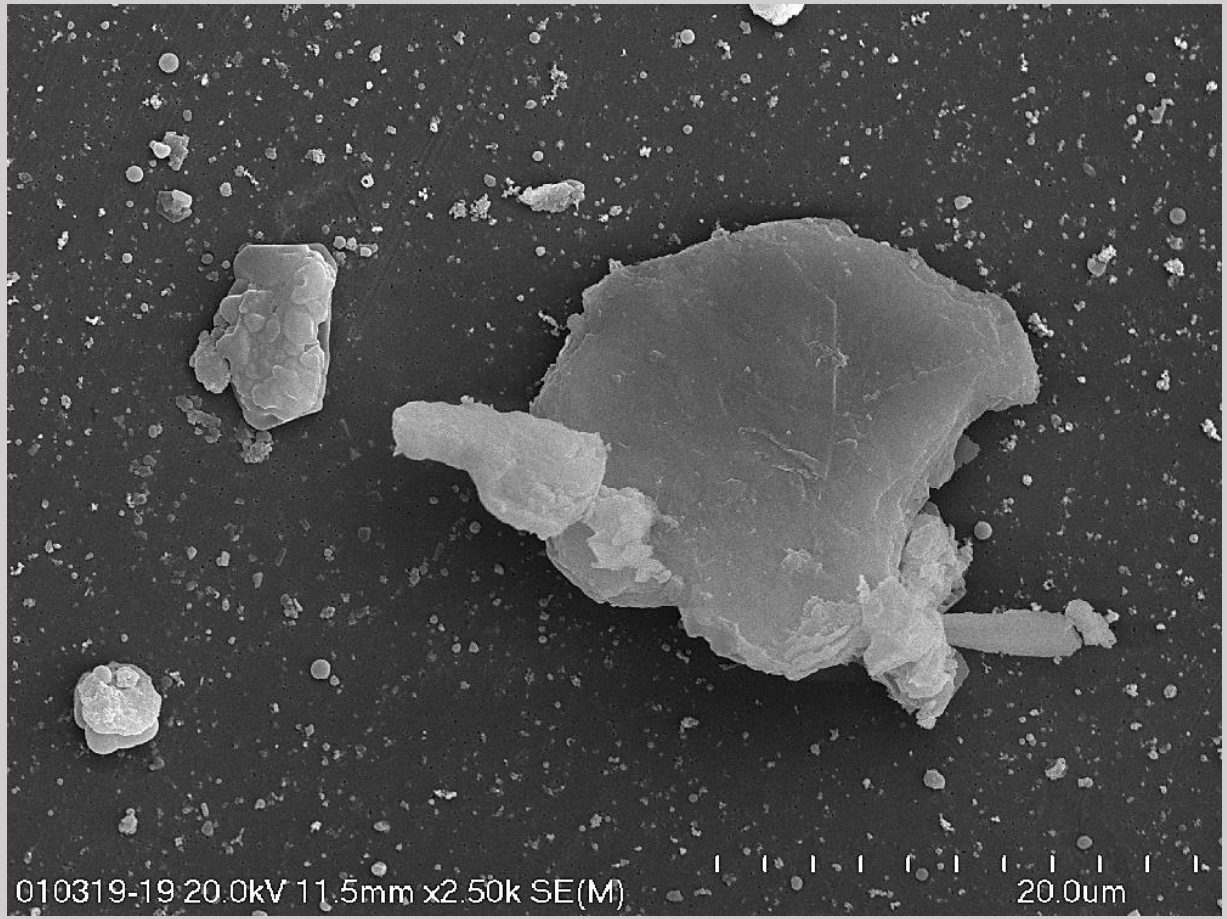
Średnica cząstki (μm)	Powierzchnia kuli o średnicy 10 μm lub równoważnej objętości kul o średnicy 1 i 0,1 μm (μm^2)
10 μm	314
1 μm	3142
0,1 μm	31516



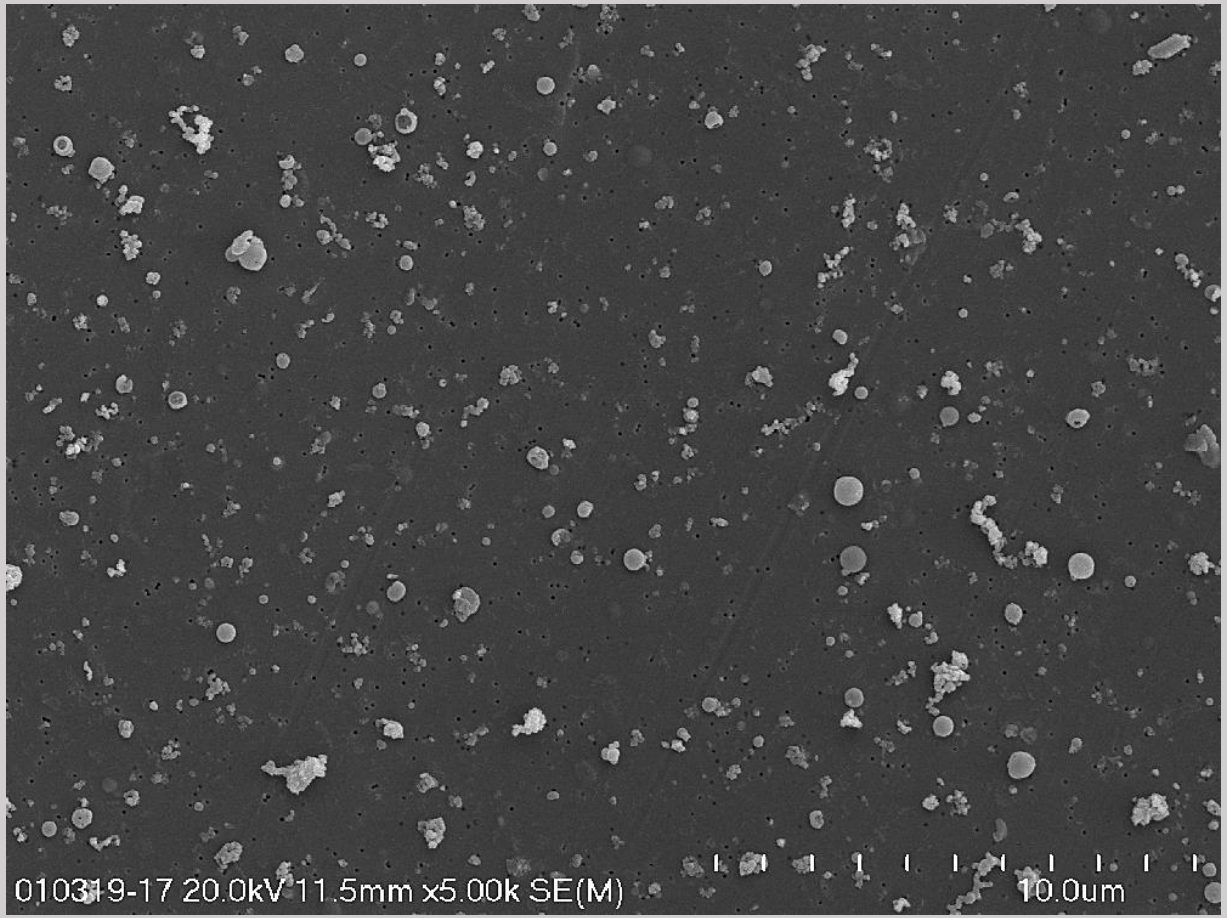
Stosunek liczby atomów lub molekuł na powierzchni do całkowitej liczby atomów lub molekuł wzrasta ekspotencjalnie ze spadkiem wielkości cząstek

(z: Oberdörster i in. 2005)

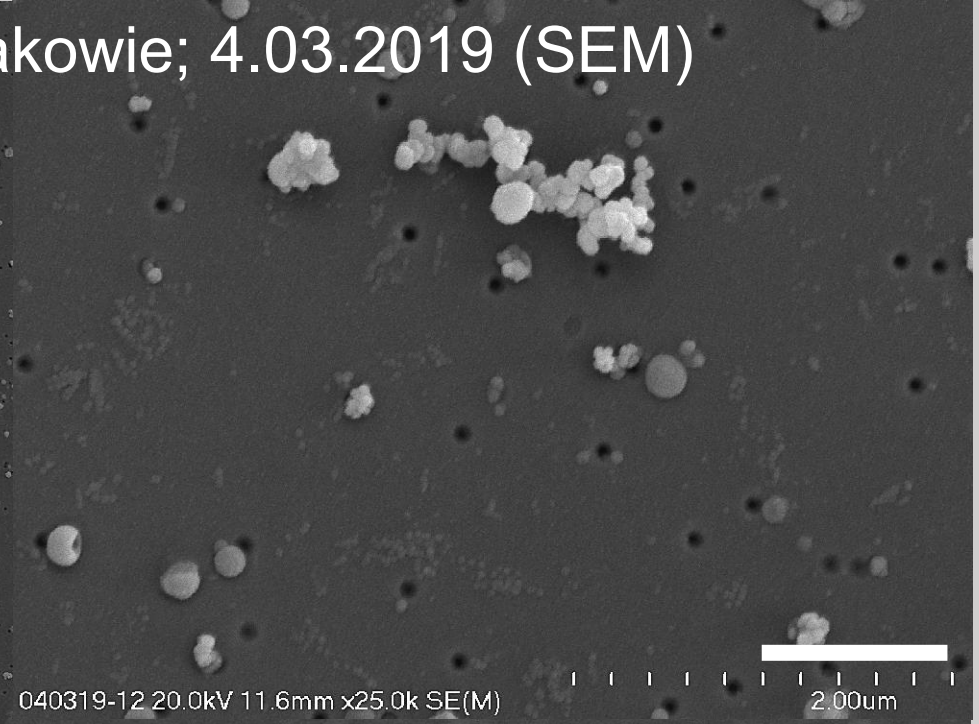
Cząstki aerozoli
w Krakowie;
1.03.2019 (SEM)

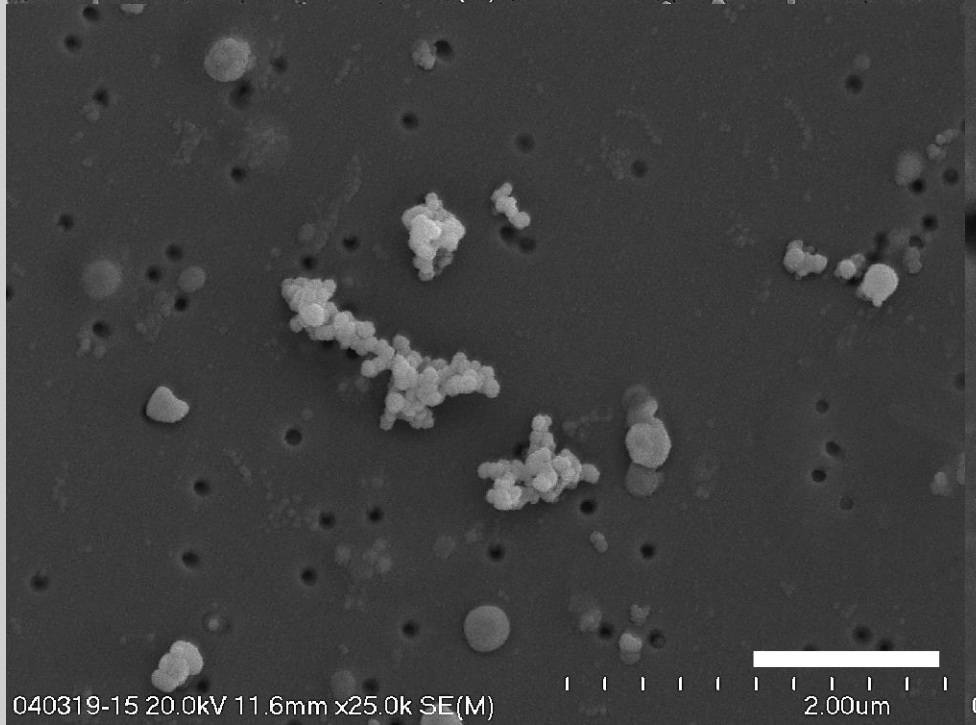


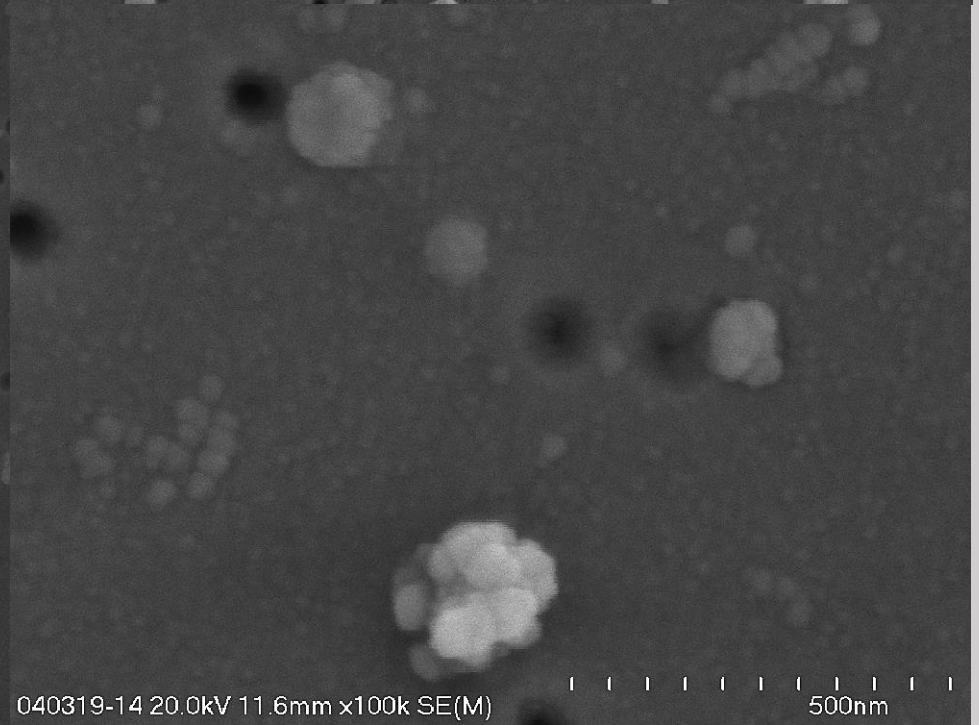
Pojedyncze duże
cząstki



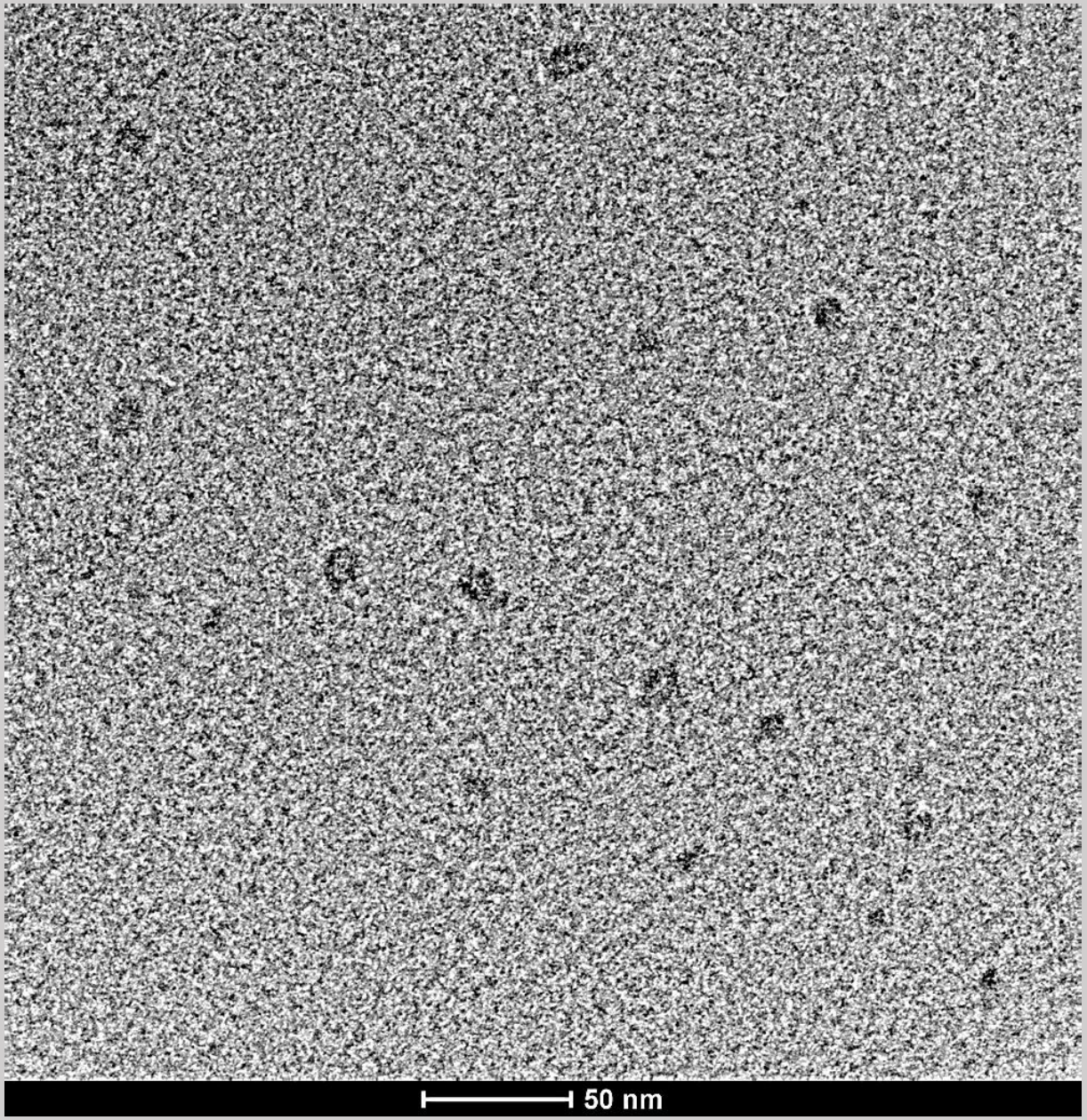
Wielkość cząstek aerozoli w Krakowie; 4.03.2019 (SEM)







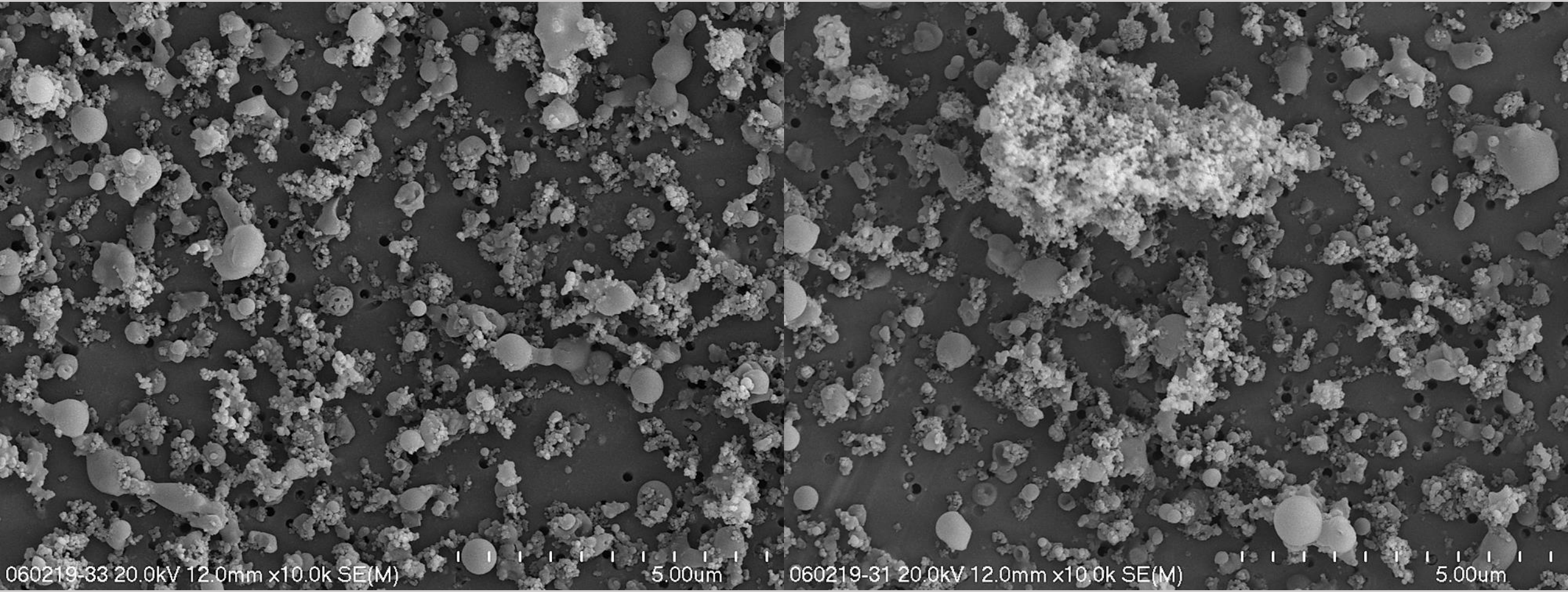
Wielkość cząstek aerozoli w Krakowie; 13.03.2019 (SEM)



Cząstki aerozoli o rozmiarach rzędu 10-15 nm
(TEM, obraz w jasnym polu)

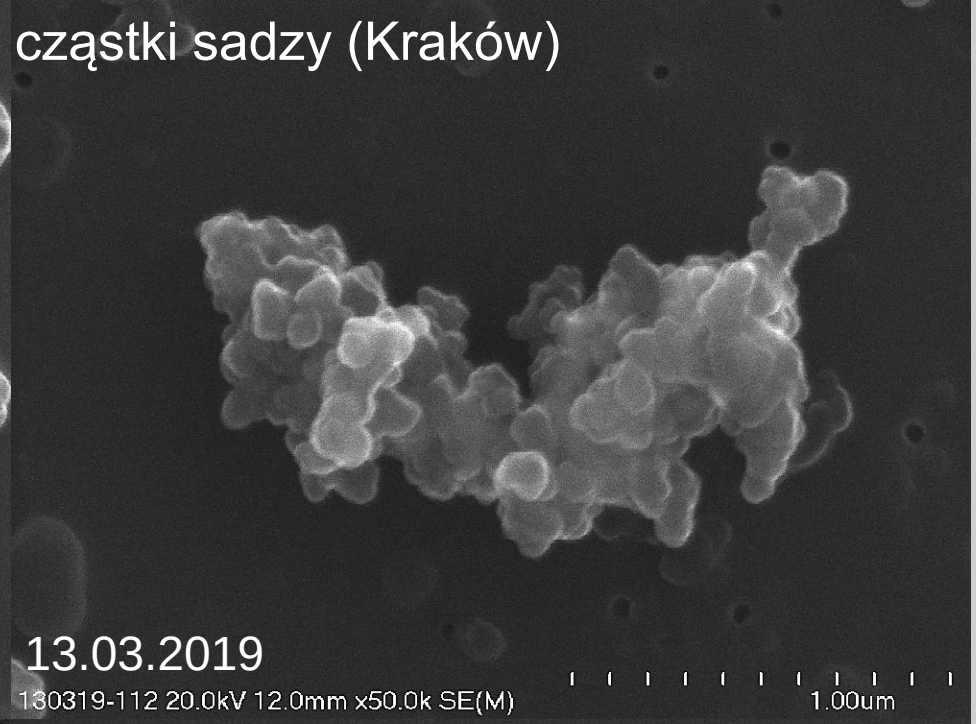
- Duży udział PM1 i PM0,1 w aerozolach w Krakowie wskazuje na ich potencjalnie wysoką szkodliwość
- Rozkłady wielkości cząstek i ich zmienność są nieznane

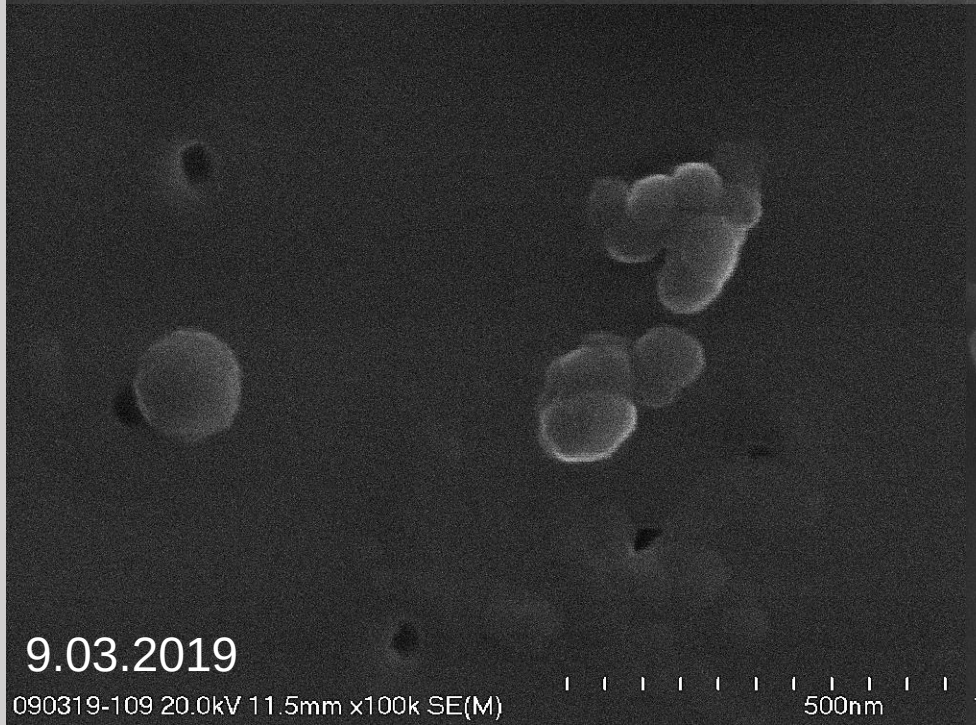
Sadze i inne produkty spalania paliw w aerozolach w Krakowie

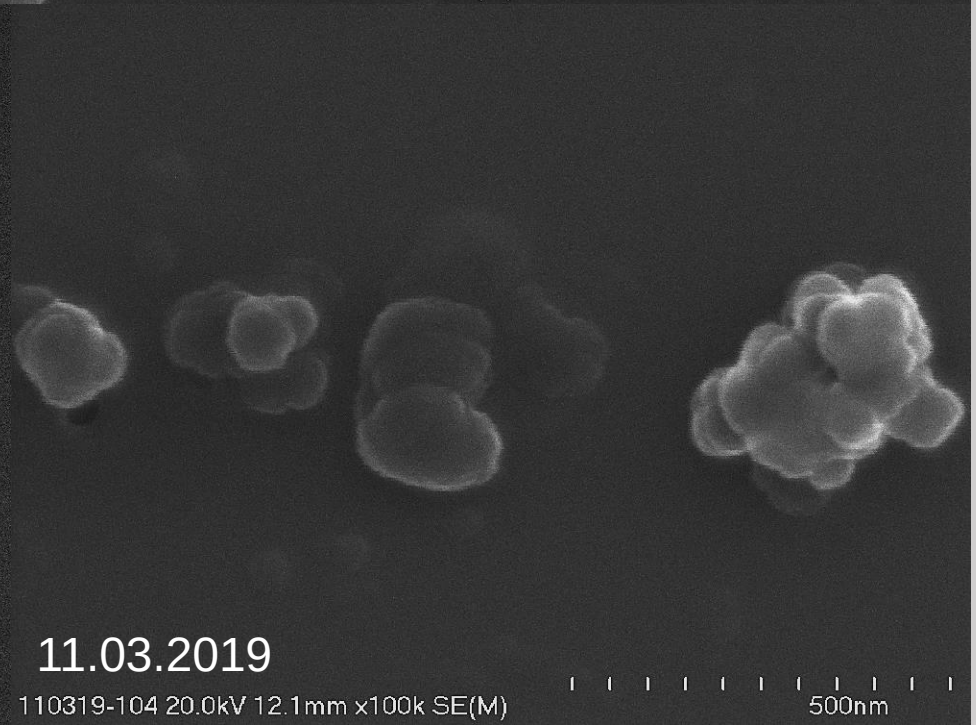


Pobór próbki – 240 minut; noc 6.02.2019/7.02.2019; ok. 15 l/min.

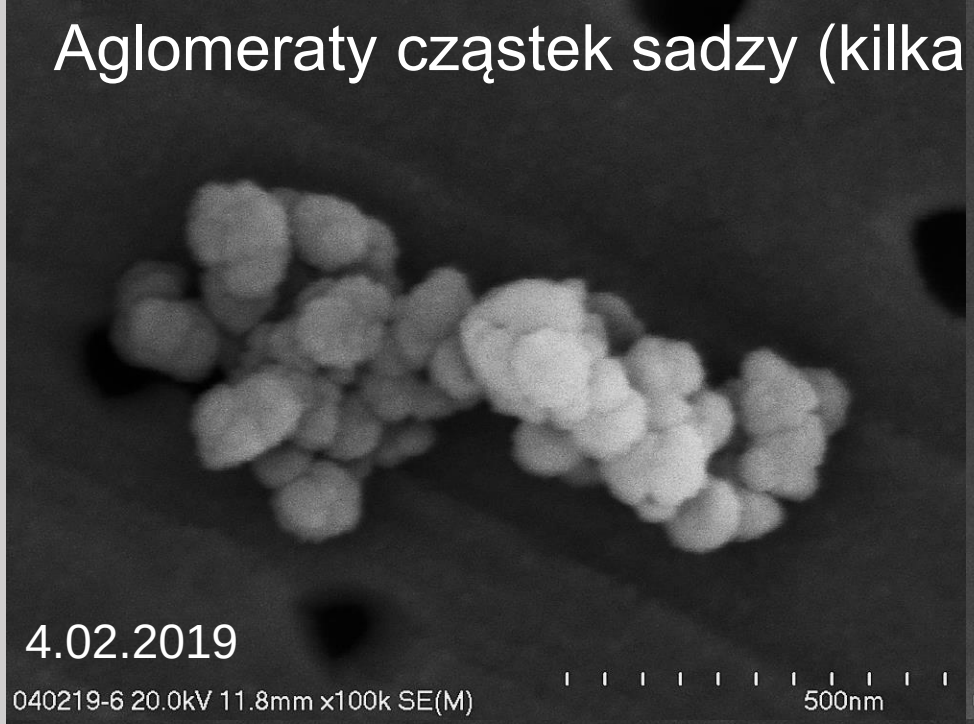
Aglomeraty cząstek sadzy i pojedyncze cząstki sadzy (Kraków)

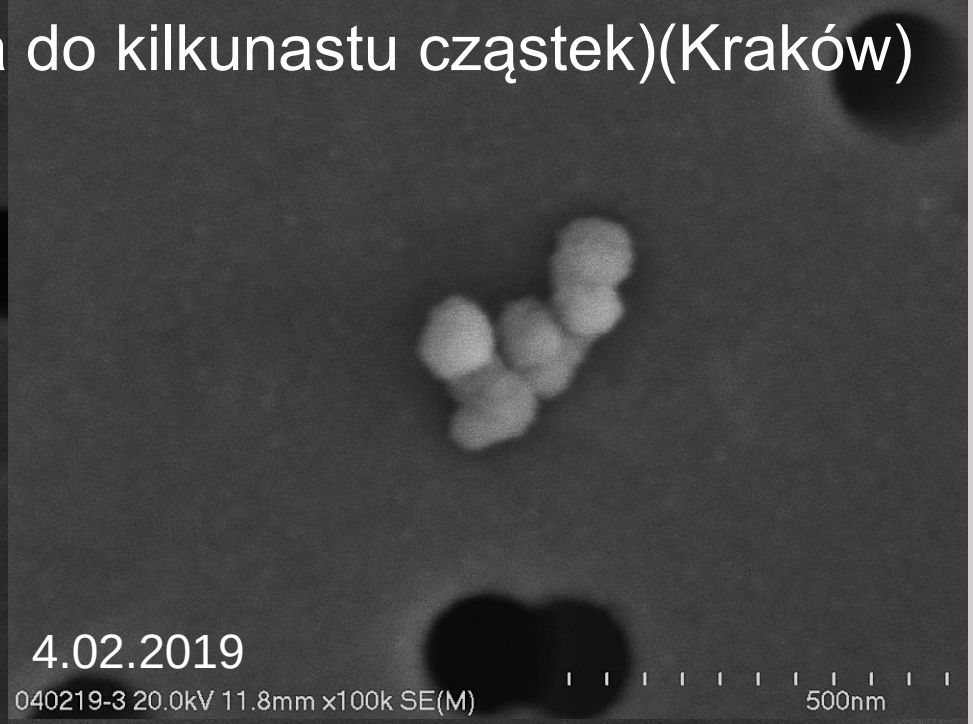


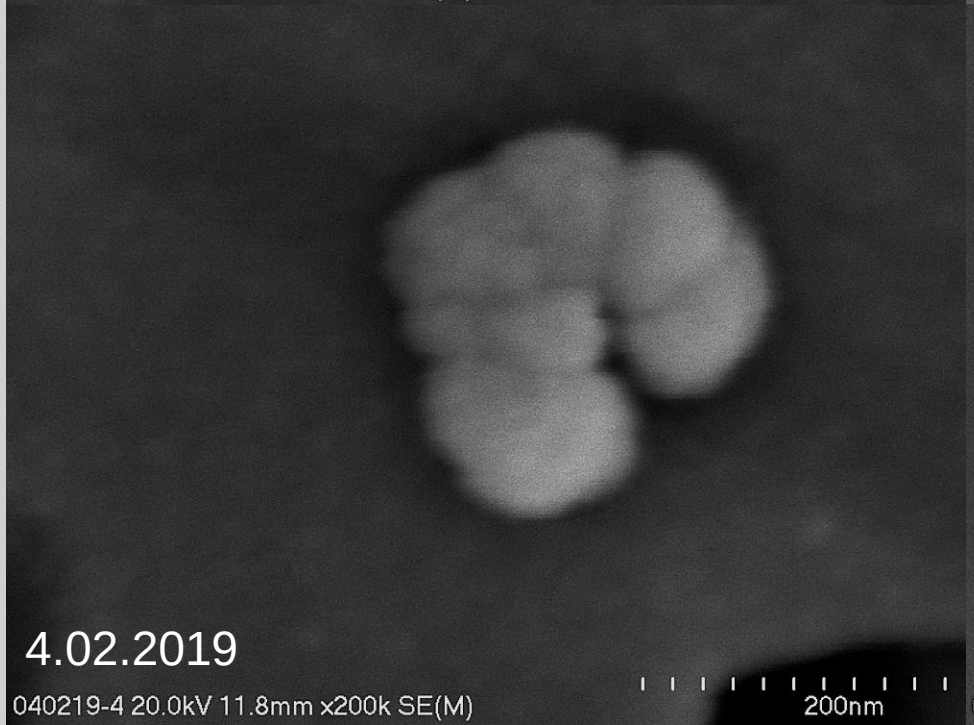


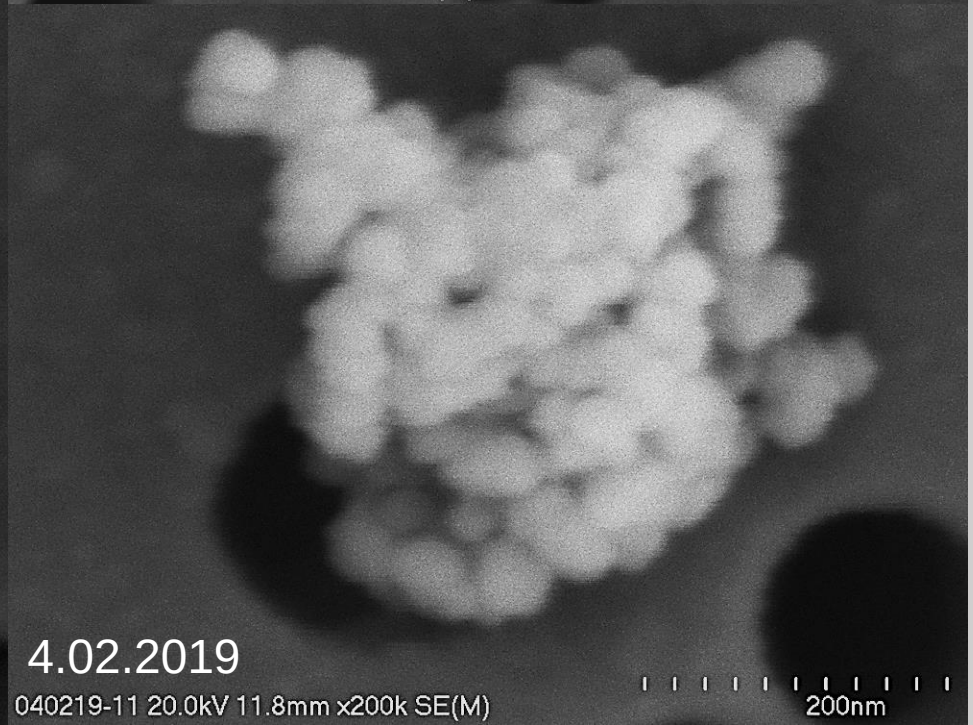


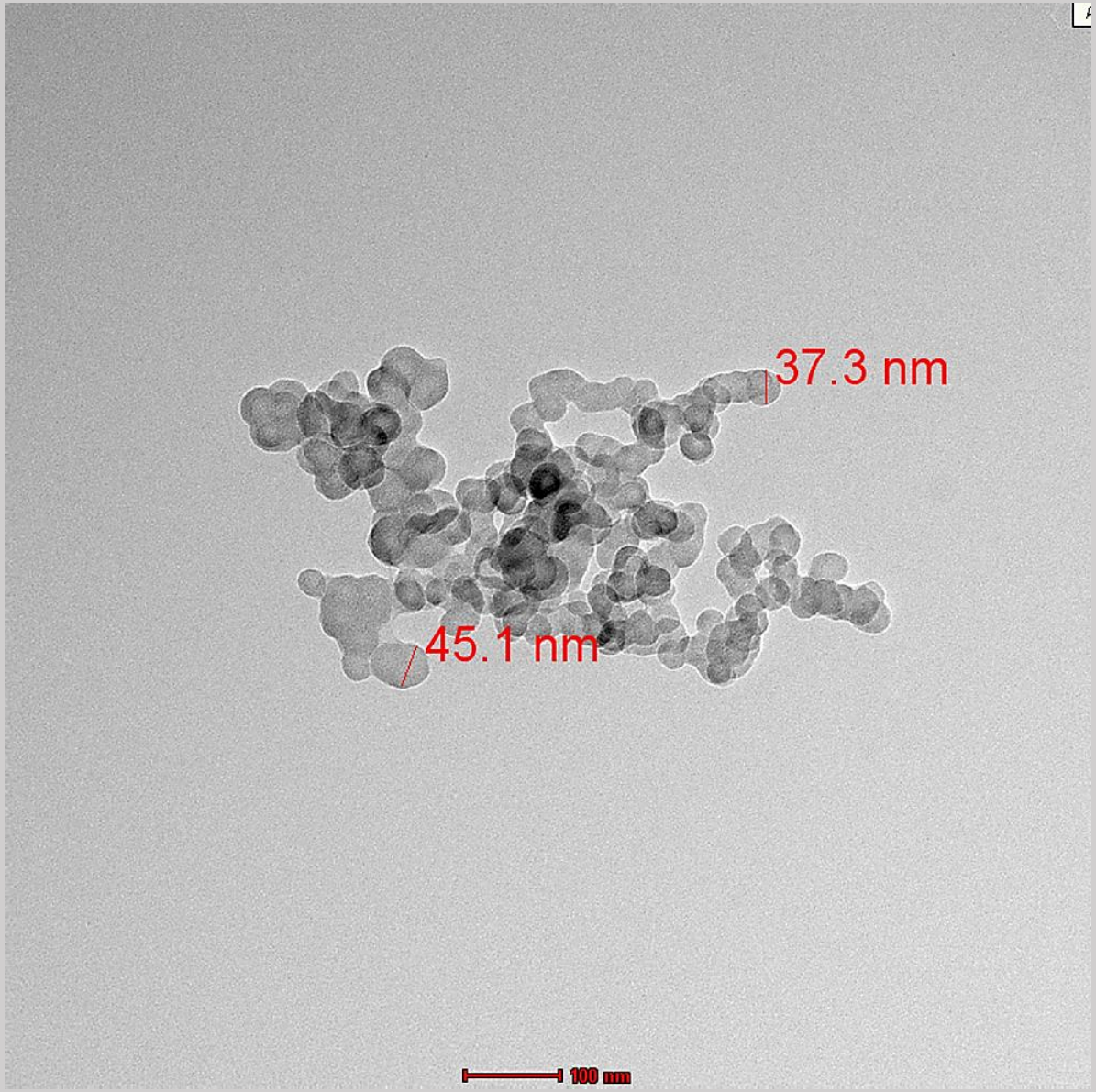
Aglomeraty cząstek sadzy (kilka do kilkunastu cząstek)(Kraków)

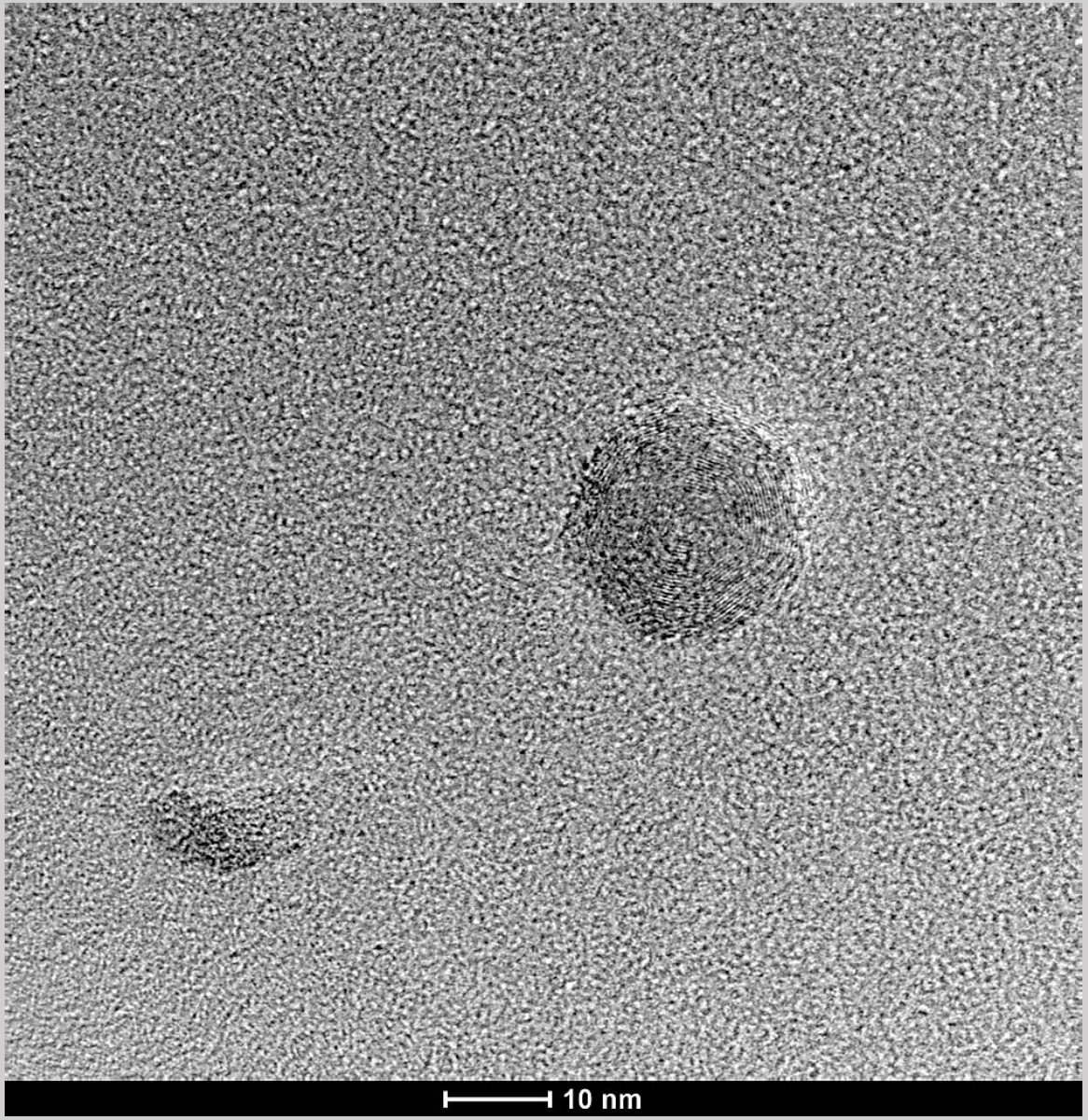




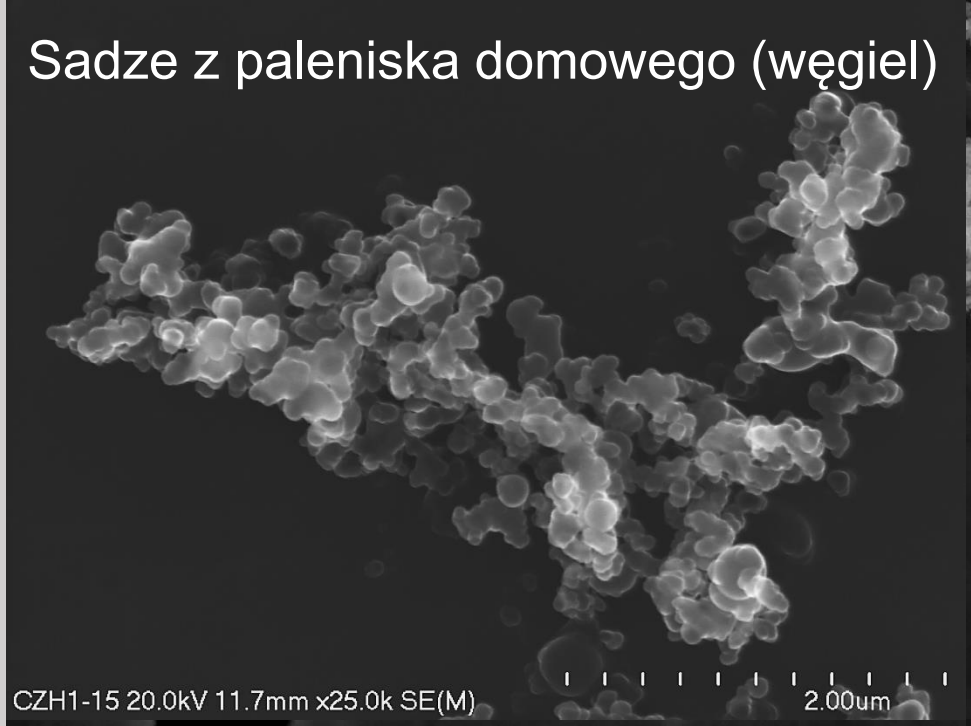


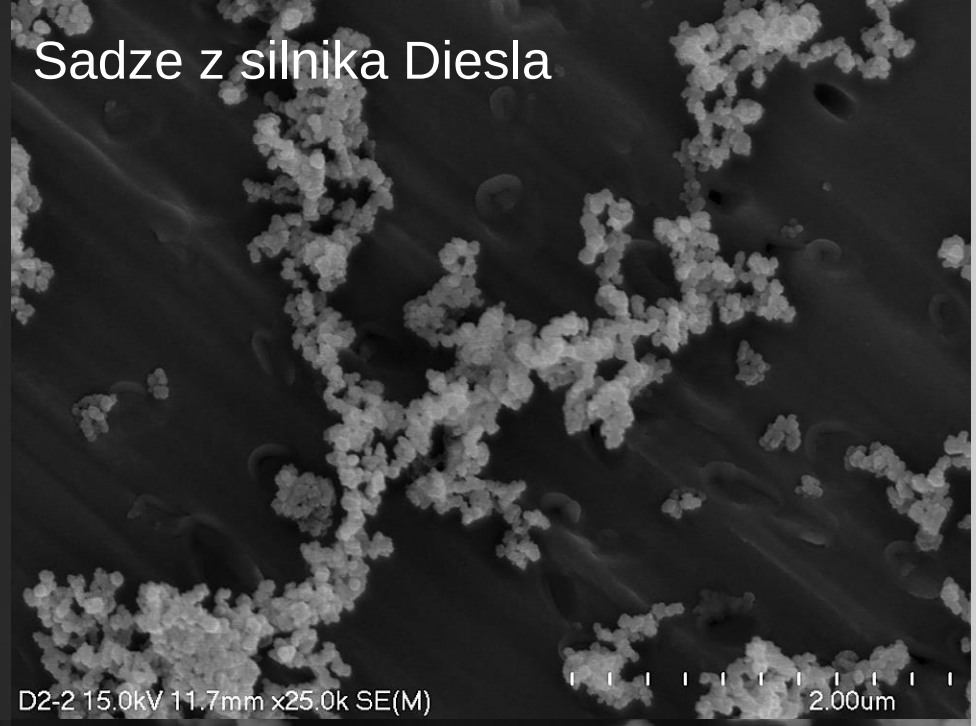




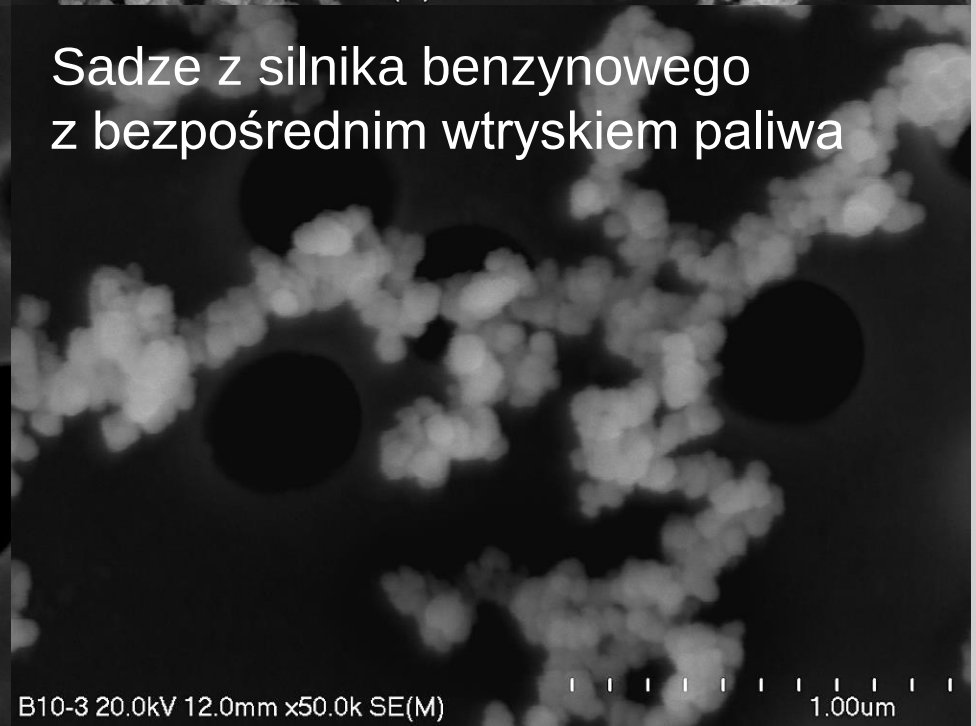


Sadze w aerozolach w Krakowie, 26.09.2019 (TEM; obraz w jasnym polu (po lewej); obraz HRTEM (po prawej)


Sadze z paleniska domowego (węgiel)
CZH1-15 20.0kV 11.7mm x25.0k SE(M)
2.00um


Sadze z silnika Diesla
D2-2 15.0kV 11.7mm x25.0k SE(M)
2.00um

Sadze z silnika benzynowego konwencjonalnego
B1-3 15.0kV 12.3mm x100k SE(M)
500nm


Sadze z silnika benzynowego z bezpośrednim wtryskiem paliwa
B10-3 20.0kV 12.0mm x50.0k SE(M)
1.00um

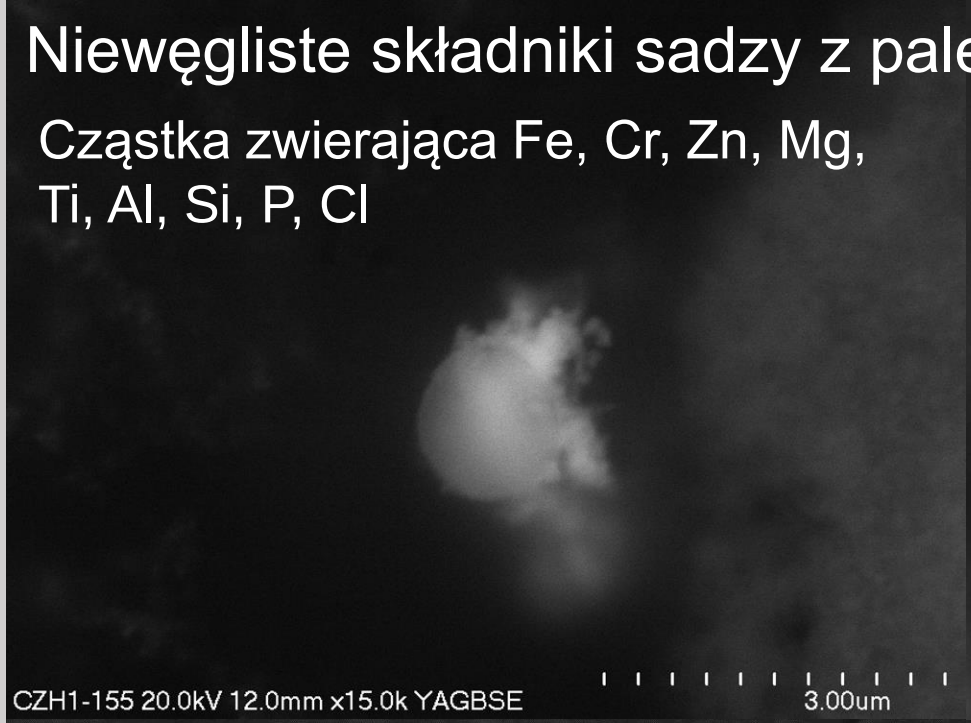
Oprócz składników organicznych sadze zawierają też inne składniki

Pierwiastek	Średnia (19 próbek) (ppm)	Najwyższa koncentracja (ppm)
As	106	509
Cr	298	2308
Ni	108	1240
Pb	1641	20434
Sb	37	342
Se	29	100
Zn	1963	7392

Najwyższe dotychczas pomierzone koncentracje składników rozpuszczalnych w wodzie destylowanej:
As – 2160 μg/L; Cd - 34 μg/L; Cr – 215 μg/L; Ni – 262 μg/L; Pb – 20 μg/L;
Sb – 45 μg/L; Zn – 6990 μg/L; F – 4,3 mg/L;

Niewęgliste składniki sadzy z palenisk domowych

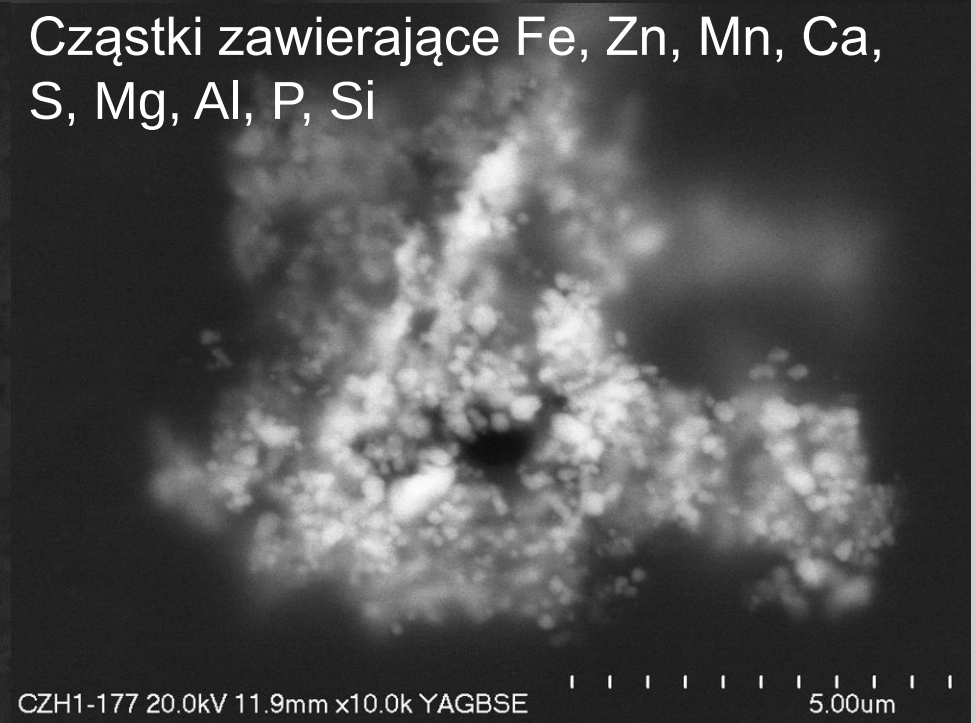
Cząstka zwierająca Fe, Cr, Zn, Mg, Ti, Al, Si, P, Cl



Cząstki zawierające Pb, Ba, S, Si, Ca

Cząstka zawierająca Zn, Ca, Si, Mg, P, S, Cl

Cząstki zawierające Fe, Zn, Mn, Ca, S, Mg, Al, P, Si



Niewęgliste składniki sadzy z silnika Diesla

Analiza ilościowa udziału cząstek różnego typu (w trzech frakcjach ziarnowych) (wstępne wyniki)

GRUPA	**FRAKCJA ZIARNOWA**		
	<10μm	10 – 2,5μm	<2,5μm
	% (liczba cząstek)		
Glinokrzemiany	21,5	5	1
Kwarc	12,5	3	-
Cząstki bogate w Fe	3	-	-
Siarczany	3,5	8	10
Azotany	5	5	-
Węglany	17	7	1
Cząstki węgliste „sadza”	4,5	56	87
Cząstki mieszane	33	16	1

- Sadze dominują wśród małych cząstek
- Szkodliwe oddziaływanie sadzy jest powszechnie znane (szczególnie liczne publikacje dotyczące cząstek sadzy emitowanych z silników Diesla)
- W obliczeniach dotyczących np. liczby przedwczesnych zgonów przyjmuje się, że sadze (składniki węgliste) są 5x bardziej toksyczne niż składniki nieorganiczne (np. J. Lelieveld i in. 2015)

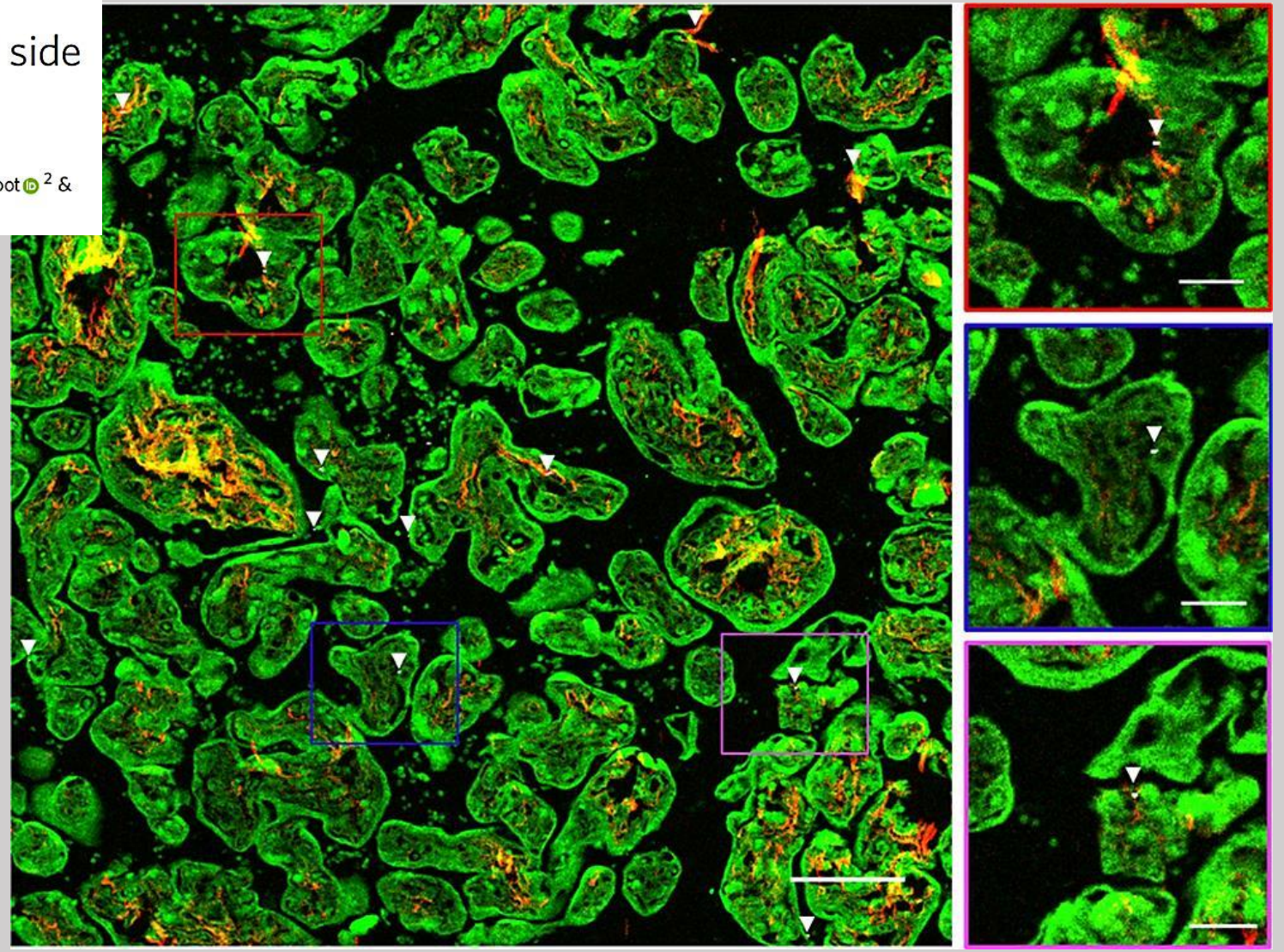
nature COMMUNICATIONS

ARTICLE

https://doi.org/10.1038/s41467-019-11654-3 OPEN

Ambient black carbon particles reach the fetal side of human placenta

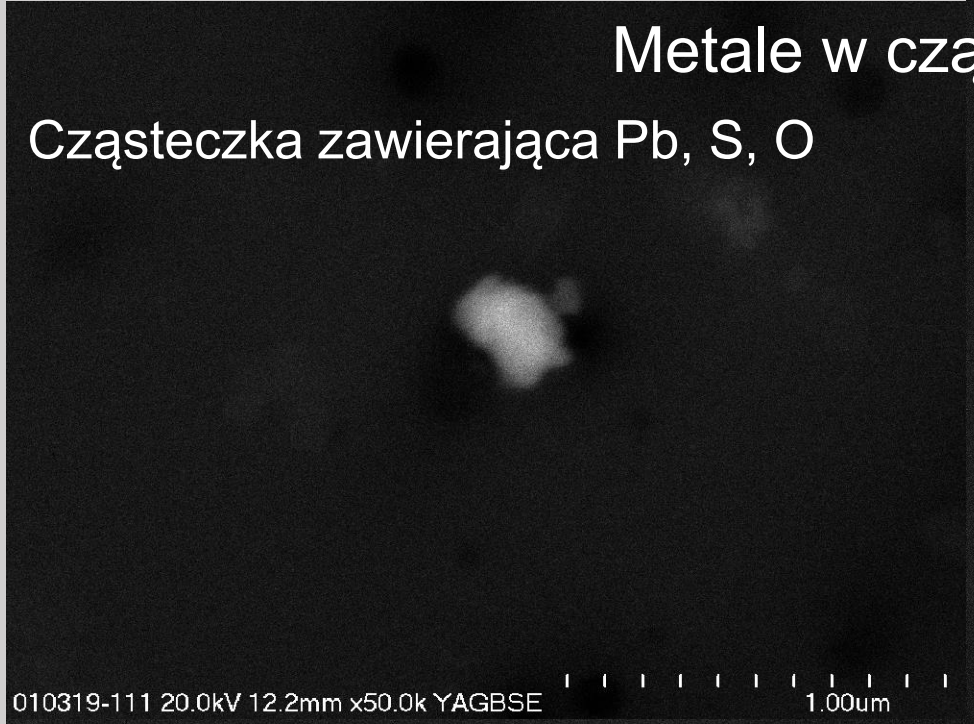
Hannelore Bové[1,2,3,6], Eva Bongaerts[1,6], Eli Slenders[2], Esmée M. Bijnens[1], Nelly D. Saenen[1], Wilfried Gyselaers[4], Peter Van Eyken[4], Michelle Plusquin[1], Maarten B.J. Roeffaers[3], Marcel Ameloot[2] & Tim S. Nawrot[1,5]



Sadze (*black carbon*) w tkance łożyska (białe punkty wskazane białymi strzałkami) (z: Bové i in. 2019)

Metale w cząstkach aerozoli

Cząsteczka zawierająca Pb, S, O

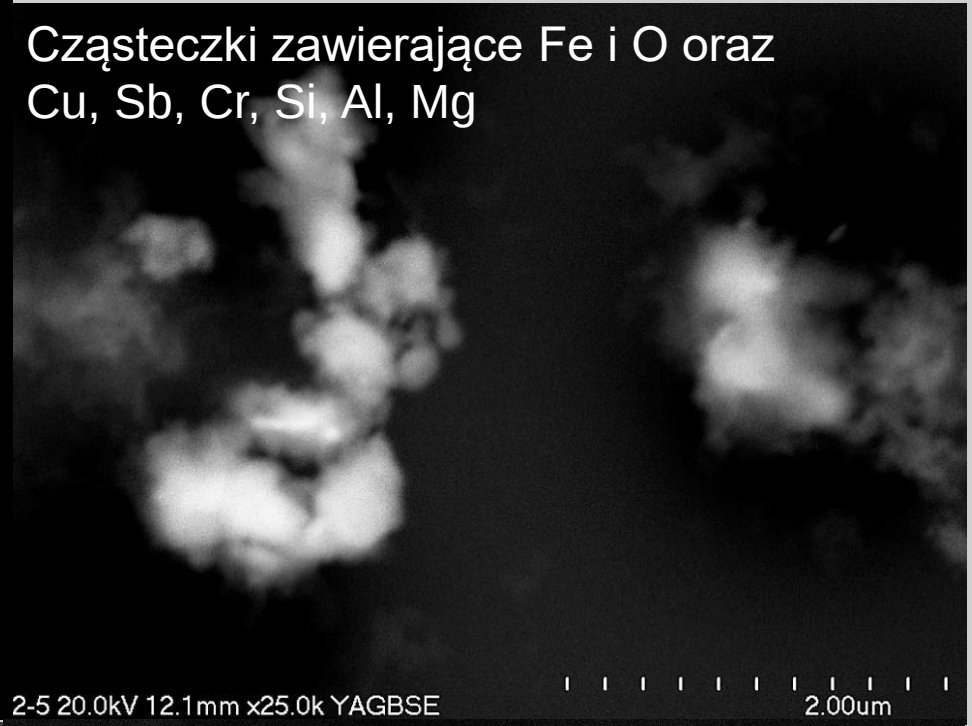


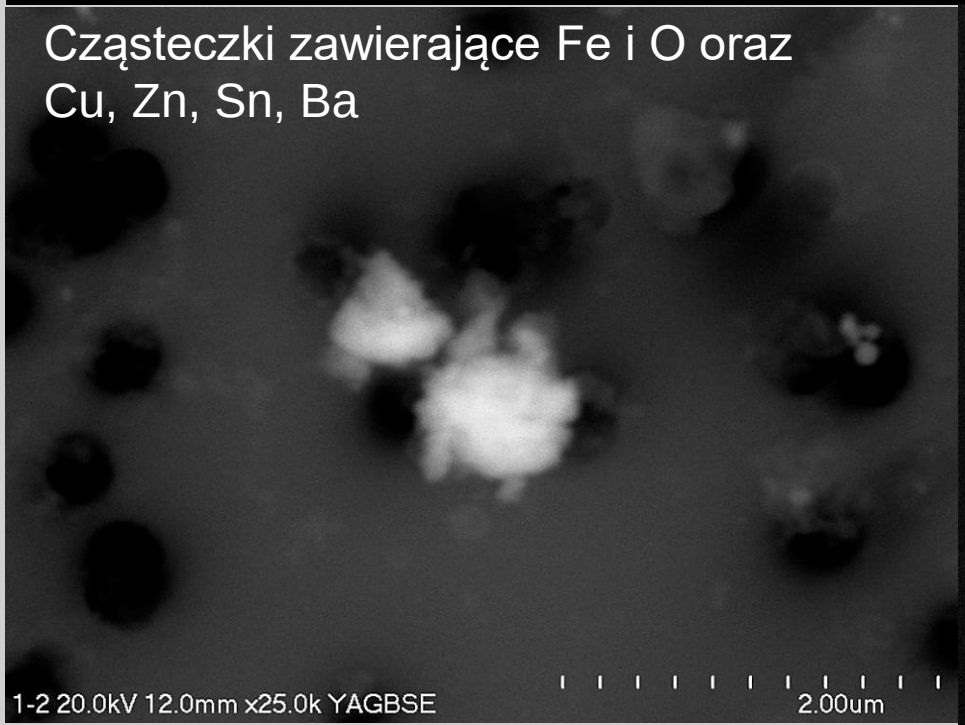
Cząsteczka zawierająca Fe, Cr, Ni, Mn, O

Cząsteczka zawierająca Zr

Cząsteczka zawierająca Au

Cząsteczki zawierające Fe i O oraz
Ba, Sb, Cu, Mn, Cr, Si, Al
3-5 20.0kV 12.1mm x20.0k YAGBSE
2.00um


Cząsteczki zawierające Fe i O oraz
Cu, Sb, Cr, Si, Al, Mg
2-5 20.0kV 12.1mm x25.0k YAGBSE
2.00um


Cząsteczki zawierające Fe i O oraz
Cu, Zn, Sn, Ba
1-2 20.0kV 12.0mm x25.0k YAGBSE
2.00um

Cząsteczka zawierająca Sn i Pb
280219-119 20.0kV 12.1mm x50.0k YAGBSE
1.00um

Cząsteczka zawierająca Fe, Mn, Cr
M-22 20.0kV 11.9mm x10.0k YAGBSE
5.00um

Cząsteczki Fe z podrzędną ilością Zn
M-23 20.0kV 11.9mm x50.0k YAGBSE
1.00um

Cząsteczki Fe z podrzędną ilością Zn
M-24 20.0kV 11.9mm x150k YAGBSE
300nm

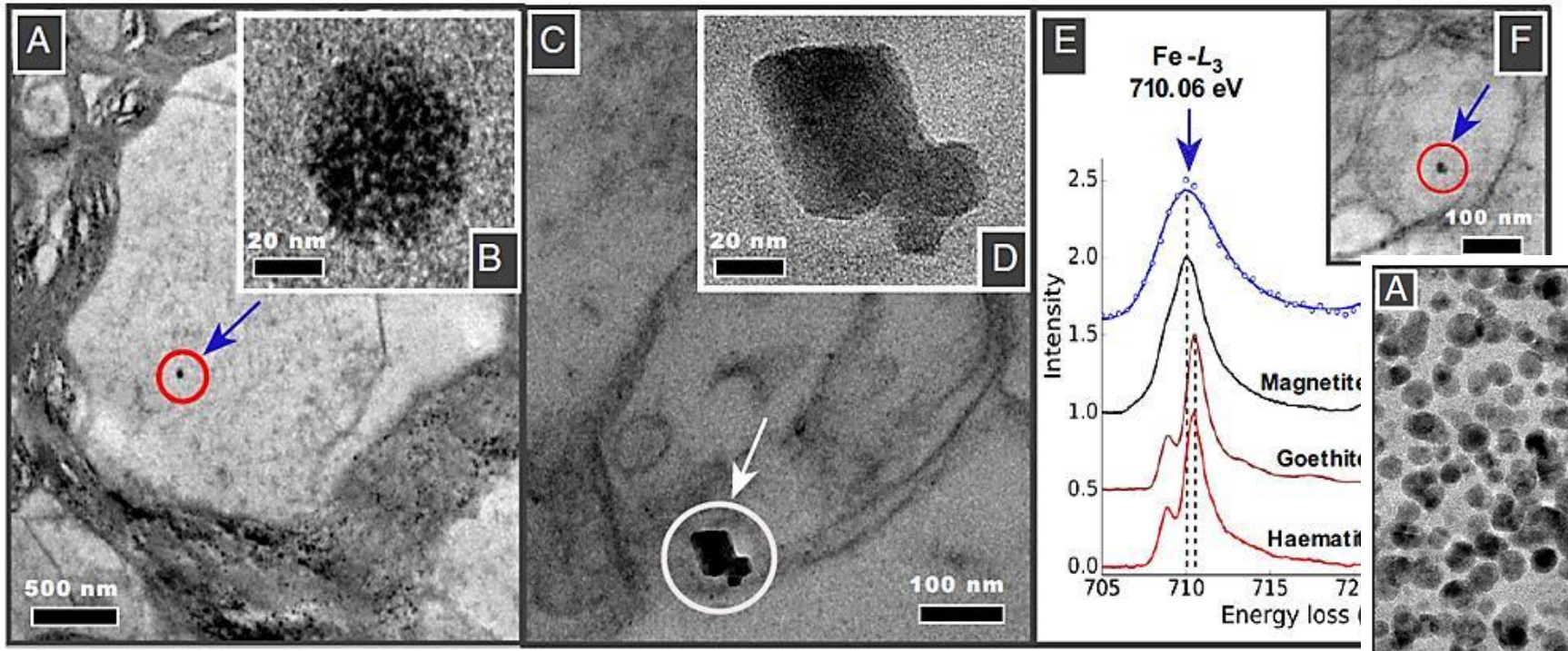
Cząsteczki Fe z podrzędną ilością Zn
M-25 20.0kV 11.9mm x250k YAGBSE
200nm

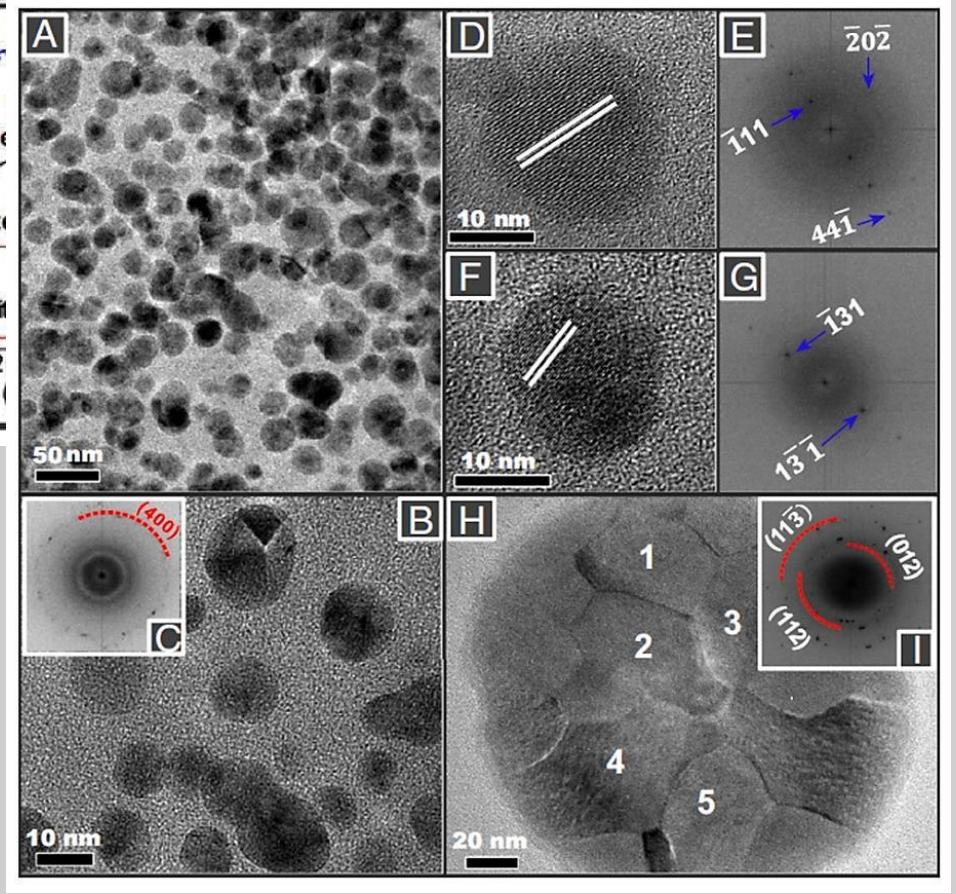
- W cząstkach aerozoli w Krakowie stwierdzono występowanie wielu metali i metaloidów;
- W ramach Państwowego Monitoringu Środowiska WIOŚ wykonuje pomiary mające na celu określenie średnich rocznych stężeń As, Cd, Ni, Pb;
- Forma występowania metali w wielu przypadkach jest trudna do określenia co uniemożliwia ocenę ich biodostępności;
- Wiele cząstek bogatych w metale jest mniejszych niż 1 μm; liczne wśród nich to nanocząstki.

Magnetite pollution nanoparticles in the human brain

Barbara A. Maher[a,1], Imad A. M. Ahmed[b], Vassil Karloukovski[a], Donald A. MacLaren[c], Penelope G. Foulds[d], David Allsop[d], David M. A. Mann[e], Ricardo Torres-Jardón[f], and Lilian Calderon-Garciduenas[g,h]

[a]Centre for Environmental Magnetism and Palaeomagnetism, Lancaster Environment Centre, University of Lancaster, Lancaster LA1 4YQ, United Kingdom; [b]Department of Earth Sciences, University of Oxford, Oxford OX1 3AN, United Kingdom; [c]Scottish Universities Physics Alliance, School of Physics and





Zaokrąglone cząstki magnetytu (A i F) pochodzące z zanieczyszczeń powietrza w mózgu ludzkim; cząstka magnetytu powstająca w mózgu (C) (z: Maher i in. 2016)

Cząstki wyekstrahowane magnetycznie z mózgu ludzkiego (A, D, F, H – Mexico City; B – Manchester); zrosty magnetytu i maghemitu (z: Maher i in. 2016)

Podsumowanie

1. Po okresie szybkich spadków koncentracji zanieczyszczeń powietrza, zmiany następują znacznie wolniej;
2. Pomimo działań na rzecz zmniejszenia liczby źródeł „niskiej emisji” zanieczyszczeń sytuacja nie jest zadowalająca;
3. Charakterystyka cząstek aerozoli wskazuje, że mogą one stanowić istotne zagrożenie dla zdrowia, gdyż:

a. dominują w nich cząstki bardzo drobne (<1 μm oraz <0,1 μm),

b. wśród najdrobniejszych dominują sadze (zapewne różnego pochodzenia),

c. występują liczne cząstki zawierające metale i metaloidy;

4. Brak systematycznych badań aerozoli (koncentracja bardzo drobnych cząstek, koncentracja sadzy, charakterystyka sadzy, charakterystyka aerozoli zawierających metale) oraz materiału z emisji utrudnia ocenę sytuacji.