

Badania na rzecz poprawy jakości powietrza w Krakowie
Raport końcowy realizacji projektu

Tytuł projektu:

ŹRÓDŁA ZANIECZYSZCZEŃ PYŁOWYCH POWIETRZA W KRAKOWIE
W 2018 ROKU

RAPORT KOŃCOWY

Projekt realizowany pod kierunkiem dr inż. Lucyny Samek.

Skład zespołu realizującego: prof. dr hab. inż. Kazimierz Różański, dr hab. inż. Katarzyna Styszko, dr hab. inż. Zdzisław Stęgowski, dr hab. inż. Mirosław Zimnoch, dr inż. Zbigniew Gorczyca, mgr inż. Alicja Skiba

Wydział Fizyki i Informatyki Stosowanej

AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA IM. STANISŁAWA STASZICA
W KRAKOWIE

Kraków, 31 stycznia, 2020

1. Wstęp

Przedstawiony raport jest raportem końcowym zawierającym wyniki analiz pyłu PM10 wraz z interpretacją wyników oraz podsumowaniem przeprowadzonych badań, zgodnie zapisem w umowie z dnia 1.07.2019 zawartej pomiędzy Krakowskim Holdingiem Komunalnym S.A. w Krakowie z siedzibą w Krakowie, Wojewódzkim Inspektorem Ochrony Środowiska w Krakowie (WIOŚ) oraz Akademią Górniczo-Hutniczą im. St. Staszica w Krakowie (AGH).

2. Cel badań

Podstawowym celem przeprowadzonych badań było określenie rodzaju oraz udziału poszczególnych źródeł emisji aerozoli atmosferycznych w immisjach obserwowanych na wybranych stacjach monitoringu jakości powietrza WIOŚ w Krakowie, związanych z transportem drogowym oraz z obszarem mieszkalnym. Cel ten został osiągnięty poprzez kompleksową charakterystykę fizykochemiczną i izotopową frakcji PM10 pyłu zawieszonego, wspartą modelowaniem receptorowym PMF oraz modelowaniem wybranych aspektów transportu zanieczyszczeń w atmosferze.

3. Pobór próbek

Pobór dobowych próbek pyłu PM10 odbywał się na dwóch stacjach monitoringu powietrza WIOŚ w Krakowie (Aleje Krasińskiego oraz ul. Złoty Róg). Próbki do badań zostały dostarczone przez WIOŚ i GIOŚ. Badania objęły następujące miesiące: (i) luty 2018 (14 próbek PM10), (ii) czerwiec-lipiec 2018 reprezentujące sezon letni 2018 (38 próbek PM10), oraz (iii) listopad-grudzień 2018 i styczeń-luty 2019 obejmujące sezon grzewczy 2018/2019 (68 próbek PM10). Wybór powyższych okresów do analiz pozwolił na porównanie okresu letniego i zimowego w kontekście działań mających na celu poprawę jakości powietrza w mieście. Był on także wynikiem dostępności próbek do analiz.

Aleja Zygmunta Krasińskiego w Krakowie, jest jedną z ciągu krakowskich Alei Trzech Wieszczów, otaczających centrum miasta od zachodu i północnego zachodu. Aleja Zygmunta Krasińskiego rozpoczyna się od skrzyżowania z Aleją Marszałka Ferdynanda Focha i rozciąga się do Mostu Dębnickiego. Organizacja ruchu składa się z dwóch pasów jezdni w przeciwnych kierunkach, oddzielonych pasem zieleni. Każda jezdnia posiada trzy pasy ruchu. Po obu stronach jezdni znajdują się chodniki w bezpośrednim kontakcie, z zazwyczaj pięciokondygnacyjną zabudową. Teren w rejonie Alei jest płaski. Urząd miasta Krakowa szacuje, że w ciągu doby

przez Aleję przejeżdża około 73 tysiące samochodów. Stacja monitoringu komunikacyjnego WIOŚ z której pochodzą analizowane próbki jest ulokowana na pasie zieleni pomiędzy jezdniami, w odległości ok. 400 m od Mostu Dębnickiego.

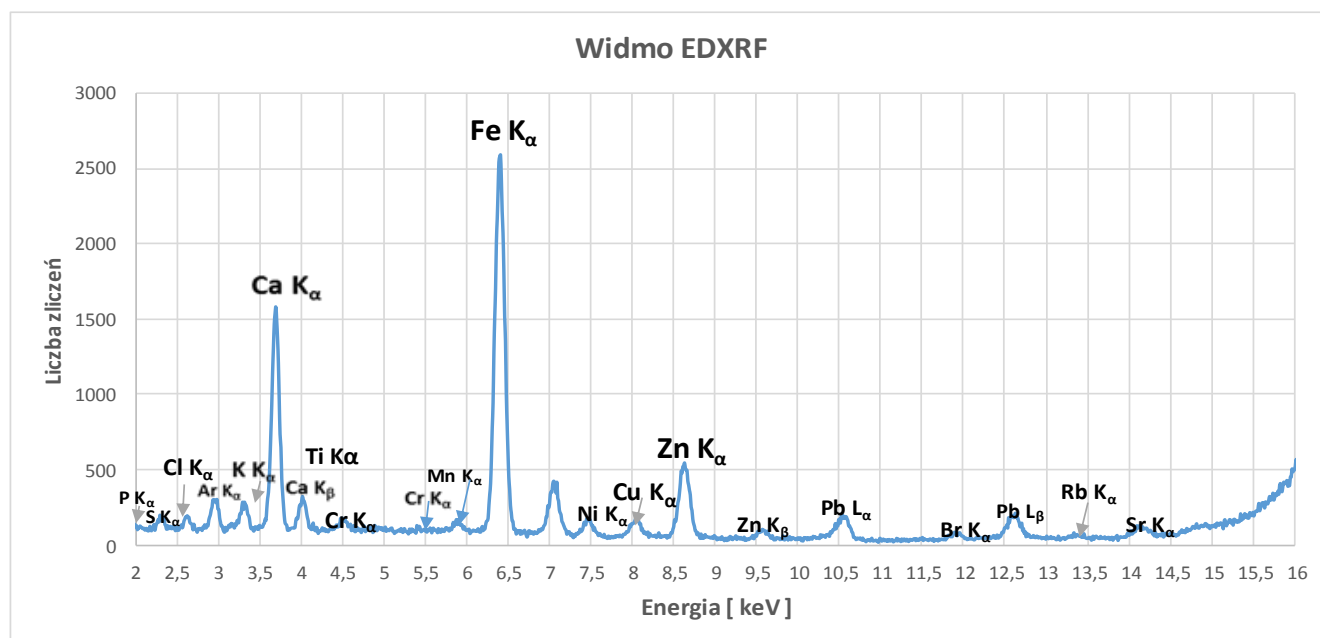
Stacja monitoringowa Złoty Róg jest stacją tła miejskiego WIOS zlokalizowaną w dzielnicy Krowodrza. W bezpośrednim sąsiedztwie stacji dominuje niska zabudowa mieszkalna (domy jednorodzinne) otoczona zielenią. W niewielkiej odległości od stacji znajduje się park. Odległość stacji do ruchliwej ulicy Bronowickiej wynosi około 150 m. Od strony północnej w odległości około 200 m przebiegają tory kolejowe.

4. Analizy składu pierwiastkowego wykonane metodą fluorescencji rentgenowskiej

Analizie poddanych zostało 120 próbek frakcji PM10 reprezentujących miesiąc luty 2018, okres letni 2018 oraz sezon grzewczy 2018/2019, w tym 60 próbek reprezentujących stację Aleje Krasińskiego oraz 60 próbek stację Złoty Róg. Dla tych próbek wyznaczono stężenia następujących pierwiastków: P, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Cu, Ni, Zn, Br, Rb, Sr, La, Pb i As z wykorzystaniem metody fluorescencji rentgenowskiej. Metoda rentgenowskiej analizy fluorescencyjnej z dyspersją energii (Energy Dispersive X-Ray Fluorescence - EDXRF) jest doskonałym narzędziem do tego celu, gdyż umożliwia analizę składu pierwiastkowego w szerokim zakresie stężeń w stosunkowo krótkim czasie. Spektrometr EDXRF o dużej mocy został zaprojektowany i zbudowany w geometrii z targetem wtórnym i dedykowany jest głównie do analiz próbek zanieczyszczeń powietrza [1] Źródłem promieniowania jest czteroookienkowa lampa rentgenowska wysokiej mocy z anodą molibdenową i chłodzeniem wodnym. Jest to lampa typu fine-focus o ognisku $0.4 \times 0,8 \text{ mm}^2$ i kącie wyjścia 6° . Lampa pracuje przy napięciu maksymalnym 55 kV z maksymalnym natężeniem 30 mA – moc maksymalna wynosi 1650W. Spektrometr wykorzystuje geometrię z targetem wtórnym w trzyosiowej geometrii pozwalającej znacząco poprawić stosunek sygnału do szumu. Zaprojektowany układ charakteryzuje się małymi odległościami między źródłem promieniowania, targetem i próbką (odpowiednio 88 mm oraz 21 mm) co redukuje straty w natężeniu promieniowania wzbudzającego. Kąty padania i wyjścia dla próbki i targetu są takie same i wynoszą 45° . Detektor typu silicon-drift (SDD) o powierzchni czynnej 70 mm^2 skolimowanej kolimatorem wielowarstwowym do 50 mm^2 oraz okienkiem berylowym o grubości $12.5 \mu\text{m}$ przy niewielkiej odległości od próbki (10 mm) zapewnia szeroki kąt bryłowy detekcji. W pełni oświetlony obszar próbki ma wymiar $4 \times 5.65 \text{ mm}^2$ (z półcieniem

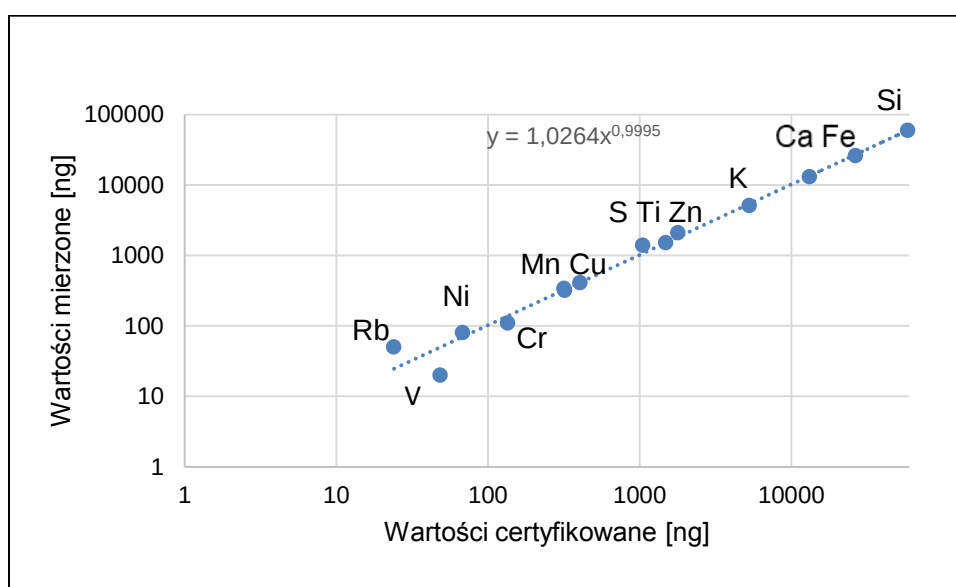
5.45 x 7.7 mm²). Wymienny target umożliwia dostosowywanie promieniowania wzbudzającego do typu prowadzonej analizy i charakterystyki analizowanej próbki. W spektrometrze zastosowano geometrię z próbką oświetlaną od góry co znacząco wpływa na ochronę okienka detektora – nie jest konieczne stosowanie dodatkowych folii ochraniających przed zanieczyszczeniami oraz uszkodzeniami mechanicznymi, które absorbują promieniowanie X i utrudniają detekcję np. lekkich pierwiastków.

Próbki umieszczane są w ośmiopozycyjnym talerzu zmieniaacza próbek w dedykowanych uchwytach gwarantujących zachowanie stałej geometrii pomiaru – osobne uchwyty przewidziano dla próbek wzorcowych, analizowanych filtrów oraz próbek w formie pastylek. Talerz zmieniaacza napędzany jest silnikiem krokowym sterowanym przez moduł Arduino Uno. Program wytworzony w środowisku LabVIEW umożliwia automatyczną akwizycję widm promieniowania X oraz zmianę próbki. Do pomiarów wykorzystano lampę Mo i detektor SDD Ketek. Pomiary zawartości pierwiastków w próbkach zanieczyszczeń pyłowych powietrza PM10 wykonano przy napięciu 55kV i prądzie 30mA. Czas pomiaru jednej próbki wynosił 2400s. Przykładowe widmo EDXRF próbki przedstawione zostało na rysunku 4.1.



Rys. 4.1. Przykładowe widmo EDXRF próbki zanieczyszczeń pyłowych powietrza PM10.

Przed przystąpieniem do analizy składu pierwiastkowego próbek zanieczyszczeń pyłowych powietrza przeprowadzono kalibrację spektrometru za pomocą cienkich filtrów z napyłonym jednym lub dwoma pierwiastkami, produkcji Micrommater. Znane były stężenia pierwiastków na filtrach. Wyznaczono krzywą kalibracyjną dla badanych pierwiastków osobno dla linii K i L. Kalibracja spektrometru została sprawdzona poprzez analizę wzorcowych próbek pyłów o certyfikowanych stężeniach pierwiastków (SRM2783). Tabela 4.1 i rys.4.2 przedstawiają porównanie otrzymanych stężeń pierwiastków w SRM2783 z danymi certyfikowanymi. Uzyskano bardzo dobrą zgodność zmierzonych stężeń z wartościami certyfikowanymi.



Rys. 4.2. Wyniki analizy składu pierwiastkowego wzorca (SRM2783).

Tabela 4.1. Wartości stężeń pierwiastków mierzonych we wzorcu SRM2783 i stężenia certyfikowane.

Pierwiastek	Wartość mierzona [ng]	Wartość certyfikowana [ng]
Si	59900 ±6200	58600 ±1600
S	1400 ±1100	1050 ±260
K	5120 ±460	5280 ±520
Ca	13150 ±740	13200 ±1700
V	20 ±78	48,5 ±6
Ti	1510 ±160	1490 ±240
Cr	110 ±70	135 ±25
Mn	320 ±64	320 ±12
Fe	26100 ±1400	26500 ±1600
Cu	408 ±36	404 ±42
Ni	80 ±42	68 ±12
Zn	2100 ±130	1790 ±130
Rb	50 ±28	24 ±6
Pb	340 ±50	317 ±54

Kolejny etap analiz objął wyznaczenie granic wykrywalności LLD (Lower Limit of Detection) dla mierzonych pierwiastków w badanych próbkach. W tabeli 4.2 umieszczono wartości granic wykrywalności analizowanych pierwiastków zdefiniowanych jako najmniejsza możliwa wartość stężenia pierwiastka, którą można ilościowo określić [2, 3]. Oblicza się ją z następującego wzoru:

$$LLD = \frac{3\sqrt{B}}{N}c$$

Gdzie:

B- tło

N- powierzchnia pod pikiem

c- stężenie pierwiastka [ng/m³]

Tabela 4.2 Granice wykrywalności analizowanych pierwiastków.

Pierwiastek	Granica wykrywalności [ng/m ³]
P	61
S	55
Cl	13
K	3,5
Ca	3,1
Ti	3,8
V	1,9
Cr	1,5
Mn	0,2
Fe	1,5
Co	1,0
Ni	0,5
Cu	1,0
Zn	0,7
As	1,0
Br	0,8
Rb	0,2
Sr	0,1
Pb	0,7

Stężenia atmosferyczne frakcji PM10 oraz stężenia pierwiastków analizowanych w tej frakcji dla próbek reprezentujących zimę 2018 oraz lato 2018, zebranych na stacji Aleje Krasińskiego w Krakowie zamieszczono w tabeli 4.3. W tabeli 4.4 zamieszczono analogiczne wyniki dotyczące zimy 2018/2019 i lata 2018. Natomiast tabela 4.5 zawiera porównanie stężeń masowych PM10 i zawartości pierwiastków dla zimy 2018 oraz zimy 2018/2019.

Stężenia PM10 i pierwiastków we frakcji PM10 zanieczyszczeń pyłowych powietrza zimą 2018 oraz latem 2018 na stacji Złoty Róg w Krakowie zamieszczono w tabeli 4.6. W tabeli 4.7 zamieszczono analogiczne wyniki dla lata 2018 i zimy 2018/2019. Natomiast tabela 4.8 zawiera porównanie stężeń PM10 i pierwiastków dla zimy 2018 oraz zimy 2018/2019.

Tabela 4.3. Stężenia atmosferyczne frakcji PM10 oraz stężenia pierwiastków analizowanych w tej frakcji zbieranej zimą 2018 (luty 2018) i latem 2018 (czerwiec, lipiec 2018) na stacji Aleje Krasińskiego w Krakowie. Stężenie PM10 w $\mu\text{g}/\text{m}^3$, stężenia pierwiastków w ng/m^3 . Ostatnia kolumna tabeli podaje stosunki średnich stężeń pierwiastków mierzonych zimą 2018 i latem 2018 na stacji.

Pierwias tek	Zima 2018			Lato 2018			Zima/Lato
	Min	Max	Średnia± Odch.St.	Min	Max	Średnia± Odch.St.	
PM10	40,3	121,8	89±27	17,9	47,1	35±7	2,51
P	<LLD	<LLD	<LLD	61	79	67±8	
S	585	1676	1130±310	139	774	400±150	2,84
Cl	512	4900	2350±1120	16	252	64±38	36,8
K	94	372	211±84	14	209	101±50	2,08
Ca	230	1146	560±200	81	955	470±230	1,20
Ti	24	81	46±15	9,4	75	43±15	1,07
V	<LLD	<LLD	<LLD	2,52	2,52	2,52	
Cr	1,14	11,9	6,0±3,2	0,9	18	7,3±3,4	0,83
Mn	7,1	31	16,5±5,7	2,5	30	14±6	1,18
Fe	470	1924	1148±500	300	1617	950±350	1,21
Co	2,3	9,8	5,6±2,7	1,1	8,9	4,6±1,8	1,22
Ni	0,69	2,06	1,07±0,44	1,4	7,09	4,9±1,5	0,22
Cu	15	68	34±16	10	46	28±10	1,22
Zn	43	287	140±58	11	227	62±30	2,24
As	0,92	2,29	1,89±0,49	<LLD	<LLD	<LLD	
Br	5,9	34	15±9	0,46	3,43	2,01±0,75	7,54
Rb	0,23	1,6	0,84±0,46	0,23	1,14	0,58±0,22	1,43
Sr	0,46	2,74	1,60±0,83	0,23	4,58	1,81±1,06	0,89
La	12	32	21±6	5	23	13,5±3,8	1,55
Pb	4,6	37	20±11	0,46	14	6,6±3,5	3,04

Tabela 4.4. Stężenia atmosferyczne frakcji PM10 oraz stężenia pierwiastków analizowanych w tej frakcji zbieranej zimą 2018/2019 (listopad, grudzień 2018, styczeń, luty 2019) i latem 2018, (czerwiec, lipiec 2018) na stacji Aleje Krasińskiego w Krakowie. Stężenie PM10 w $\mu\text{g}/\text{m}^3$, stężenia pierwiastków w ng/m^3 . Ostatnia kolumna tabeli podaje stosunki średnich stężeń pierwiastków mierzonych zimą 2018/2019 i latem 2018 na stacji.

Pierwias tek	Zima 2018/2019			Lato 2018			Zima/Lato
	Min	Max	Średnia± Odch.St.	Min	Max	Średnia± Odch.St.	
PM10	19,7	157	76±28	17,9	47,1	35±7	2,14
P	62	165	97±25	61	79	67±8	1,45
S	251	3300	912±460	139	774	400±150	2,29
Cl	117	4125	1632±890	16	252	64±38	25,62
K	56	847	260±140	14	209	101±50	2,56
Ca	85	2781	757±520	81	955	470±230	1,63
Ti	14	180	63±26	9,4	75	43±15	1,48
V	2,1	11	5±3	2,52	2,52	2,52	2,00
Cr	1,8	41	18±10	0,9	18	7,3±3,4	2,48
Mn	4,3	56	23±11	2,5	30	14±6	1,61
Fe	500	2925	1365±570	300	1617	950±350	1,44
Co	1,1	16,5	6,4±3,0	1,1	8,9	4,6±1,8	1,40
Ni	0,46	9,38	4,4±1,8	1,4	7,09	4,9±1,5	0,90
Cu	13	79	39±18	10	46	28±10	1,37
Zn	24	235	104±47	11	227	62±30	1,67
As	0,46	4,35	2,03±0,97	<LLD	<LLD	<LLD	
Br	3,7	31	12±6	0,46	3,43	2,01±0,75	6,04
Rb	0,23	2,52	1,04±0,44	0,23	1,14	0,58±0,22	1,78
Sr	0,23	9,84	3,1±2,0	0,23	4,58	1,81±1,06	1,70
La	11	44	22±7	5	23	13,5±3,8	1,62
Pb	3,9	42	18±9	0,46	14	6,6±3,5	2,72

Tabela 4.5. Stężenia atmosferyczne frakcji PM10 oraz stężenia pierwiastków analizowanych w tej frakcji zbieranej zimą 2018 ((luty 2018) oraz zimą 2018/2019, (listopad, grudzień 2018, styczeń, luty 2019) na stacji Aleje Krasińskiego w Krakowie. Stężenie PM10 w $\mu\text{g}/\text{m}^3$, stężenia pierwiastków w ng/m^3). Ostatnia kolumna tabeli podaje stosunki średnich stężeń pierwiastków mierzonych zimą 2018/2019 oraz zimą 2018 na stacji.

Pierwias tek	Zima 2018			Zima 2018/2019			Zima2018/ 2019/Zima 2018
	Min	Max	Średnia± Odch.St.	Min	Max	Średnia± Odch.St.	
PM10	40,3	121,8	89±27	19,7	157	76±28	0,86
P	<LLD	<LLD	<LLD	62	165	97±25	
S	585	1676	1130±310	251	3300	912±460	0,81
Cl	512	4900	2350±1120	117	4125	1632±890	0,69
K	94	372	211±84	56	847	260±140	1,23
Ca	230	1146	560±200	85	2781	757±520	1,35
Ti	24	81	46±15	14	180	63±26	1,37
V	<LLD	<LLD	<LLD	2,1	11	5±3	
Cr	1,14	11,9	6,0±3,2	1,8	41	18±10	3,0
Mn	7,1	31	16,5±5,7	4,3	56	23±11	1,09
Fe	470	1924	1148±500	500	2925	1365±570	1,19
Co	2,3	9,8	5,6±2,7	1,1	16,5	6,4±3,0	1,14
Ni	0,69	2,06	1,07±0,44	0,46	9,38	4,4±1,8	4,11
Cu	15	68	34±16	13	79	39±18	1,15
Zn	43	287	140±58	24	235	104±47	0,74
As	0,92	2,29	1,89±0,49	0,46	4,35	2,03±0,97	1,07
Br	5,9	34	15±9	3,7	31	12±6	0,80
Rb	0,23	1,6	0,84±0,46	0,23	2,52	1,04±0,44	1,24
Sr	0,46	2,74	1,60±0,83	0,23	9,84	3,1±2,0	1,94
La	12	32	21±6	11	44	22±7	1,04
Pb	4,6	37	20±11	3,9	42	18±9	0,90

Tabela 4.6. Stężenia atmosferyczne frakcji PM10 oraz stężenia pierwiastków analizowanych w tej frakcji zbieranej zimą 2018 (luty 2018) i latem 2018 (, czerwiec, lipiec 2018) na stacji Złoty Róg w Krakowie. Stężenie PM10 w $\mu\text{g}/\text{m}^3$, stężenia pierwiastków w ng/m^3 . Ostatnia kolumna tabeli podaje stosunek średnich stężeń pierwiastków mierzonych zimą 2018 i latem 2018 na stacji.

Pierwias tek	Zima 2018			Lato 2018			Zima/Lato
	Min	Max	Średnia± Odch.St.	Min	Max	Średnia± Odch.St.	
PM10	28,7	77,3	51±15	10,5	39,7	25,6±5,7	1,98
P	64	64	64	70	180	130±30	0,49
S	493	821	617±79	117	700	343±130	1,80
Cl	297	907	464±150	16	152	56±30	8,36
K	51	196	123±33	11	161	95±43	1,30
Ca	24	260	143±120	72	764	375±200	0,38
Ti	13	36	21±5	8,2	68	34±14	0,62
V	<LLD	<LLD	<LLD	2,52	5,95	3,7±1,5	
Cr	1,14	3,43	2,3±0,7	1,8	21	7,8±4,5	0,30
Mn	2,52	7,78	4,4±1,7	0,5	21	8,1±4,2	0,54
Fe	94	296	190±65	45	580	333±150	0,57
Co	<LLD	<LLD	<LLD	1,4	2,7	2,0±0,4	
Ni	0,69	1,60	1,11±0,27	1,14	9,38	4,4±2,0	0,25
Cu	3,2	6,6	5,4±1,0	2,3	20,4	7±4	0,77
Zn	32	100	64±26	9,4	146	48±26	1,34
As	1,14	1,14	1,14	<LLD	<LLD	<LLD	
Br	5	9,8	7±2	0,92	4,12	2,05±0,70	3,50
Rb	0,23	1,14	0,57±0,23	0,23	1,83	0,62±0,32	0,93
Sr	<LLD	<LLD	<LLD	0,23	2,97	1,5±1,1	
La	7,8	18,3	11±3	4,8	44	19±10	0,58
Pb	5,5	12	9,3±1,8	0,46	15	7,3±4,4	1,27

Tabela 4.7. Stężenia atmosferyczne frakcji PM10 oraz stężenia pierwiastków analizowanych w tej frakcji zbieranej zimą 2018/2019 (listopad, grudzień 2018, styczeń i luty 2019) i latem 2018 (czerwiec, lipiec 2018) na stacji Złoty Róg w Krakowie. Stężenie PM10 w $\mu\text{g}/\text{m}^3$, stężenia pierwiastków w ng/m^3 . Ostatnia kolumna tabeli podaje stosunek średnich stężeń pierwiastków mierzonych zimą 2018/2019 i latem 2018 na stacji.

Pierwias tek	Zima 2018/2019			Lato 2018			Zima/Lato
	Min	Max	Średnia± Odch.St.	Min	Max	Średnia± Odch.St.	
PM10	12,1	131	55±27	10,5	39,7	25,6±5,7	2,18
P	58	330	147,9±57	70	180	130±30	1,14
S	134	2041	614±320	117	700	343±130	1,79
Cl	50	2616	713±500	16	152	56±30	12,84
K	15	594	170±105	11	161	95±43	1,79
Ca	47	1725	524±390	72	764	375±200	1,31
Ti	5	92	28±16	8,2	68	34±14	0,82
V	2,1	7,54	5,3±1,6	2,52	5,95	3,7±1,5	1,41
Cr	1,6	26	10,4±7,2	1,8	21	7,8±4,5	1,34
Mn	1,37	39	9,1±6,0	0,5	21	8,1±4,2	1,12
Fe	34	1624	419±280	45	580	333±150	1,26
Co	0,91	9,59	2,97±1,5	1,4	2,7	2,0±0,4	1,49
Ni	0,46	10,52	4,96±2,20	1,14	9,38	4,4±2,0	1,12
Cu	1,14	42	11±8	2,3	20,4	7±4	1,62
Zn	7	282	78±4845	9,4	146	48±26	1,63
As	0,92	4,80	2,4±1,0	<LLD	<LLD	<LLD	
Br	2,1	25	10±6	0,92	4,12	2,05±0,70	4,90
Rb	0,23	3,20	1,1±0,6	0,23	1,83	0,62±0,32	1,73
Sr	0,23	6,4	1,96±1,09	0,23	2,97	1,5±1,1	1,14
La	3,9	36	13±5	4,8	44	19±10	0,69
Pb	1,6	42	15,7±9	0,46	15	7,3±4,4	1,92

Tabela 4.8. Stężenia atmosferyczne frakcji PM10 oraz stężenia pierwiastków analizowanych w tej frakcji zbieranej 2018/2019 (listopad, grudzień 2018, styczeń i luty 2019) i zimą 2018 (luty 2018) na stacji Złoty Róg w Krakowie. Stężenie PM10 w $\mu\text{g}/\text{m}^3$, stężenia pierwiastków w ng/m^3 . Ostatnia kolumna tabeli podaje stosunki średnich stężeń pierwiastków mierzonych zimą 2018/2019 oraz zimą 2018 na stacji.

Pierwias tek	Zima 2018			Zima 2018/2019			Zima 2018/2019/ Zima 2018
	Min	Max	Średnia± Odch.St.	Min	Max	Średnia± Odch.St.	
PM10	28,7	77,3	51±15	12,1	131	55±27	1,08
P	64	64	64	58	330	147,9±57	2,30
S	493	821	617±79	134	2041	614±320	0,99
Cl	297	907	464±150	50	2616	713±500	1,54
K	51	196	123±33	15	594	170±105	1,34
Ca	24	260	143±120	47	1725	524±390	3,66
Ti	13	36	21±5	5	92	28±16	1,33
V	<LLD	<LLD	<LLD	2,1	7,54	5,3±1,6	
Cr	1,14	3,43	2,3±0,7	1,6	26	10,4±7,2	4,52
Mn	2,52	7,78	4,4±1,7	1,37	39	9,1±6,0	2,07
Fe	94	296	190±65	34	1624	419±280	2,21
Co	<LLD	<LLD	<LLD	0,91	9,59	2,97±1,5	
Ni	0,69	1,60	1,11±0,27	0,46	10,52	4,96±2,20	4,47
Cu	3,2	6,6	5,4±1,0	1,14	42	11±8	2,04
Zn	32	100	64±26	7	282	78±4845	1,22
As	1,14	1,14	1,14	0,92	4,80	2,4±1,0	2,11
Br	5	9,8	7±2	2,1	25	10±6	1,43
Rb	0,23	1,14	0,57±0,23	0,23	3,20	1,1±0,6	1,92
Sr	<LLD	<LLD	<LLD	0,23	6,4	1,96±1,09	
La	7,8	18,3	11±3	3,9	36	13±5	1,18
Pb	5,5	12	9,3±1,8	1,6	42	15,7±9	1,69

Średnie stężenie frakcji PM₁₀ na stacji Aleje Krasińskiego w Krakowie było ponad dwukrotnie wyższe zimą 2018 i zimą 2018/2019 niż latem 2018. Spośród analizowanych pierwiastków Cl obecny był głównie zimą. Jego stężenie było ponad 37 i 26 razy wyższe zimą 2018 i 2018/2019 niż latem 2018. Ponad dwukrotnie wyższe stężenia zimą 2018 i 2018/2019 w porównaniu do lata 2018 zaobserwowano dla następujących pierwiastków: siarka (S), potas (K) i ołów (Pb). Stężenie bromu zimą 2018 było 7 krotnie wyższe niż latem 2018 i 6 krotnie wyższe zimą 2018/2019 niż latem 2018. Stężenie cynku (Zn) było ponad dwukrotnie wyższe zimą 2018 niż latem 2018. Natomiast dla kolejnej zimy (2018/2019) stężenie to było wyższe tylko 1,7 razy w stosunku do lata 2018. Stężenie chromu (Cr) było porównywalne dla lata 2018 i zimy 2018 natomiast wzrosło zimą 2018/2019 ponad 2 krotnie w porównaniu do lata 2018. Arsen (As) obecny jest w próbkach z zimy 2018 i 2018/2019. Jego stężenie jest niewielkie (około 2 ng/m³). Wyższe zawartości chloru, siarki, potasu, ołowiu, bromu, cynku, arsenu w sezonie zimowym świadczą o tym, że ich źródło pojawia się zimą. Siarka, chlor, ołów, arsen, brom i cynk mogą pochodzić ze spalania węgla. Źródłem potasu może być spalanie biomasy. Chlor może również pochodzić z posypywania ulic i chodników solami chlorkowymi podczas sezonu zimowego. Stężenia wapnia (Ca), tytanu (Ti) chromu (Cr), manganu (Mn), żelaza (Fe), kobaltu (Co), miedzi (Cu) i strontu (Sr) są porównywalne zimą 2018 i latem 2018. Świadczy to o źródłach tych pierwiastków obecnych w ciągu całego roku. Zimą 2018/2019 zaobserwowano wyższe stężenia chromu (Cr), niklu (Ni), strontu (Sr) w porównaniu do zimy 2018. Zimą 2018/2019 zaobserwowano mniejsze stężenia siarki (S), chloru (Cl), cynku (Zn), bromu (Br), ołowiu (Pb) w porównaniu do zimy 2018.

Średnie stężenie PM₁₀ na stacji Złoty Róg w Krakowie było dwukrotnie wyższe zimą 2018 i zimą 2018/2019 niż latem 2018. Chlor występował głównie zimą. Jego stężenie było ponad 8 i 13 razy większe zimą 2018 i zimą 2018/2019 niż latem 2018. Stężenie bromu (Br) było odpowiednio 3,5 i 4,9 razy większe zimą 2018 i 2018/2019 niż latem 2018. Stężenie siarki (S), potasu (K), cynku (Zn), ołowiu (Pb) było 1,3-2,1 razy większe zimą 2018 i 2018/2019 w porównaniu do lata 2018. Zimą 2018 stwierdzono obecność arsenu (As) tylko w jednej próbce, a zimą 2018/2019 w większej ilości próbek. Latem nie zaobserwowano As w badanych próbkach. Zaobserwowano wyższe stężenia Ca, Ti, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Rb, Sr latem 2018 niż zimą 2018 i porównywalne z zimą 2018/2019. Zimą 2018/2019 zaobserwowano wyższe stężenia Cl, Ca, Cr,

Fe, Ni, Cu, Zn w porównaniu do zimy 2018. Pozostałe pierwiastki wykazały stężenia porównywalne dla zimy 2018 i 2018/2019.

Na rysunku 4.3 zaprezentowane zostały wyniki porównawcze stężeń PM₁₀ w zależności od miesiąca w którym pobrane były próbki na obu stacjach monitoringu przy Alejach i Złoty Róg w Krakowie. Pomiary były wykonane dla wybranych próbek z każdego miesiąca i uśrednione jako średnia miesięczna. Na rysunku 4.4 zaprezentowane zostały wyniki porównawcze stężeń pierwiastków w zależności od miesiąca w którym pobrane były próbki na obu stacjach monitoringu przy Alejach i Złoty Róg w Krakowie. Pomiary były wykonane dla wybranych próbek z każdego miesiąca i uśrednione jako średnia miesięczna. Na rysunku 4.5 zaprezentowane zostały wyniki porównawcze stężeń PM₁₀ w zależności od pory roku (zima 2018, lato 2018, zima 2018/2019) w której były pobrane próbki na obu stacjach monitoringu przy Alejach i Złoty Róg w Krakowie. Na rysunku 4.6 zaprezentowane zostały wyniki porównawcze stężeń pierwiastków w zależności od pory roku (zima 2018, lato 2018, zima 2018/2019) w której były pobrane próbki na obu stacjach monitoringu przy Alejach i Złoty Róg w Krakowie. W tabelach 4.9-4.11 zamieszczono wyniki porównawcze stężeń PM₁₀ i stężeń pierwiastków w zależności od pory roku (zima 2018, lato 2018, zima 2018/2019) w której zostały pobrane próbki na obu stacjach monitoringu przy Alejach i Złoty Róg w Krakowie.

Stężenia PM₁₀ w badanym okresie są większe przy Alejach w porównaniu do stacji Złoty Róg. Latem 2018 wartości stężeń PM₁₀ przy Alejach były około 30-50% większe niż na Złotym Rogu (czerwiec 50%, lipiec 30%). W listopadzie 2018 wzrost wynosił 20%, w grudniu 2018- 30% w styczniu 2019 - 80% i lutym 2018 - 80%. Fosfor (P) i wanad (V) wykryto w pojedynczych próbkach i ich stężenie latem 2018 było większe o około 50% w próbkach ze stacji Złoty Róg w porównaniu do próbek ze stacji Aleje Krasińskiego. W sezonie letnim 2018 zaobserwowano podobne stężenia na obu stacjach dla następujących pierwiastków: siarka (S), chlor (Cl), potas (K), chrom (Cr), nikiel (Ni), brom (Br), rubid (Rb), ołów (Pb) (współczynnik Aleje/Złoty Róg mieści się w przedziale 0,90-1,16). Stężenia bromu i ołowiu są na poziomie naturalnym (0,4-1,4 ng/m³ Br i 0,5-10 ng/m³ Pb). Stężenia Cr i Ni są wyższe od poziomu naturalnego (dla obu pierwiastków poziom naturalny jest poniżej 1 ng/m³) i odpowiednio wynoszą 7,3 ng/m³ i 4,9 ng/m³. W sezonie letnim 2018 nieco większe stężenia na stacji Aleje Krasińskiego stwierdzono dla następujących pierwiastków: Ca, Ti (24%), Zn (31%), Sr (23%) w porównaniu do stacji Złoty Róg. Ten fakt sugerowałby, że pierwiastki te mogą być związane z ruchem samochodowym.

Mogą one pochodzić ze zużywania opon samochodowych. Jednocześnie poziom tych pierwiastków na stacji Złoty Róg jest większy od poziomu naturalnego tła i wynosi Ca -375 ng/m³, Ti -34 ng/m³ i Zn -48 ng/m³ podczas gdy stężenia naturalnego tła są następujące Ti-0,5-2,5 ng/m³, Zn-10 ng/m³. Ti dodawany jest do stali i stosowany w przemyśle farbiarskim, Ca, Ti mogą pochodzić z gleby, mogą też być powiązane z przemysłem cementowym, Zn pochodzi z przemysłu stalowego, metalurgicznego. Natomiast znacznie większe stężenia w tym samym czasie zaobserwowano dla Mn (72%), Fe (185%), Co (131%) i Cu (300%) na stacji Aleje Krasińskiego w porównaniu do stacji Złoty Róg. Nadmiar Fe na Alejach może być związany ze ścieraniem opon i warstwy asfaltu, nadmiar Co może być związany ze spalaniem ropy naftowej i jej pochodnych, natomiast nadmiar Cu może pochodzić ze zużywania opon i ścierania klocków hamulcowych. Jednocześnie stężenia tych pierwiastków na stacji Złoty Róg są większe od wartości tła; mianowicie Mn -8,1 ng/m³, Fe -333ng/m³, Co - 2 ng/m³, Cu -7 ng/m³ (podczas gdy wartości tła wynoszą Mn -<0,02 ng/m³, Fe - 0,5-1,2 ng/m³, Co- 0,0005-0,005 ng/m³, Cu - 4 ng/m³). Mn, Fe, Co i Cu mogą być związane z produkcją stali, mogą też pochodzić z gleby.

W sezonie zimowym 2018 dla obu stacji monitoringu zaobserwowano podobne stężenia niklu (Ni). Przy Alejach były większe stężenia pozostałych pierwiastków. Współczynnik Aleje/Złoty Róg mieścił się w zakresie 1,5-1,8 dla następujących pierwiastków: siarka (S), potas (K), arsen (As) i rubid (Rb). Stężenia Ti, Cr, Zn, Br i Pb były 2-3 razy większe przy Alejach. Natomiast Stężenia Cl, Ca, Mn, Fe i Cu były ponad 4 razy większe na Alejach niż przy Złotym Rogu.

W sezonie zimowym 2018/2019 na obu stacjach monitoringu porównywalne stężenia zaobserwowano dla Ni, As, Br, Rb i Pb. Współczynnik Aleje/Złoty Róg wynosił 1,4-1,8 dla S, K, Ca, Cr, Zn . Stężenia przy Alejach były 1,9-3 razy większe dla następujących pierwiastków Cl, Ti, Mn, Co i Sr. Ponad 3 razy przy Alejach były większe stężenia dla Fe, Cu.

Tabela 4.9. Stężenia atmosferyczne frakcji PM10 oraz stężenia pierwiastków analizowanych w tej frakcji zbieranej zimą 2018 (luty 2018) na stacjach Aleje Krasińskiego i Złoty Róg w Krakowie. Stężenie PM10 w $\mu\text{g}/\text{m}^3$, stężenia pierwiastków w ng/m^3 . Ostatnia kolumna tabeli podaje stosunki średnich stężeń pierwiastków mierzonych na stacjach Aleje Krasińskiego i Złoty Róg zimą 2018.

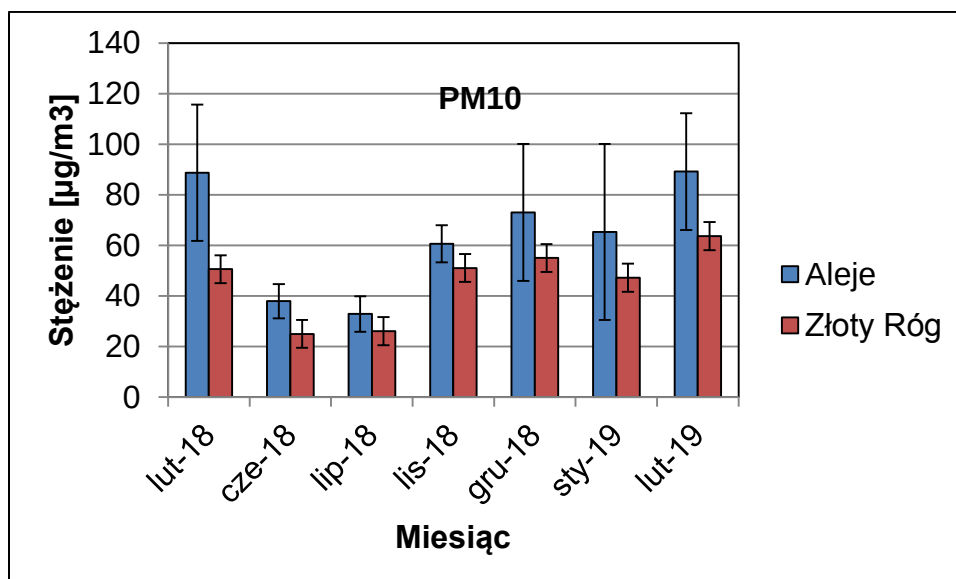
Pierwias tek	Aleje Krasińskiego			Złoty Róg			Aleje/Złoty Róg
	Min	Max	Średnia± Odch.St.	Min	Max	Średnia± Odch.St.	
PM10	40,3	121,8	89±27	28,7	77,3	51±15	1,75
P	<LLD	<LLD	<LLD	64	64	64	
S	585	1676	1130±310	493	821	617±79	1,82
Cl	512	4900	2350±1120	297	907	464±150	5,05
K	94	372	211±84	51	196	123±33	1,72
Ca	230	1146	560±200	24	260	143±120	3,93
Ti	24	81	46±15	13	36	21±5	2,16
V	<LLD	<LLD	<LLD	<LLD	<LLD	<LLD	
Cr	1,14	11,9	6,0±3,2	1,14	3,43	2,3±0,7	2,59
Mn	7,1	31	16,5±5,7	2,52	7,78	4,4±1,7	3,76
Fe	470	1924	1148±500	94	296	190±65	6,04
Co	2,3	9,8	5,6±2,7	<LLD	<LLD	<LLD	
Ni	0,69	2,06	1,07±0,44	0,69	1,60	1,11±0,27	0,97
Cu	15	68	34±16	3,2	6,6	5,4±1,0	6,39
Zn	43	287	140±58	32	100	64±26	2,19
As	0,92	2,29	1,89±0,49	1,14	1,14	1,14	1,65
Br	5,9	34	15±9	5	9,8	7±2	2,12
Rb	0,23	1,6	0,84±0,46	0,23	1,14	0,57±0,23	1,46
Sr	0,46	2,74	1,60±0,83	<LLD	<LLD	<LLD	
La	12	32	21±6	7,8	18,3	11±3	1,95
Pb	4,6	37	20±11	5,5	12	9,3±1,8	2,14

Tabela 4.10. Stężenia atmosferyczne frakcji PM10 oraz stężenia pierwiastków analizowanych w tej frakcji zbieranej latem 2018 (czerwiec, lipiec 2018) na stacjach Aleje Krasińskiego i Złoty Róg w Krakowie. Stężenie PM10 w $\mu\text{g}/\text{m}^3$, stężenia pierwiastków w ng/m^3 . Ostatnia kolumna tabeli podaje stosunki średnich stężeń pierwiastków mierzonych na stacjach Aleje Krasińskiego i Złoty Róg latem 2018.

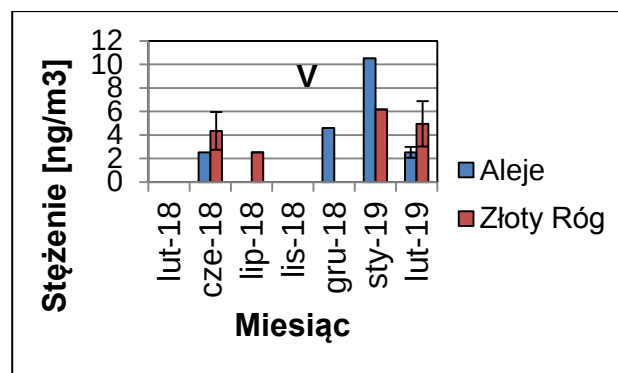
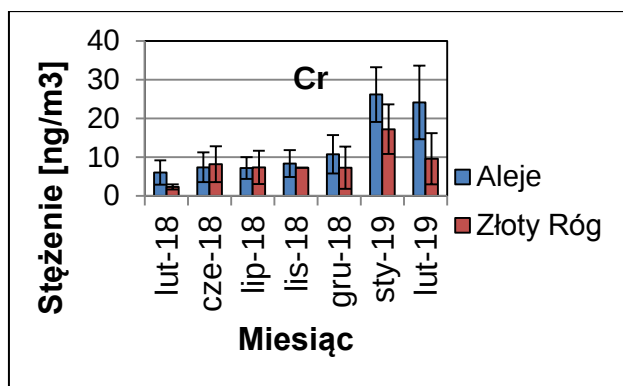
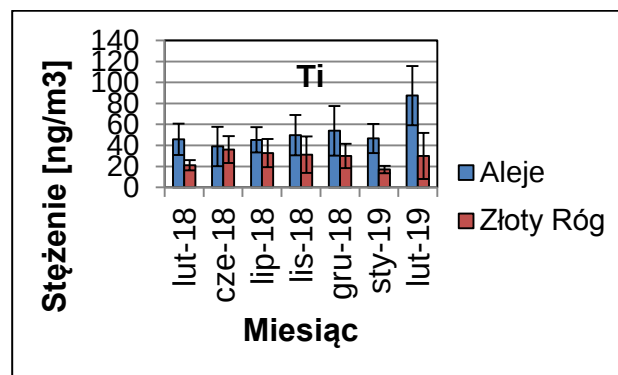
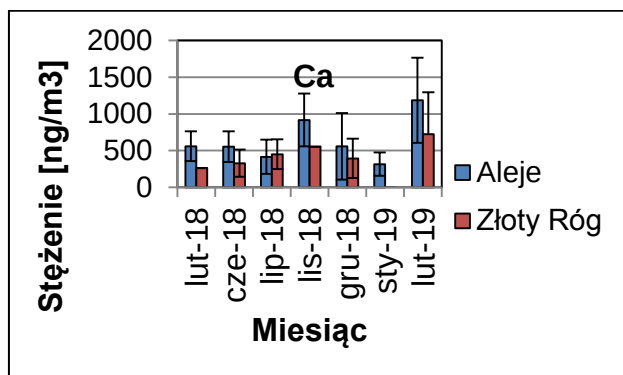
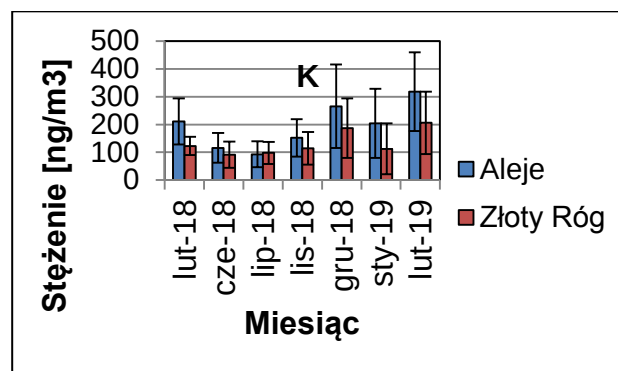
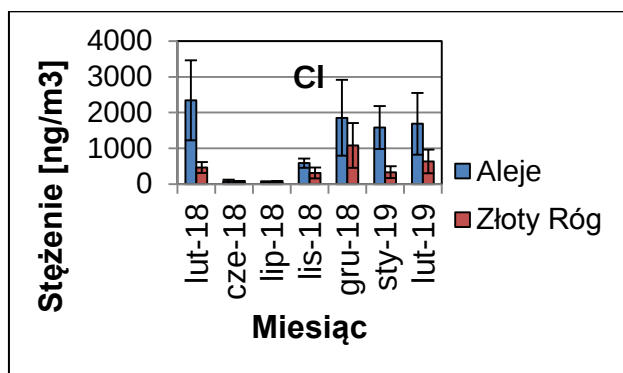
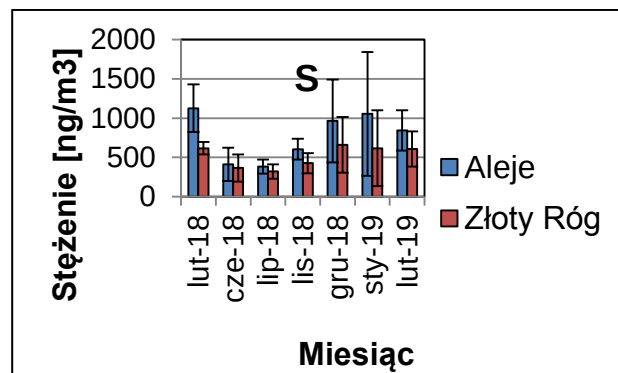
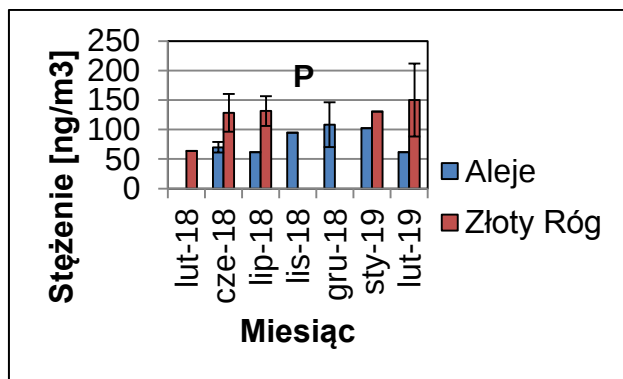
Pierwias tek	Aleje Krasińskiego			Złoty Róg			Aleje/ Złoty Róg
	Min	Max	Średnia± Odch.St.	Min	Max	Średnia± Odch.St.	
PM10	17,9	47,1	35±7	10,5	39,7	25,6±5,7	1,38
P	61	79	67±8	70	180	130±30	0,52
S	139	774	400±150	117	700	343±130	1,16
Cl	16	252	64±38	16	152	56±30	1,15
K	14	209	101±50	11	161	95±43	1,07
Ca	81	955	470±230	72	764	375±200	1,24
Ti	9,4	75	43±15	8,2	68	34±14	1,24
V	2,52	2,52	2,52	2,52	5,95	3,7±1,5	0,67
Cr	0,9	18	7,3±3,4	1,8	21	7,8±4,5	0,94
Mn	2,5	30	14±6	0,5	21	8,1±4,2	1,72
Fe	300	1617	950±350	45	580	333±150	2,85
Co	1,1	8,9	4,6±1,8	1,4	2,7	2,0±0,4	2,31
Ni	1,4	7,09	4,9±1,5	1,14	9,38	4,4±2,0	1,10
Cu	10	46	28±10	2,3	20,4	7±4	4,03
Zn	11	227	62±30	9,4	146	48±26	1,31
As	<LLD	<LLD	<LLD	<LLD	<LLD	<LLD	
Br	0,46	3,43	2,01±0,75	0,92	4,12	2,05±0,70	0,98
Rb	0,23	1,14	0,58±0,22	0,23	1,83	0,62±0,32	0,95
Sr	0,23	4,58	1,81±1,06	0,23	2,97	1,5±1,1	1,23
La	5	23	13,5±3,8	4,8	44	19±10	0,73
Pb	0,46	14	6,6±3,5	0,46	15	7,3±4,4	0,89

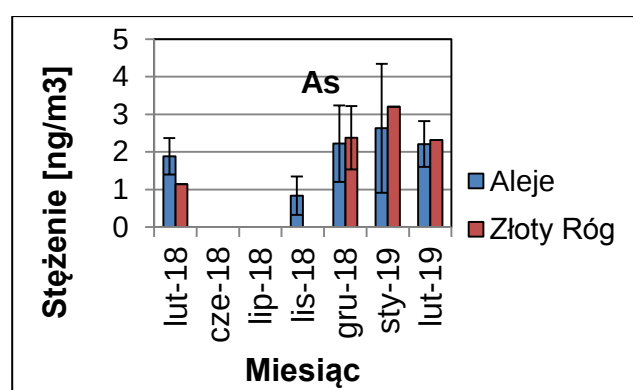
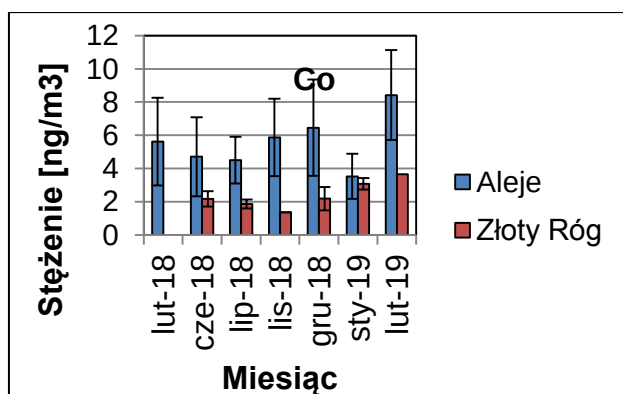
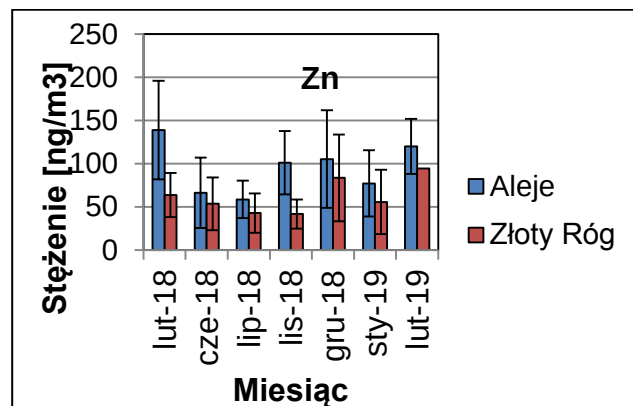
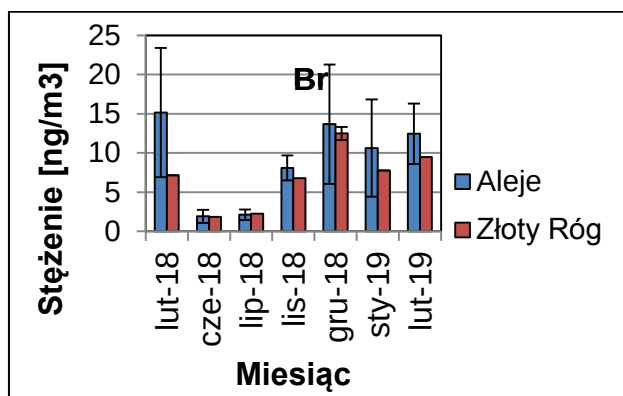
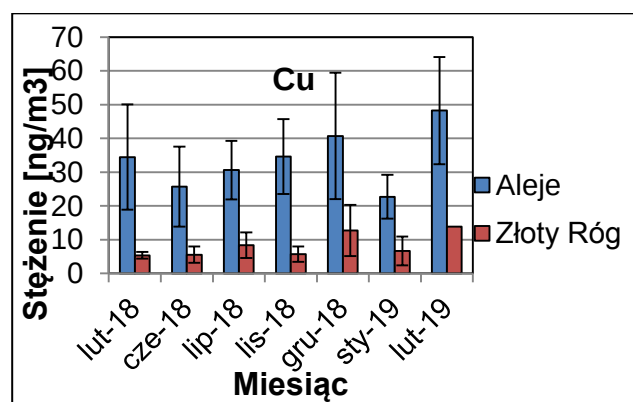
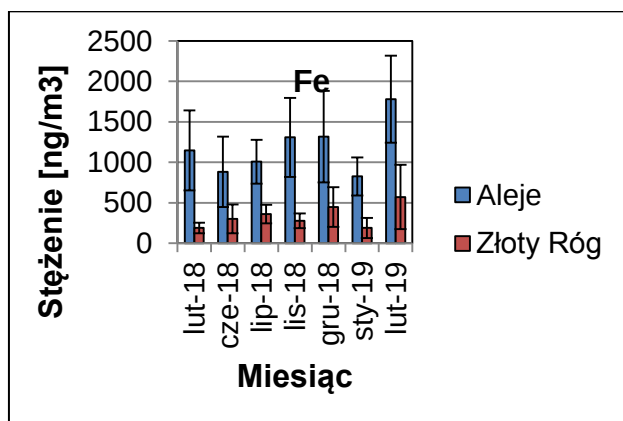
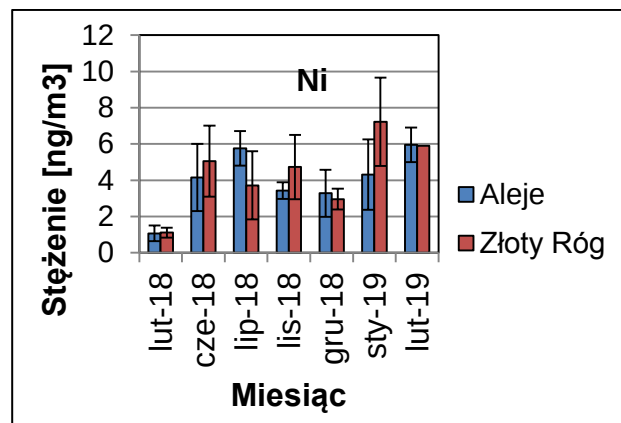
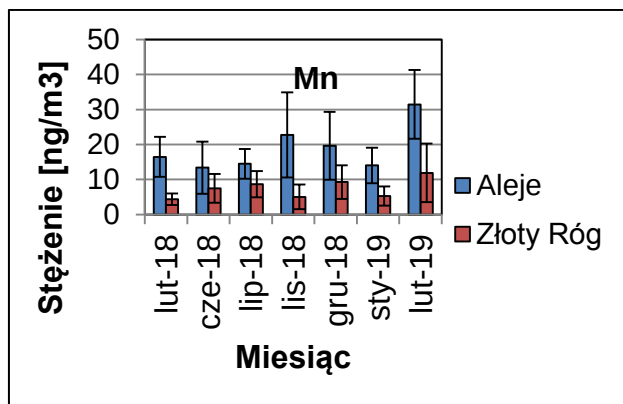
Tabela 4.11. Stężenia atmosferyczne frakcji PM10 oraz stężenia pierwiastków analizowanych w tej frakcji zbieranej zimą 2018/2019 (listopad, grudzień 2018, styczeń, luty 2019) na stacjach Aleje Krasińskiego i Złoty Róg w Krakowie. Stężenie PM10 w $\mu\text{g}/\text{m}^3$, stężenia pierwiastków w ng/m^3 . Ostatnia kolumna tabeli podaje stosunki średnich stężeń pierwiastków mierzonych na stacjach Aleje Krasińskiego i Złoty Róg zimą 2018/2019.

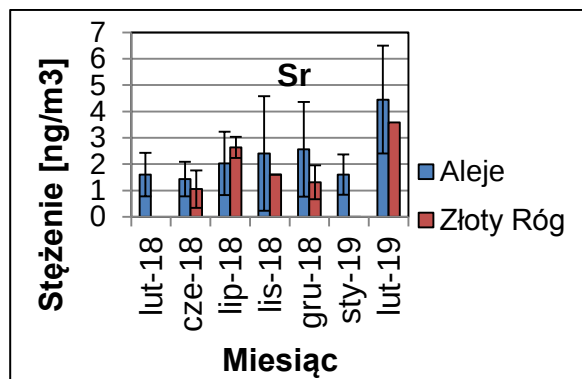
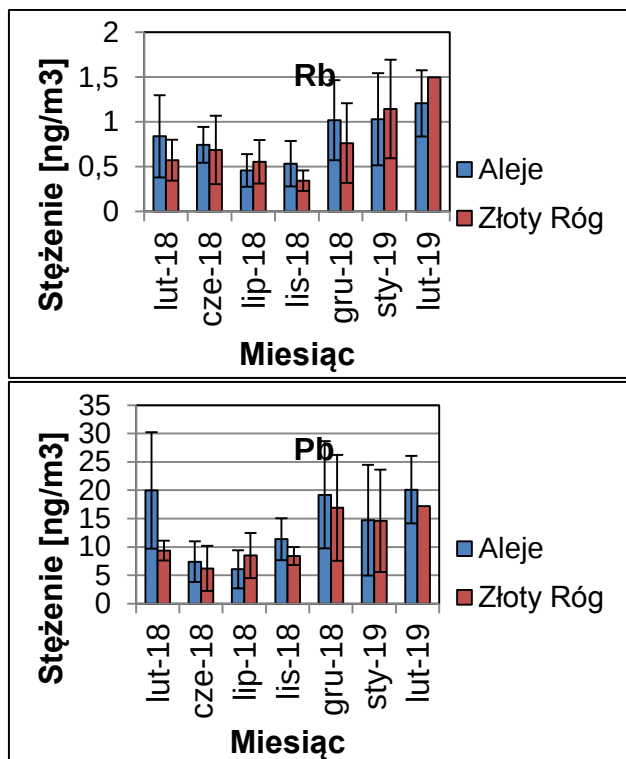
Pierwias tek	Aleje Krasińskiego			Złoty Róg			Aleje/Złoty R óg
	Min	Max	Średnia± Odch.St.	Min	Max	Średnia± Odch.St.	
PM10	19,7	157	76±28	12,1	131	55±27	1,35
P	62	165	97±25	58	330	147,9±57	0,66
S	251	3300	912±460	134	2041	614±320	1,49
Cl	117	4125	1632±890	50	2616	713±500	2,29
K	56	847	260±140	15	594	170±105	1,53
Ca	85	2781	757±520	47	1725	524±390	1,45
Ti	14	180	63±26	5	92	28±16	2,27
V	2,1	11	5±3	2,1	7,54	5,3±1,6	0,96
Cr	1,8	41	18±10	1,6	26	10,4±7,2	1,73
Mn	4,3	56	23±11	1,37	39	9,1±6,0	2,50
Fe	500	2925	1365±570	34	1624	419±280	3,26
Co	1,1	16,5	6,4±3,0	0,91	9,59	2,97±1,5	2,17
Ni	0,46	9,38	4,4±1,8	0,46	10,52	4,96±2,20	0,89
Cu	13	79	39±18	1,14	42	11±8	3,42
Zn	24	235	104±47	7	282	78±48	1,34
As	0,46	4,35	2,03±0,97	0,92	4,80	2,4±1,0	0,84
Br	3,7	31	12±6	2,1	25	10±6	1,21
Rb	0,23	2,52	1,04±0,44	0,23	3,20	1,1±0,6	0,98
Sr	0,23	9,84	3,1±2,0	0,23	6,4	1,96±1,09	1,57
La	11	44	22±7	3,9	36	13±5	1,70
Pb	3,9	42	18±9	1,6	42	15,7±9	1,13



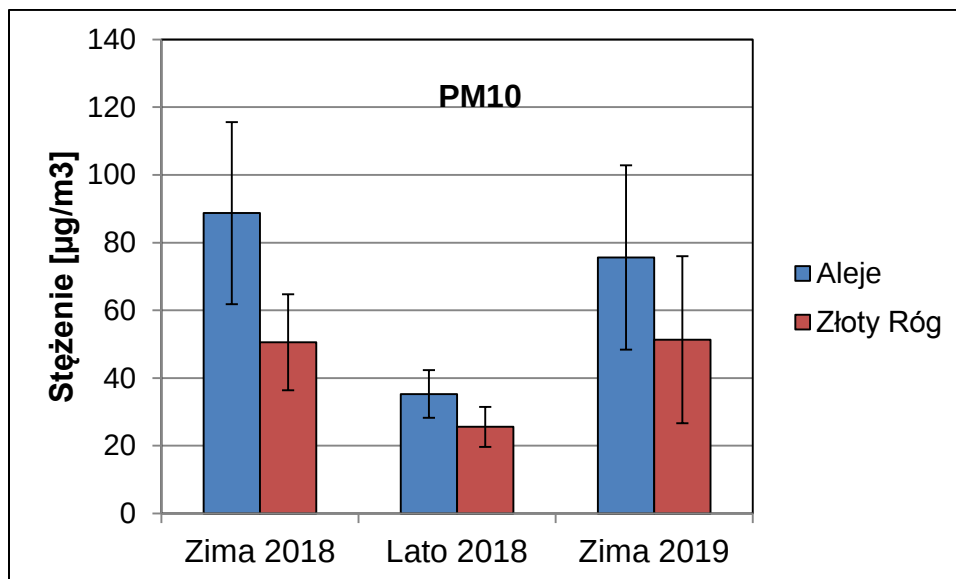
Rys. 4.3 Średnie stężenia frakcji PM10 dla wybranych miesięcy dla stacji Aleje Krasińskiego i Złoty Róg w Krakowie. Na wykresie zaznaczono odchylenie standardowe wartości stężeń PM10.



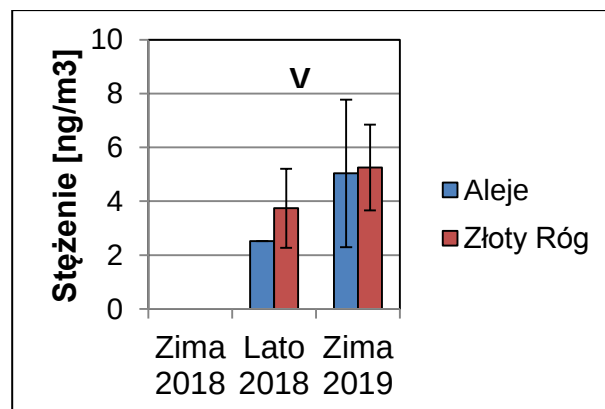
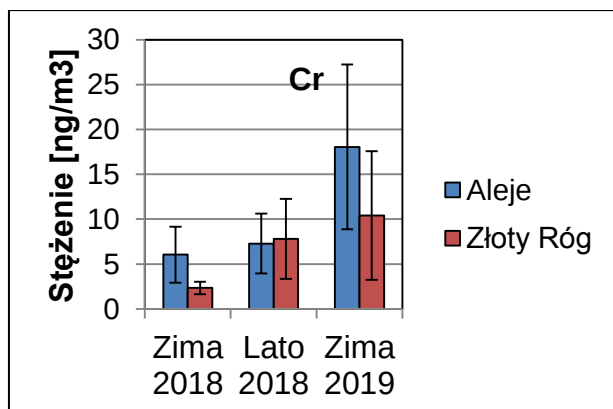
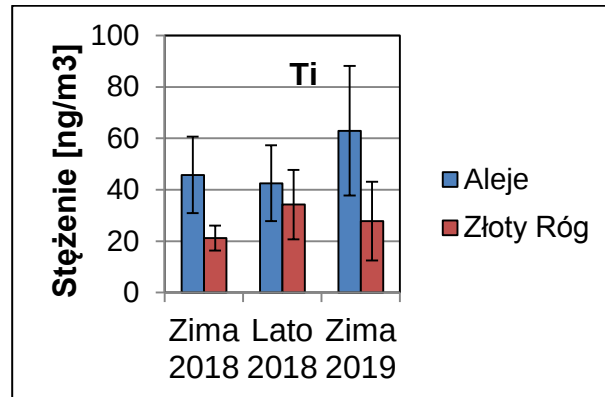
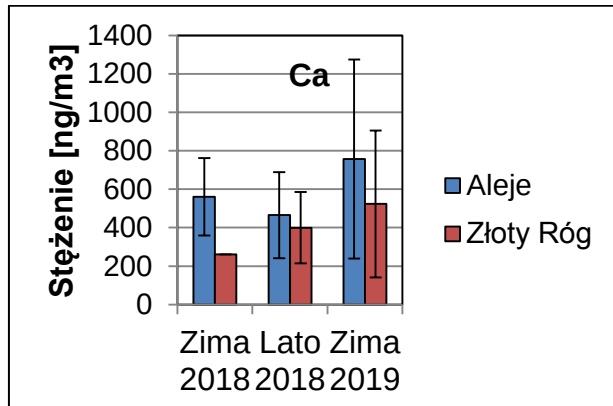
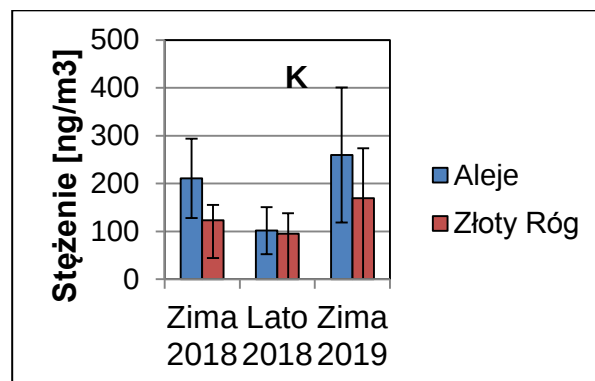
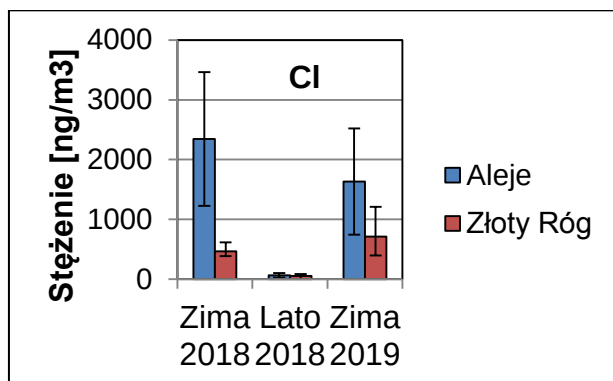
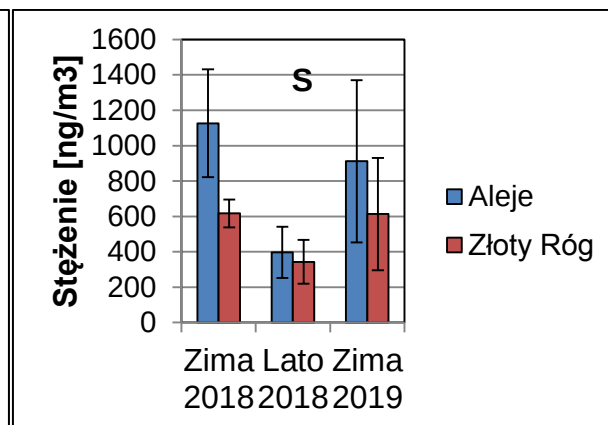
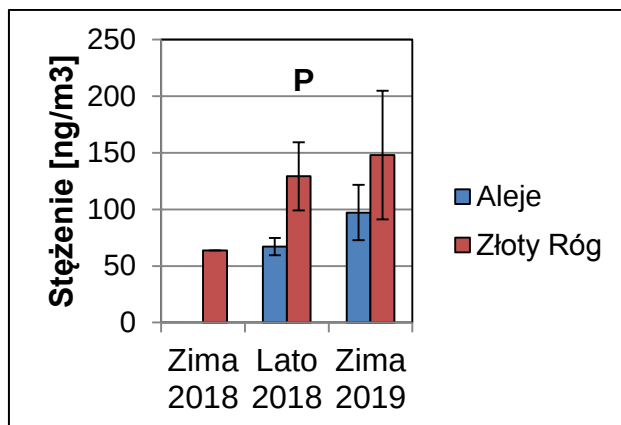


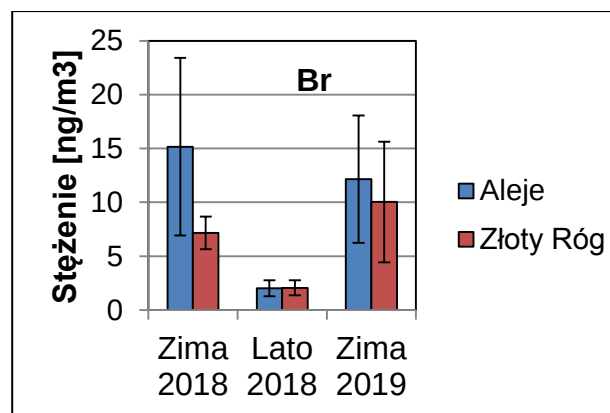
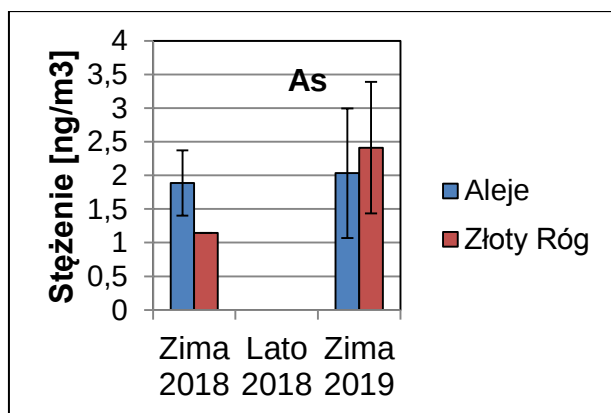
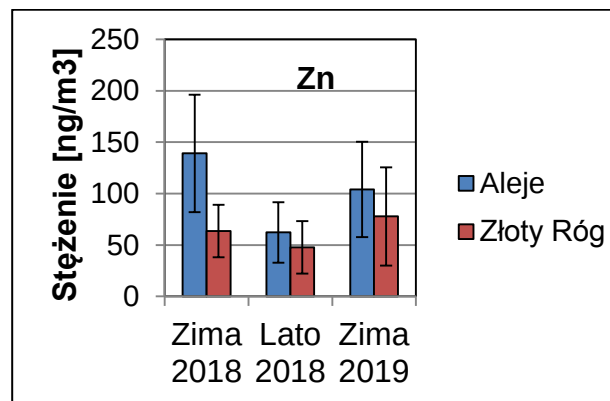
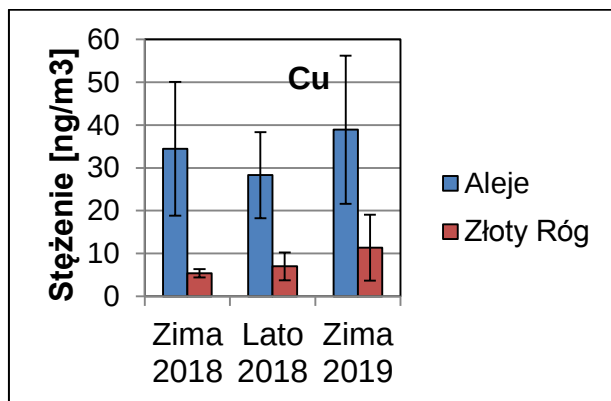
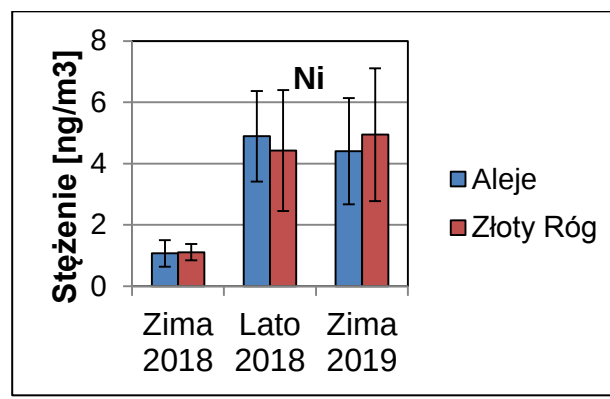
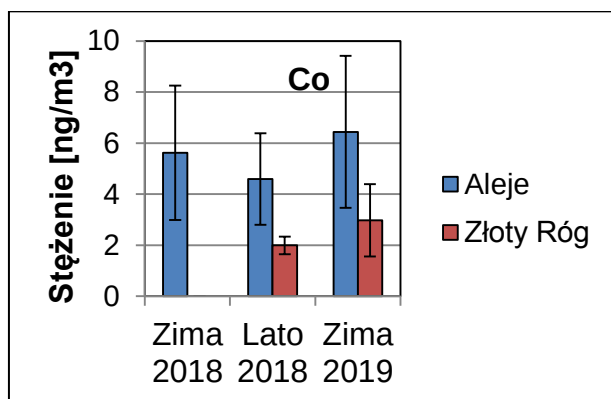
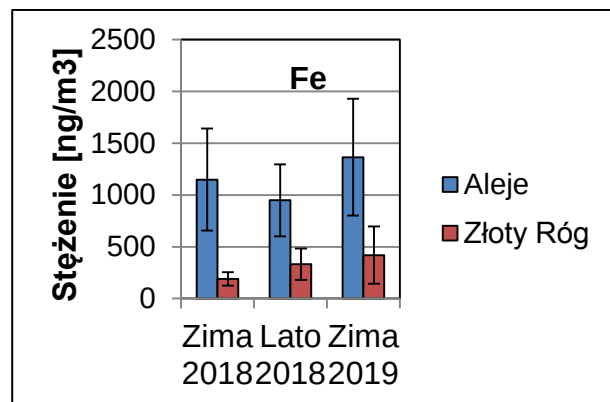
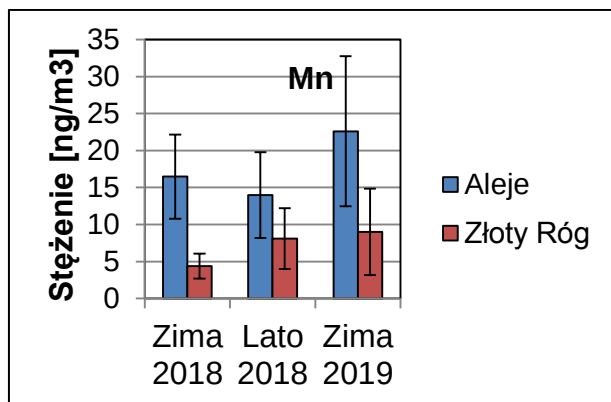


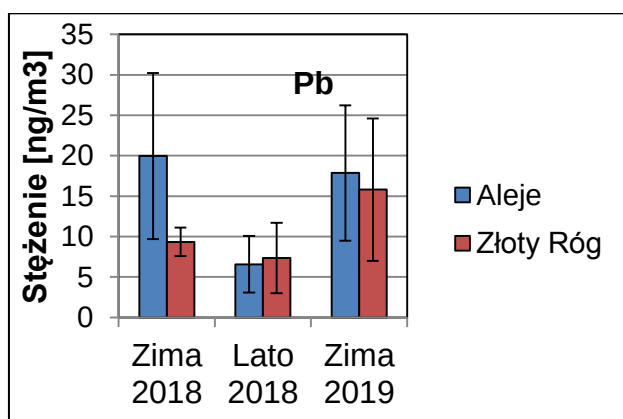
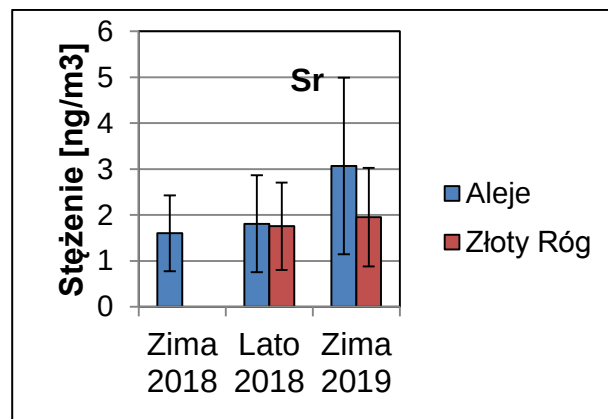
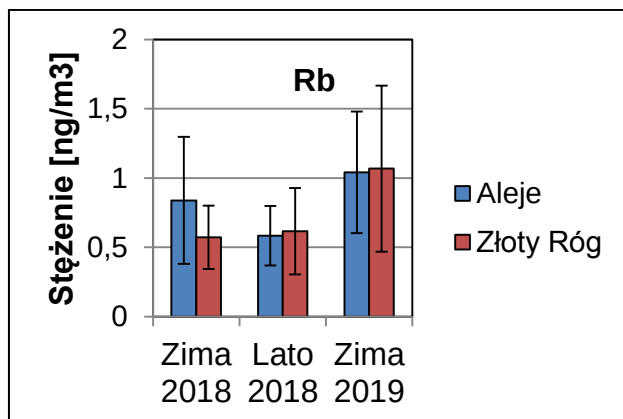
Rys. 4.4 Średnie stężenia analizowanych pierwiastków dla wybranych miesięcy dla stacji Aleje Krasińskiego i Złoty Róg w Krakowie. Na wykresie zaznaczono odchylenie standardowe wartości stężeń pierwiastków.



Rys. 4.5. Porównanie średnich poziomów stężeń frakcji PM10 mierzonych na stacjach Aleje Krasieńskiego oraz Złoty Róg w Krakowie. Na wykresie zaznaczono odchylenie standardowe wartości stężeń pierwiastków.







Rys. 4. 6. Porównanie średnich poziomów stężeń analizowanych pierwiastków we frakcji PM10 pyłów zawieszonych zbieranych na stacji Aleje Krasińskiego oraz stacji Złoty Róg w Krakowie, w okresie letnim i zimowym. Na wykresie zaznaczono odchylenie standardowe wartości stężeń pierwiastków.

5. Analiza zawartości jonów metodą chromatografii jonowej

Analizie metodą izokratycznej chromatografii jonowej (kationy) poddanych zostało 125 próbek reprezentujących miesiąc luty 2018, okres letni 2018, oraz sezon grzewczy 2018/2019, w tym 65 próbek frakcji PM10 pochodzących ze stacji Aleje Krasińskiego oraz 60 próbek frakcji PM10 pochodzących ze stacji Złoty Róg. Dla tych próbek wyznaczono stężenia następujących kationów: Li^+ , Na^+ , NH_4^+ , Mg^{2+} , K^+ , Ca^{2+} .

Przygotowanie próbek do analizy polegało na wycięciu kawałka filtra ($\varnothing$ 10 mm) i ekstrakcji w myjce ultradźwiękowej przez 40 minut w 1,5 ml wody dejonizowanej (w przypadku anionów) albo w 1,5 ml 12 mM kwasu metanosulfonowego (w przypadku kationów), następnie próbki odwirowano i 0,75 ml przeniesiono do fiolek chromatograficznych. Analizę metodą chromatografii jonowej (IC) przeprowadzono na instrumencie ICS-1100 (Thermo Scientific) wyposażonym w autosampler AS-DV i kolumny jonowymienne: (i) Ion Pac AS22 (4 x 250 mm) dla anionów, faza ruchoma: 4,5 mM Na_2CO_3 + 1,4 mM NaHCO_3 , oraz (ii) CS16 (5 x 250 mm) dla kationów, faza ruchoma: 12 mM MSA. Po supresji elektrochemicznej (supresory AERS 500 (4 mm) i CERS 500 (4 mm)) przeprowadzono kwantyfikację za pomocą detektora przewodności (objętość nastrzyku 25 μl , szybkość przepływu 1,2 ml min^{-1}). Kalibrację przeprowadzono przy pomocy zewnętrznych wzorców przygotowanych z roztworów kalibracyjnych dostarczanych przez firmę Thermo Scientific. W tabeli 5.1 umieszczono wartości granic oznaczalności analizowanych jonów.

Granice oznaczalności (LOQ - Limit of Quantification) wyznaczono na podstawie prostych kalibracyjnych uzyskanych dla mieszanin wzorcowych kationów oraz anionów, wyznaczając odpowiednie stężenie i biorąc pod uwagę zależność współczynnika zmienności (<10%) uzyskanych wyników dla poszczególnych wartości stężeń. Otrzymane wartości stężeń LOQ w $\mu\text{g/ml}$ przeliczono na jednostkę $\mu\text{g/m}^3$, uwzględniając objętości roztworu rozpuszczalnika stosowanego do ekstrakcji, objętości powietrza przepuszczonej przez pobornik przy pobieraniu 24-godzinnych próbek oraz odpowiedniego współczynnika wyrażającego stosunek całej powierzchni czynnej filtra do powierzchni wycinka pobranego do analizy jonowej [1, 5].

Tabela 5.1 Granice oznaczalności analizowanych jonów.

Analit		Granica oznaczalności [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]
Aniony	F^-	0,28
	HCOO^-	0,57
	Cl^-	0,26
	NO_2^-	0,23
	Br^-	0,24
	NO_3^-	0,28
	PO_4^{3-}	0,35
	SO_4^{2-}	0,21
Kationy	Li^+	0,07
	Na^+	0,02
	NH_4^+	0,76
	Mg^{2+}	0,34
	K^+	0,02
	Ca^{2+}	0,05

Stężenia jonów we frakcji PM10 zanieczyszczeń pyłowych powietrza zimą 2018 oraz latem 2018 na stacji Aleje Krasińskiego w Krakowie zamieszczono w tabeli 5.2. W tabeli 5.3 zamieszczono analogiczne wyniki dotyczące zimy 2018/2019 i lata 2018. Natomiast tabela 5.4 zawiera porównanie jonów dla zimy 2018 oraz 2018/2019.

Stężenia kationów i anionów we frakcji PM10 zanieczyszczeń pyłowych powietrza zimą 2018 oraz latem 2018 na stacji Złoty Róg w Krakowie zamieszczono w tabeli 5.5. W tabeli 5.6 zamieszczono analogiczne wyniki dla lata 2018 i zimy 2018/2019. Natomiast tabela 5.7 zawiera porównanie jonów zimą 2018 i zimą 2018/2019.

Stężenia kationów i anionów we frakcji PM10 zanieczyszczeń pyłowych powietrza zimą 2018 na stacjach Aleje Krasińskiego i Złoty Róg w Krakowie zamieszczono w tabeli 5.8. W tabeli 5.9 zamieszczono analogiczne wyniki dla lata 2018. Natomiast tabela 5.10 zawiera porównanie wyników dla obu stacji zimą 2018/2019.

Średni udział jonów nieorganicznych różnił się od 33% latem do 39% zimą na stacji Aleja Krasińskiego. Średni udział jonów na stacji Złoty Róg wyniósł odpowiednio 40% latem i 53% zimą.

W badanych próbkach dla obydwu stacji, wartości stężeń jonów fluorkowego, mrówczanowego, bromkowego, azotanowego (III) oraz jonu litu były poniżej poziomu oznaczalności. Jedynie w próbkach ze stacji Złoty Róg stwierdzono obecność jonu azotanowego (III) w okresie zimowym 2018/2019 na poziomie $0,31 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Najwyższe średnie wartości stężeń zaobserwowano dla jonów amonowego oraz siarczanowego (VI) i azotanowego (V). Średnie wartości stężeń jonu amonowego zimą i latem na stacjach Aleje Krasińskiego i Złoty Róg wynosiły odpowiednio 4,3 i $1,27 \mu\text{g}/\text{m}^3$ oraz 5,2 i $1,6 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Średnie wartości stężeń jonu siarczanowego (VI) zimą i latem na stacjach Aleje Krasińskiego i Złoty Róg wynosiły odpowiednio 5,6 i $3,3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ oraz 5,7 i $3,4 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Średnie wartości stężeń jonu azotanowego (V) zimą i latem na stacjach Aleje Krasińskiego i Złoty Róg wynosiły odpowiednio 5,9 i $1,25 \mu\text{g}/\text{m}^3$ oraz 6,2 i $1,02 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Średnie wartości stężeń jonu chlorkowego zimą i latem na stacjach Aleje Krasińskiego i Złoty Róg wynosiły odpowiednio 3,7 i $0,79 \mu\text{g}/\text{m}^3$ oraz 2,7 i $0,44 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Średnie wartości stężeń jonu sodu zimą i latem na stacjach Aleje Krasińskiego i Złoty Róg wynosiły odpowiednio 2,5 i $1,4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ oraz 1,9 i $1,00 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Średnie wartości stężeń jonów chlorkowego, azotanowego (V), siarczanowego (VI), sodowego, amonowego wykazywały typową zmienność sezonową.

Największe różnice sezonowe na stacji Złoty Róg zaobserwowano dla jonów chlorkowego i azotanowego (V), gdzie średnie wartości stężenia jonów w okresie zima 2018/2019 były 6 razy większe w stosunku do średniej wartości stężeń uzyskanych dla lata 2018. Podobna zależność występowała na stacji Aleje Krasińskiego. Średnie stężenie jonu chlorkowego na stacji Aleje Krasińskiego w okresie zimowym było 4,69 razy większe niż wartość średnia stężenia zanotowana dla okresu letniego. Dla jonu azotanowego (V) stosunek ten wyniósł 4.72.

Również dla pozostałych składników jonowych z wyjątkiem jonów magnezu i potasu, wartości stosunków zima/lato średnich stężeń były od 1,69 do 3,35 razy większe. Zależności te mają podobny profil na obydwu stacjach. Średnia stężenia jonów magnezu i potasu utrzymują się na podobnym poziomie przez cały okres pomiarowy i nie wykazują zmienności sezonowej. W przypadku jonów wapnia, na stacji Złoty Róg zaobserwowano znaczny wzrost stężenia jonów

wapnia porównując zimę do lata i wynosił on średnio 2,47 razy więcej. Natomiast na stacji Aleje Krasińskiego nie zaobserwowano znacznych różnic między średnimi wartościami stężeń zima/lato dla jonów wapnia. Stosunek ten wyniósł 0,87.

Porównanie średnich wartości stężeń poszczególnych jonów uzyskanych na stacjach Aleje Krasińskiego i Złoty Róg wskazuje na 2,28 razy większe wartości dla jonu wapnia, 1,78 razy większe wartości dla jonu chlorkowego, 1,38 razy większe wartości dla jonu sodu oraz 1,22 razy większe wartości dla jonu azotanowego (V) na stacji Aleje Krasińskiego w sezonie letnim.

Porównanie średnich wartości stężeń poszczególnych jonów uzyskanych na stacjach Aleje Krasińskiego i Złoty Róg wskazuje jedynie na 1,39 razy większe wartości dla jonu chlorkowego oraz 1,28 razy większe wartości dla jonu sodu na stacji Aleje Krasińskiego w sezonie zimowym.

Większe udziały jonów chlorkowego, sodu oraz wapnia w pyłe zawieszonym na stacji Aleje Krasińskiego w okresie letnim oraz jonów chlorkowego i sodu w okresie zimowym, wskazują na większą re-suspensję frakcji mineralnej, związaną z intensywnym ruchem drogowym w lokalizacji tej stacji pomiarowej. Większy udział jonu azotanowego (V) na stacji Aleje Krasińskiego w okresie letnim potwierdza również znaczny wpływ transportu na zanieczyszczenie powietrza w tej lokalizacji.

Porównanie średnich wartości stężeń jonów we frakcji PM₁₀ otrzymanych dla próbek z okresu zima 2018 (na podstawie 7 próbek pobranych w lutym 2018) oraz zima 2018/2019 (34 próbki pobrane listopad 2018 – luty 2019) na stacji Aleje Krasińskiego wskazuje na obniżenie się wartości stężenia zanieczyszczeń. Natomiast dla stacji Złoty Róg nieznaczny spadek średnich wartości stężeń zaobserwowano dla jonów amonowego, siarczanowego (VI) oraz azotanowego (V). Obraz ten może jednak nie odzwierciedlać rzeczywistych trendów ze względu na niewielką ilość próbek dostępnych do analizy z okresu zimowego 2018.

Tabela 5.2. Stężenia kationów i anionów we frakcji PM10 zanieczyszczeń pyłowych powietrza zbieranej zimą 2018 (luty 2018) i latem 2018 (czerwiec, lipiec 2018) na stacji Aleje Krasińskiego w Krakowie (w $\mu\text{g}/\text{m}^3$). Ostatnia kolumna tabeli podaje stosunki średnich stężeń jonów mierzonych zimą 2018 i latem 2018 na stacji.

Analit	Zima 2018			Lato 2018			Zima/ Lato
	Min	Max	Średnia±Odch.St.	Min	Max	Średnia±Odch.St.	
F ⁻	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	
HCOO ⁻	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	
Cl ⁻	3,58	11,36	6,9±2,7	0,33	1,85	0,79±0,44	8,67
NO ₂ ⁻	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	
Br ⁻	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	
NO ₃ ⁻	3,44	12,96	8,4±3,1	0,54	2,38	1,25±0,45	6,67
PO ₄ ³⁻	<LOQ	<LOQ	<LOD	0,59	3,50	1,85±0,73	
SO ₄ ²⁻	5,67	14,97	8,3±3,0	1,24	6,82	3,3±1,3	2,54
Li ⁺	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	
Na ⁺	1,19	6,18	3,1±1,8	0,26	5,70	1,37±1,0	2,25
NH ₄ ⁺	2,35	12,82	6,4±3,6	0,77	2,30	1,27±0,40	5,05
Mg ²⁺	0,47	0,60	0,53±0,04	0,48	0,64	0,53±0,04	1,00
K ⁺	0,17	0,74	0,37±0,22	0,12	0,77	0,24±0,17	1,51
Ca ²⁺	0,04	0,60	0,32±0,21	0,01	1,57	0,29±0,40	1,09

Tabela 5.3. Stężenia kationów i anionów we frakcji PM10 zanieczyszczeń pyłowych powietrza zbieranych zimą 2018/2019 (listopad, grudzień 2018, styczeń, luty 2019) i latem 2018, (czerwiec, lipiec 2018) na stacji Aleje Krasińskiego w Krakowie (w $\mu\text{g}/\text{m}^3$). Ostatnia kolumna tabeli podaje stosunki średnich stężeń jonów mierzonych zimą 2018/2019 i latem 2018 na stacji.

Analit	Zima 2018/2019			Lato 2018			Zima/Lato
	Min	Max	Średnia±Odch.St.	Min	Max	Średnia±Odch.St.	
F⁻	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	
HCOO⁻	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	
Cl⁻	0,88	8,28	3,7±2,0	0,33	1,85	0,79±0,44	4,69
NO₂⁻	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	
Br⁻	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	
NO₃⁻	1,85	13,17	5,9±2,92	0,54	2,38	1,25±0,45	4,72
PO₄³⁻	1,74	6,78	3,1±1,4	0,59	3,50	1,85±0,73	1,69
SO₄²⁻	1,98	19,03	5,6±3,5	1,24	6,82	3,3±1,3	1,69
Li⁺	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	
Na⁺	0,73	6,25	2,5±1,5	0,26	5,70	1,4±1,0	1,81
NH₄⁺	0,84	13,56	4,3±3,8	0,77	2,30	1,27±0,40	3,35
Mg²⁺	0,45	0,75	0,57±0,09	0,48	0,64	0,53±0,04	1,08
K⁺	0,11	0,99	0,27±0,17	0,12	0,77	0,24±0,17	1,12
Ca²⁺	0,00	0,80	0,26±0,18	0,01	1,57	0,29±0,40	0,87

Tabela 5.4. Stężenia kationów i anionów we frakcji PM10 zanieczyszczeń pyłowych powietrza zbieranych zimą 2018 (luty 2018) oraz zimą 2018/2019, (listopad, grudzień 2018, styczeń, luty 2019) na stacji Aleje Krasińskiego w Krakowie (w $\mu\text{g}/\text{m}^3$). Ostatnia kolumna tabeli podaje stosunki średnich stężeń jonów mierzonych zimą 2018/2019 oraz zimą 2018 na stacji.

Analit	Zima 2018			Zima 2018/2019			Zima2018/2019/ Zima2018
	Min	Max	Średnia±Odch. St.	Min	Max	Średnia±Odch. St.	
F⁻	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	
HCOO⁻	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	
Cl⁻	3,58	11,36	6,9±2,7	0,88	8,28	3,7±2,0	0,54
NO₂⁻	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	
Br⁻	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	
NO₃⁻	3,44	12,96	8,4±3,1	1,85	13,17	5,9±2,9	0,71
PO₄³⁻	<LOQ	<LOQ	<LOQ	1,74	6,78	3,1±1,4	
SO₄²⁻	5,67	14,97	8,3±3,0	1,98	19,03	5,6±3,5	0,67
Li⁺	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	
Na⁺	1,19	6,18	3,1±1,8	0,73	6,25	2,5±1,5	0,80
NH₄⁺	2,35	12,82	6,4±3,6	0,84	13,56	4,3±3,8	0,66
Mg²⁺	0,47	0,60	0,53±0,04	0,45	0,75	0,57±0,09	1,08
K⁺	0,17	0,74	0,37±0,22	0,11	0,99	0,27±0,17	0,74
Ca²⁺	0,04	0,60	0,32±0,21	0,00	0,80	0,26±0,18	0,80

Tabela 5.5. Stężenia kationów i anionów we frakcji PM10 zanieczyszczeń pyłowych powietrza zbieranej zimą 2018 (luty 2018) i latem 2018 (czerwiec, lipiec 2018) na stacji Złoty Róg w Krakowie (w $\mu\text{g}/\text{m}^3$). Ostatnia kolumna tabeli podaje stosunki średnich stężeń jonów mierzonych zimą 2018 i latem 2018 na stacji.

Analit	Zima 2018			Lato 2018			Zima/Lato
	Min	Max	Średnia±Odch.St.	Min	Max	Średnia±Odch.St.	
F⁻	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	
HCOO⁻	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	
Cl⁻	0,88	1,93	1,64±0,39	0,33	1,17	0,44±0,22	3,70
NO₂⁻	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	
Br⁻	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	
NO₃⁻	5,44	9,20	6,76±1,4	0,37	1,80	1,02±0,32	6,51
PO₄³⁻	0,58	0,58	0,58±0,00	0,46	3,53	2,02±0,64	0,29
SO₄²⁻	6,05	12,61	7,8±2,5	1,63	6,89	3,4±1,4	2,31
Li⁺	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	
Na⁺	0,61	1,76	0,93±0,38	0,12	1,43	1,00±0,46	0,94
NH₄⁺	3,23	11,32	7,2±2,6	0,77	4,43	1,63±1,03	4,40
Mg²⁺	0,46	0,52	0,48±0,02	0,44	0,56	0,50±0,03	0,96
K⁺	0,14	0,68	0,28±0,18	0,12	0,78	0,27±0,19	1,02
Ca²⁺	0,02	0,12	0,07±0,05	0,05	0,34	0,13±0,10	0,55

Tabela 5.6. Stężenia kationów i anionów we frakcji PM10 zanieczyszczeń pyłowych powietrza zbieranych zimą 2018/2019 (listopad, grudzień 2018, styczeń, luty 2019) i latem 2018, (czerwiec, lipiec 2018) na stacji Złoty Róg w Krakowie (w $\mu\text{g}/\text{m}^3$). Ostatnia kolumna tabeli podaje stosunki średnich stężeń jonów mierzonych zimą 2018/2019 i latem 2018 na stacji.

Analit	Zima 2018/2019			Lato 2018			Zima/Lato
	Min	Max	Średnia±Odch.St.	Min	Max	Średnia±Odch.St.	
F⁻	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	
HCOO⁻	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	
Cl⁻	0,38	7,41	2,7±2,0	0,33	1,17	0,44±0,22	6,00
NO₂⁻	0,31	0,31	0,31±0,00	<LOQ	<LOQ	<LOQ	
Br⁻	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	
NO₃⁻	1,29	11,66	6,2±3,0	0,37	1,80	1,02±0,32	6,01
PO₄³⁻	0,45	7,14	3,6±2,4	0,46	3,53	2,02±0,64	1,79
SO₄²⁻	1,52	19,18	5,7±3,9	1,63	6,89	3,4±1,4	1,69
Li⁺	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	
Na⁺	0,11	4,48	1,9±1,3	0,12	1,43	1,00±0,46	1,95
NH₄⁺	0,82	13,24	5,2±3,6	0,77	4,43	1,6±1,1	3,21
Mg²⁺	0,44	0,79	0,54±0,08	0,44	0,56	0,50±0,03	1,08
K⁺	0,14	0,95	0,31±0,19	0,12	0,78	0,27±0,19	1,15
Ca²⁺	0,06	1,19	0,32±0,31	0,05	0,34	0,13±0,10	2,47

Tabela 5.7. Stężenia kationów i anionów we frakcji PM10 zanieczyszczeń pyłowych powietrza zbieranych zimą 2018 (luty 2018) oraz zimą 2018/2019, (listopad, grudzień 2018, styczeń, luty 2019) na stacji Żłoty Róg w Krakowie (w $\mu\text{g}/\text{m}^3$). Ostatnia kolumna tabeli podaje stosunki średnich stężeń jonów mierzonych zimą 2018/2019 oraz zimą 2018 na stacji.

Analit	Zima 2018			Zima 2018/2019			Zima2018/2019/ Zima2018
	Min	Max	Średnia±Odch. St.	Min	Max	Średnia±Odch. St.	
F^-	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	
HCOO^-	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	
Cl^-	0,88	1,93	1,64±0,39	0,38	7,41	2,7±2,0	1,62
NO_2^-	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,31	0,31	0,31±0,00	
Br^-	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	
NO_3^-	5,44	9,20	6,7±1,4	1,29	11,66	6,2±3,0	0,92
PO_4^{3-}	0,58	0,58	0,58±0,00	0,45	7,14	3,6±2,4	6,22
SO_4^{2-}	6,05	12,61	7,8±2,5	1,52	19,18	5,7±3,9	0,73
Li^+	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	
Na^+	0,61	1,76	0,93±0,38	0,11	4,48	1,9±1,3	2,08
NH_4^+	3,23	11,32	7,2±2,6	0,82	13,24	5,2±3,5	0,73
Mg^{2+}	0,46	0,52	0,48±0,02	0,44	0,79	0,54±0,08	1,12
K^+	0,14	0,68	0,28±0,18	0,14	0,95	0,31±0,19	1,11
Ca^{2+}	0,02	0,12	0,07±0,05	0,06	1,19	0,32±0,31	4,48

Tabela 5.8. Stężenia jonów we frakcji PM10 zanieczyszczeń pyłowych powietrza zbieranej zimą 2018 (luty 2018) na stacjach Aleje Krasińskiego i Złoty Róg w Krakowie (w $\mu\text{g}/\text{m}^3$). Ostatnia kolumna tabeli podaje stosunki średnich stężeń jonów mierzonych na stacjach Aleje Krasińskiego i Złoty Róg zimą 2018.

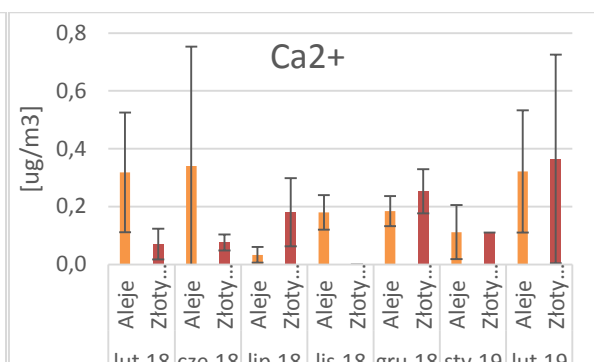
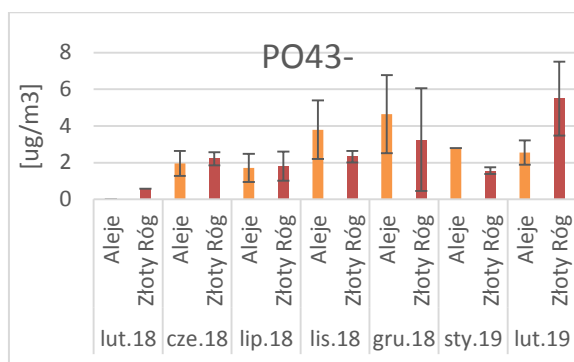
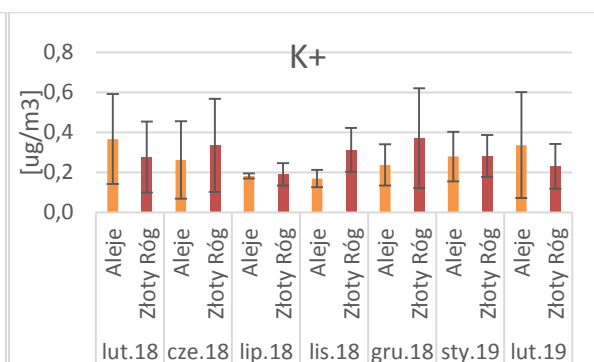
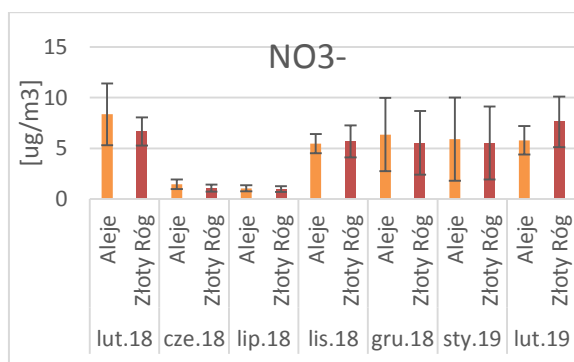
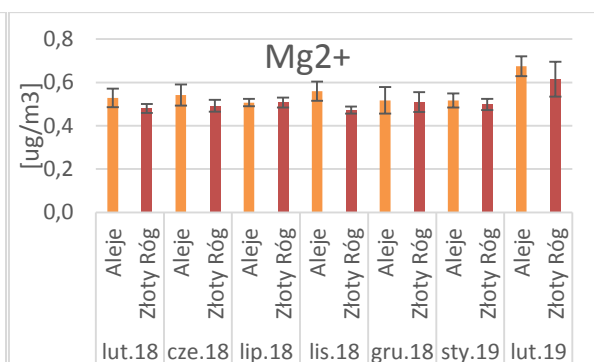
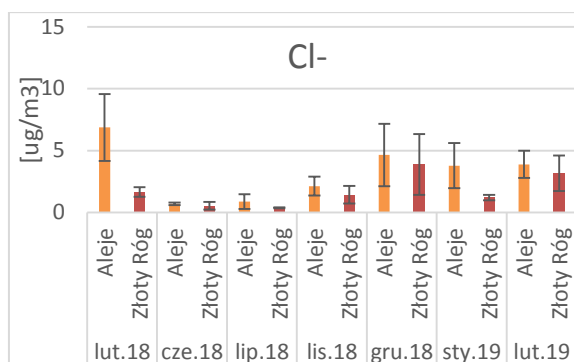
Analit	Aleje Krasińskiego			Złoty Róg			Aleje/Złoty Róg
	Min	Max	Średnia± Odch.St.	Min	Max	Średnia± Odch.St.	
F⁻	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	
HCOO⁻	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	
Cl⁻	3,58	11,36	6,9±2,7	0,88	1,93	1,64±0,39	4,18
NO₂⁻	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	
Br⁻	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	
NO₃⁻	3,44	12,96	8,4±3,1	5,44	9,20	6,7±1,4	1,25
PO₄³⁻	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,58	0,58	0,58±0,00	
SO₄²⁻	5,67	14,97	8,3±3,0	6,05	12,61	7,8±2,5	1,07
Li⁺	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	
Na⁺	1,19	6,18	3,1±1,8	0,61	1,76	0,93±0,38	3,32
NH₄⁺	2,35	12,82	6,4±3,6	3,23	11,32	7,2±2,6	0,90
Mg²⁺	0,47	0,60	0,53±0,04	0,46	0,52	0,48±0,02	1,10
K⁺	0,17	0,74	0,37±0,22	0,14	0,68	0,28±0,18	1,32
Ca²⁺	0,04	0,60	0,32±0,21	0,02	0,12	0,07±0,05	4,50

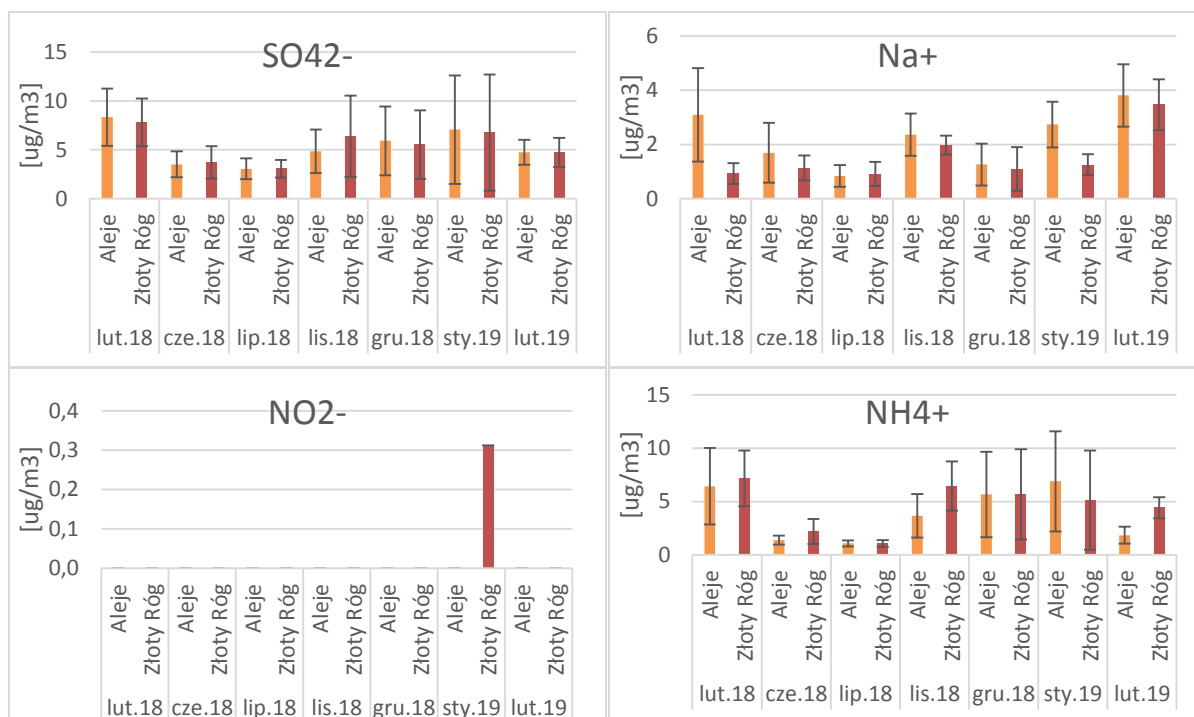
Tabela 5.9 Stężenia jonów we frakcji PM10 zanieczyszczeń pyłowych powietrza zbieranej latem 2018 (czerwiec, lipiec 2018) na stacjach Aleje Krasińskiego i Złoty Róg w Krakowie (w $\mu\text{g}/\text{m}^3$). Ostatnia kolumna tabeli podaje stosunki średnich stężeń jonów mierzonych na stacjach Aleje Krasińskiego i Złoty Róg latem 2018.

Analit	Aleje Krasińskiego			Złoty Róg			Aleje/Złoty Róg
	Min	Max	Średnia $\pm$ Odch.St.	Min	Max	Średnia $\pm$ Odch.St.	
F⁻	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	
HCOO⁻	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	
Cl⁻	0,33	1,85	0,79 $\pm$ 0,44	0,33	1,17	0,44 $\pm$ 0,22	1,78
NO₂⁻	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	
Br⁻	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	
NO₃⁻	0,54	2,38	1,25 $\pm$ 0,45	0,37	1,80	1,02 $\pm$ 0,32	1,22
PO₄³⁻	0,59	3,50	1,85 $\pm$ 0,73	0,46	3,53	2,02 $\pm$ 0,64	0,92
SO₄²⁻	1,24	6,82	3,3 $\pm$ 1,3	1,63	6,89	3,4 $\pm$ 1,4	0,97
Li⁺	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	
Na⁺	0,26	5,70	1,4 $\pm$ 1,0	0,12	1,43	1,00 $\pm$ 0,46	1,38
NH₄⁺	0,77	2,30	1,27 $\pm$ 0,40	0,77	4,43	1,6 $\pm$ 1,1	0,78
Mg²⁺	0,48	0,64	0,53 $\pm$ 0,04	0,44	0,56	0,50 $\pm$ 0,03	1,06
K⁺	0,12	0,77	0,24 $\pm$ 0,17	0,12	0,78	0,27 $\pm$ 0,19	0,89
Ca²⁺	0,01	1,57	0,29 $\pm$ 0,40	0,05	0,34	0,13 $\pm$ 0,10	2,28

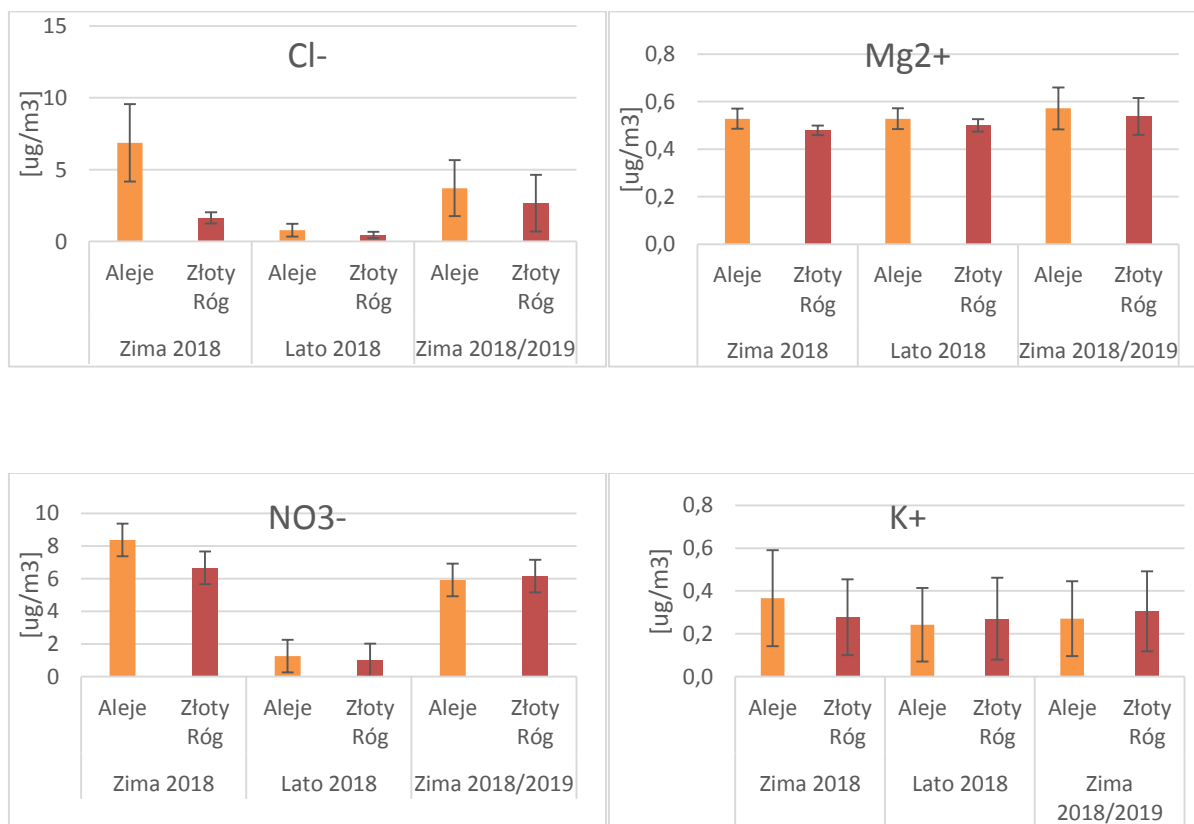
Tabela 5.10. Stężenia jonów we frakcji PM10 zanieczyszczeń pyłowych powietrza zbieranej zimą 2018/2019 (listopad, grudzień 2018, styczeń luty 2019) na stacjach Aleje Krasińskiego i Złoty Róg w Krakowie (w $\mu\text{g}/\text{m}^3$). Ostatnia kolumna tabeli podaje stosunki średnich stężeń jonów mierzonych na stacjach Aleje Krasińskiego i Złoty Róg zimą 2018/2019.

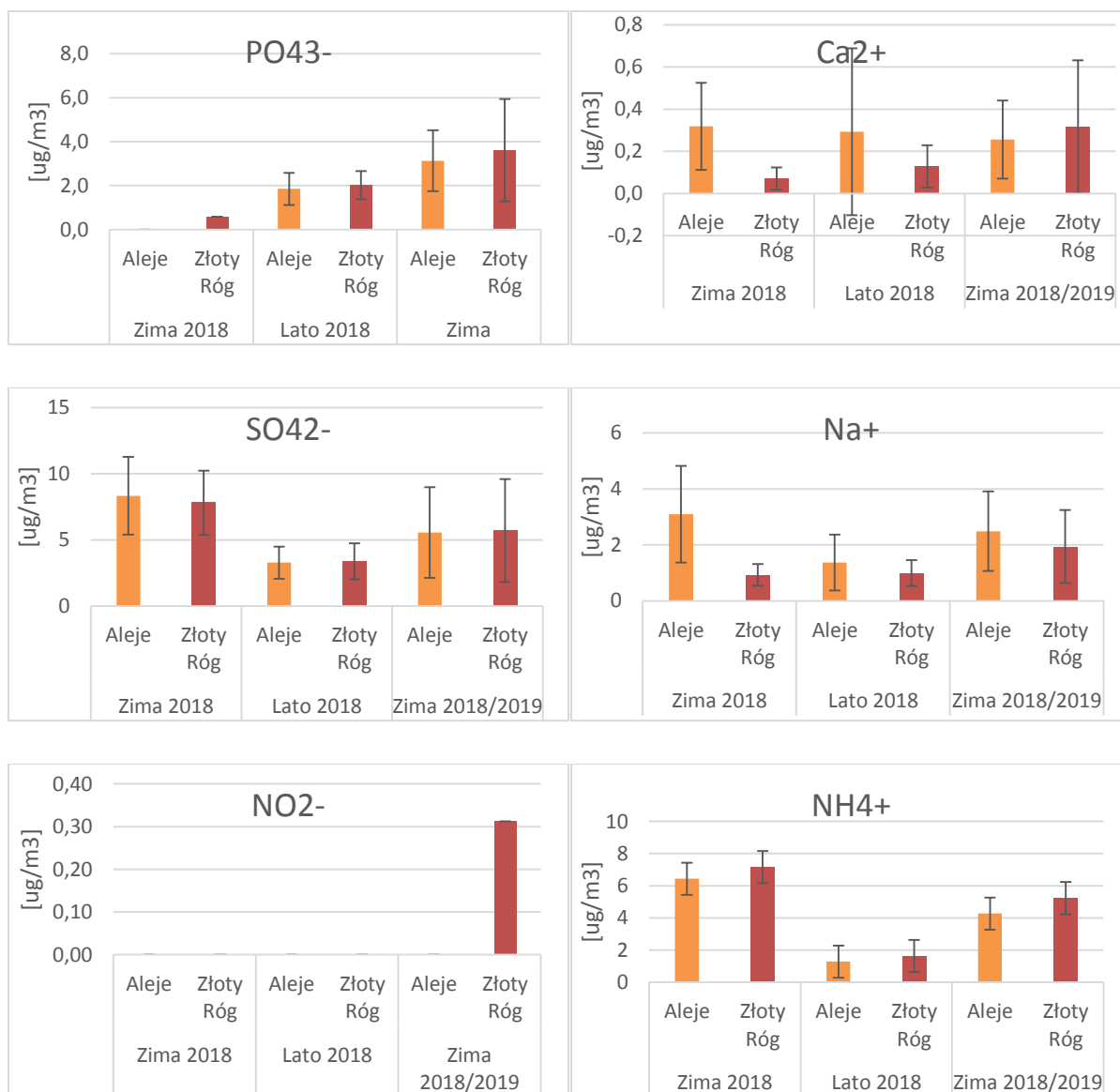
Analit	Aleje Krasińskiego			Złoty Róg			Aleje/Złoty Róg
	Min	Max	Średnia $\pm$ Odch.St.	Min	Max	Średnia $\pm$ Odch.St.	
F⁻	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	
HCOO⁻	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	
Cl⁻	0,88	8,28	3,7 $\pm$ 2,0	0,38	7,41	2,7 $\pm$ 2,0	1,39
NO₂⁻	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,31	0,31	0,31 $\pm$ 0,00	
Br⁻	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	
NO₃⁻	1,85	13,17	5,9 $\pm$ 2,9	1,29	11,66	6,2 $\pm$ 3,0	0,96
PO₄³⁻	1,74	6,78	3,1 $\pm$ 1,4	0,45	7,14	3,6 $\pm$ 2,4	0,87
SO₄²⁻	1,98	19,03	5,6 $\pm$ 3,5	1,52	19,18	5,7 $\pm$ 3,9	0,97
Li⁺	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	
Na⁺	0,73	6,25	2,5 $\pm$ 1,4	0,11	4,48	1,9 $\pm$ 1,3	1,28
NH₄⁺	0,84	13,56	4,3 $\pm$ 3,8	0,82	13,24	5,2 $\pm$ 3,6	0,82
Mg²⁺	0,45	0,75	0,57 $\pm$ 0,09	0,44	0,79	0,54 $\pm$ 0,08	1,06
K⁺	0,11	0,99	0,27 $\pm$ 0,17	0,14	0,95	0,31 $\pm$ 0,19	0,87
Ca²⁺	0,00	0,80	0,26 $\pm$ 0,18	0,06	1,19	0,32 $\pm$ 0,31	0,81





Rys. 5.1 Stężenia jonów dla wybranych miesięcy dla stacji Aleje i Złoty Róg w Krakowie. Na wykresie zaznaczone zostały odchylenia standardowe stężeń.





Rys. 5.2 Sezonowe porównanie wyników stężeń jonów na stacjach Aleje i Złoty Róg w Krakowie. Na wykresie zaznaczone zostały odchylenia standardowe stężeń.

6. Analiza zawartości frakcji węglowej (węgiel organiczny i elementarny)

Analizie zawartości frakcji węglowej (węgiel organiczny i elementarny) metodą termo-optyczną poddanych zostało 105 próbek frakcji PM_{10} reprezentujących miesiąc luty 2018, okres letni 2018 oraz sezon grzewczy 2018/2019, w tym 53 próbki pochodzące ze stacji Aleje Krasieńskiego oraz 52 próbki reprezentujące stację Złoty Róg.

Wycinki kołowe filtrów o średnicy 1 cm zastosowano (bez obróbki wstępnej) do analizy stężenia węgla organicznego (OC) i elementarnego (EC) metodą termo-optyczną za pomocą analizatora OC/EC firmy Sunset Laboratory OCEC Aerosol Analyzer, z użyciem standaryzowanego programu temperaturowego EUSAAR2 do pomiarów węgla organicznego i elementarnego pochodzenia atmosferycznego.

Program temperaturowy EUSAAR2 obejmuje dwa etapy. Pierwszy etap składa się z następujących czterech podetapów temperaturowych (200 °C przez 120 sekund; 300 °C przez 150 sekund; 450 °C przez 180 sekund; 650 °C przez 180 sekund) oddziałujących na próbkę w atmosferze czystego helu. Natomiast następujące po sobie podetapy fazy drugiej (500 °C przez 120 sekund; 550 °C przez 120 sekund; 700 °C przez 70 sekund; 850 °C przez 80 sekund) odbywają się w atmosferze utleniającej (końcowe stężenia tlenu/helu wynoszą 2%/98%). W początkowej fazie grzania próbki, związki organiczne są odparowywane i utleniane do CO₂, przy czym pewien procent związków organicznych może zostać pirolitycznie przekształcony w węgiel elementarny. Podczas drugiej fazy zarówno pierwotny węgiel elementarny, jak i węgiel wytwarzany przez pirolizę podczas pierwszej fazy są utleniane do CO₂. CO₂ wytwarzany podczas obu faz jest wykrywany przez niedyspersyjny detektor podczerwieni. Pod koniec każdego okresu analizy przyrząd jest automatycznie kalibrowany przez wstrzyknięcie gazu kalibracyjnego (5% metanu w He).

Dokładność i powtarzalność wyników była regularnie kontrolowana poprzez oznaczenia sacharozy zawierającej 50 µg węgla w 10 µl roztworu lub przy użyciu filtrów referencyjnych. Wartości granic oznaczalności dla węgla organicznego (OC) oraz elementarnego (EC) wynoszą odpowiednio 0,30 µg/m³ oraz 0,015 µg/m³ [4, 5].

Stężenia węgla organicznego i elementarnego we frakcji PM₁₀ zanieczyszczeń pyłowych powietrza zimą 2018 oraz latem 2018 na stacji Aleje Krasińskiego w Krakowie zamieszczono w tabeli 6.1. W tabeli 6.2 zamieszczono analogiczne wyniki dotyczące zimy 2018/2019 i lata 2018. Natomiast tabela 6.3 zawiera porównanie stężeń OC/EC dla zimy 2018 oraz 2018/2019. Stężenia węgla organicznego i elementarnego we frakcji PM₁₀ zanieczyszczeń pyłowych powietrza zimą 2018 oraz latem 2018 na stacji Złoty Róg w Krakowie zamieszczono w tabeli 6.4. W tabeli 6.5 zamieszczono analogiczne wyniki dla lata 2018 i zimy 2018/2019. Natomiast tabela 6.6 zawiera porównanie stężeń OC/EC zimą 2018 i zimą 2018/2019.

Wyniki porównawcze stężeń węgla organicznego (OC) i elementarnego (EC) dla wybranych miesięcy dla obu stacji umieszczono na rysunku 6.1. Natomiast na rysunku 6.2 umieszczono wyniki porównawcze stężeń węgla organicznego (OC) i elementarnego (EC) w sezonie letnim i zimowych dla obu stacji.

Tabela 6.1. Stężenia węgla organicznego (OC), węgla elementarnego (EC) oraz węgla całkowitego (TC) we frakcji PM10 zanieczyszczeń pyłowych powietrza zbieranej zimą 2018 (luty 2018) i latem 2018 (czerwiec, lipiec 2018) na stacji Aleje Krasińskiego w Krakowie (w $\mu\text{g}/\text{m}^3$). Ostatnia kolumna tabeli podaje stosunki średnich stężeń OC, EC i TC mierzonych zimą 2018 i latem 2018 na stacji.

Analit	Zima 2018			Lato 2018			Zima/Lato
	Min	Max	Średnia $\pm$ Odch.St.	Min	Max	Średnia $\pm$ Odch.St.	
OC	14,56	46,51	28 $\pm$ 13	5,79	13,01	9,4 $\pm$ 1,9	3,00
EC	4,71	9,29	6,5 $\pm$ 1,8	3,38	8,38	6,1 $\pm$ 1,5	1,07
TC	19,37	52,60	35 $\pm$ 13	9,36	19,00	15,4 $\pm$ 2,9	2,24

Tabela 6.2. Stężenia węgla organicznego (OC), węgla elementarnego (EC) oraz węgla całkowitego (TC) we frakcji PM10 zanieczyszczeń pyłowych powietrza zbieranych zimą 2018/2019 (listopad, grudzień 2018, styczeń, luty 2019) i latem 2018, (czerwiec, lipiec 2018) na stacji Aleje Krasińskiego w Krakowie (w $\mu\text{g}/\text{m}^3$). Ostatnia kolumna tabeli podaje stosunki średnich stężeń OC, EC i TC mierzonych zimą 2018/2019 i latem 2018 na stacji.

Analit	Zima 2018/2019			Lato 2018			Zima/Lato
	Min	Max	Średnia $\pm$ Odch.St.	Min	Max	Średnia $\pm$ Odch.St.	
OC	7,90	63,54	24 $\pm$ 14	5,79	13,01	9,4 $\pm$ 1,9	2,54
EC	2,83	14,30	7,3 $\pm$ 3,0	3,38	8,38	6,1 $\pm$ 1,5	1,21
TC	10,73	72,43	31 $\pm$ 16	9,36	19,00	15,4 $\pm$ 2,9	2,02

Tabela 6.3. Stężenia węgla organicznego (OC), węgla elementarnego (EC) oraz węgla całkowitego (TC) we frakcji PM10 zanieczyszczeń pyłowych powietrza zbieranych zimą 2018 (luty 2018) oraz zimą 2018/2019, (listopad, grudzień 2018, styczeń, luty 2019) na stacji Aleje Krasińskiego w Krakowie (w $\mu\text{g}/\text{m}^3$). Ostatnia kolumna tabeli podaje stosunki średnich stężeń OC, EC i TC mierzonych zimą 2018/2019 oraz zimą 2018 na stacji.

Analit	Zima 2018			Zima 2018/2019			Zima2018/2019/Zima2018
	Min	Max	Średnia±Odch.St.	Min	Max	Średnia±Odch.St.	
OC	14,56	46,51	28±13	7,90	63,54	24±14	0,85
EC	4,71	9,29	6,5±1,8	2,83	14,30	7,3±2,8	1,14
TC	19,37	52,60	35±13	10,73	72,43	31±16	0,90

Tabela 6.4. Stężenia węgla organicznego (OC), węgla elementarnego (EC) oraz węgla całkowitego (TC) we frakcji PM10 zanieczyszczeń pyłowych powietrza zbieranej zimą 2018 (luty 2018) i latem 2018 (czerwiec, lipiec 2018) na stacji Złoty Róg w Krakowie (w $\mu\text{g}/\text{m}^3$). Ostatnia kolumna tabeli podaje stosunki średnich stężeń OC, EC i TC mierzonych zimą 2018 i latem 2018 na stacji.

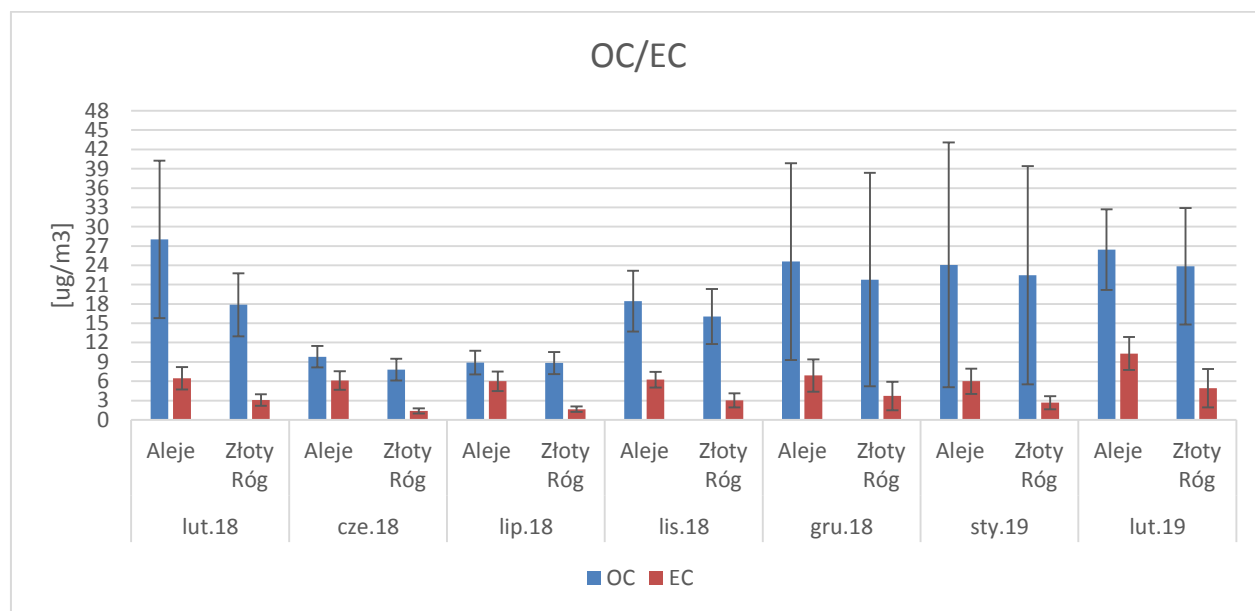
Analit	Zima 2018			Lato 2018			Zima/Lato
	Min	Max	Średnia±Odch.St.	Min	Max	Średnia±Odch.St.	
OC	12,64	24,84	18±5,0	4,99	12,28	8,3±1,8	2,16
EC	2,17	4,86	3,07±0,91	0,59	2,47	1,51±0,44	2,03
TC	14,82	29,69	20,9±5,8	5,58	13,57	9,8±2,0	2,14

Tabela 6.5. Stężenia węgla organicznego (OC), węgla elementarnego (EC) oraz węgla całkowitego (TC) we frakcji PM10 zanieczyszczeń pyłowych powietrza zbieranych zimą 2018/2019 (listopad, grudzień 2018, styczeń, luty 2019) i latem 2018, (czerwiec, lipiec 2018) na stacji Złoty Róg w Krakowie (w $\mu\text{g}/\text{m}^3$). Ostatnia kolumna tabeli podaje stosunki średnich stężeń OC, EC i TC mierzonych zimą 2018/2019 i latem 2018 na stacji.

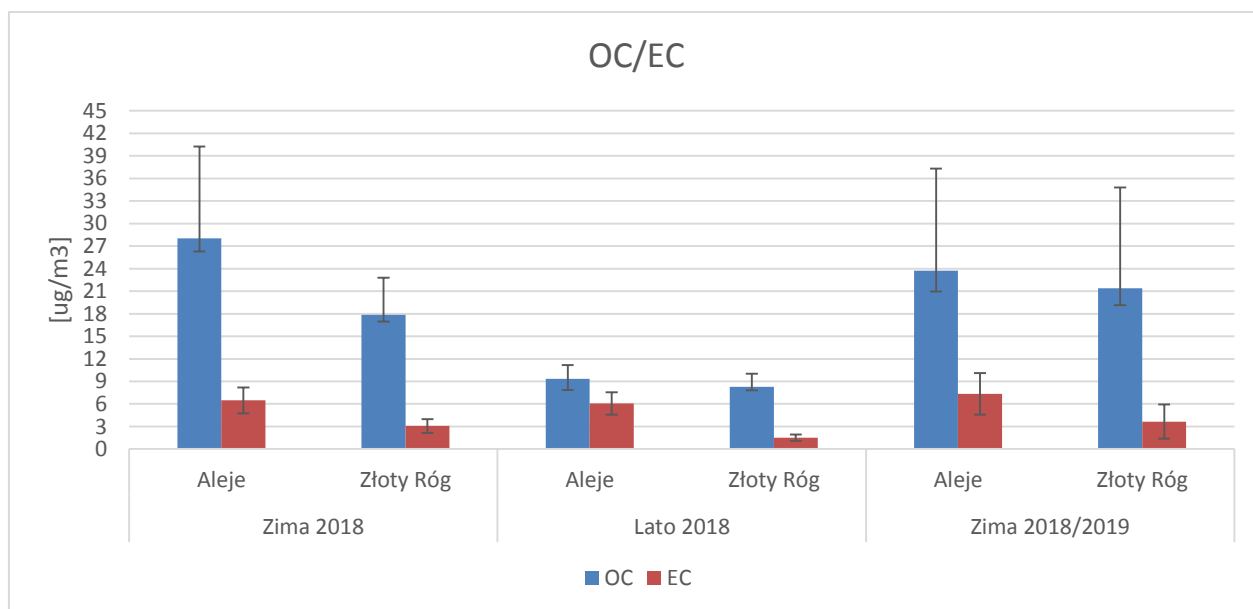
Analit	Zima 2018/2019			Lato 2018			Zima/Lato
	Min	Max	Średnia±Odch.St.	Min	Max	Średnia±Odch.St.	
OC	6,65	57,15	21±14	4,99	12,28	8,3±1,8	2,59
EC	1,16	11,35	3,7±2,3	0,59	2,47	1,51±0,44	2,42
TC	7,95	61,33	25±15	5,58	13,57	9,8±2,0	2,56

Tabela 6.6. Stężenia węgla organicznego (OC), węgla elementarnego (EC) oraz węgla całkowitego (TC) we frakcji PM10 zanieczyszczeń pyłowych powietrza zbieranych zimą 2018 (luty 2018) oraz zimą 2018/2019, (listopad, grudzień 2018, styczeń, luty 2019) na stacji Złoty Róg w Krakowie (w $\mu\text{g}/\text{m}^3$). Ostatnia kolumna tabeli podaje stosunki średnich stężeń OC, EC i TC mierzonych zimą 2018/2019 oraz zimą 2018 na stacji.

Analit	Zima 2018			Zima 2018/2019			Zima2018/2019/ Zima2018
	Min	Max	Średnia $\pm$ Odch.St.	Min	Max	Średnia $\pm$ Odch.St.	
OC	12,64	24,84	17,9 $\pm$ 5,0	6,65	57,15	21 $\pm$ 14	1,20
EC	2,17	4,86	3,07 $\pm$ 0,91	1,16	11,35	3,7 $\pm$ 2,3	1,19
TC	14,82	29,69	20,9 $\pm$ 5,8	7,95	61,33	25 $\pm$ 15	1,20



Rys. 6.1 Średnie stężenia węgla organicznego (OC) i elementarnego (EC) dla wybranych miesięcy dla stacji Aleje Krasińskiego i Złoty Róg w Krakowie. Na wykresie zaznaczone zostały odchylenia standardowe raportowanych średnich stężeń dla analizowanych miesięcy.



Rys. 6.2. Porównanie średnich poziomów stężeń węgla organicznego (OC) i węgla elementarnego (EC) we frakcji PM₁₀ pyłów zawieszonych zbieranych na stacji Aleje Krasińskiego oraz stacji Złoty Róg w Krakowie, w okresie letnim i zimowych. Na wykresie zaznaczone zostały odchylenia standardowe raportowanych stężeń.

Udział węgla organicznego (OC) we frakcji PM₁₀ pyłu zawieszonego mieścił się w szerokich zakresach dla obydwu stacji monitoringowych, od 6,65 do 63,54 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (zima) oraz od 4,99 do 13,01 (lato). Stężenia węgla elementarnego (EC) we frakcji PM₁₀ pyłu zawieszonego wynosiły od 1,16 do 14,30 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ w okresie zimowym oraz od 0,59 do 8,38 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ w okresie letnim. Średnie wartości stężeń węgla organicznego (OC) zimą i latem na stacjach Aleje Krasińskiego i Złoty Róg wynosiły odpowiednio 24 i 9,4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ oraz 21 i 8,3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Średnie wartości stężeń węgla elementarnego (EC) zimą i latem na stacjach Aleje Krasińskiego i Złoty Róg wynosiły odpowiednio 7,3 i 6,1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ oraz 3,7 i 1,51 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

Stężenia OC wykazywały typową zmienność sezonową dla obydwu stacji. Stężenia EC również wykazywały typową zmienność sezonową na stacji Złoty Róg, natomiast na stacji Aleje Krasińskiego średnie wartości stężeń EC wykazały niewielkie różnice sezonowe, co jest kolejnym potwierdzeniem znacznego udziału komunikacji w emisji zanieczyszczeń w tej lokalizacji. Stosunek średnich wartości stężeń zima 2018/2019 do lata 2018 dla OC i EC uzyskanych dla danych pomiarowych ze stacji Złoty Róg wynoszą odpowiednio 2,59 i 2,42. Stosunki te dla stacji Aleje Krasińskiego wynoszą odpowiednio 2,54 oraz 1,21. Znacznie niższa

wartość uzyskana dla okresu letniego na stacji Aleje Krasińskiego wskazuje na zmianę profilu udziału źródeł emisji zanieczyszczeń.

Stosunki średnich wartości stężeń OC uzyskane na stacjach Aleje Krasińskiego i Złoty Róg wynoszą 1,11 dla zimy oraz 1,13 dla lata. Natomiast stosunki średnich wartości stężeń EC uzyskane na stacjach Aleje Krasińskiego i Złoty Róg wynoszą 2,00 dla zimy oraz 4,00 dla lata, co również wskazuje na różny udział źródeł na wybranych do analizy stacjach. Uzyskane wyniki dla węgla elementarnego wskazują, że w okresie zimowym źródłami EC w lokalizacji stacji Aleje Krasińskiego stanowią transport i spalanie węgla w piecach domowych.

W środowisku miejskim typowymi źródłami frakcji węglowej są paliwa kopalne, spalanie biomasy, ruch drogowy, przemysł oraz procesy tworzenia aerozoli wtórnych towarzyszące między innymi transportowi na duże odległości [6-8]. Węgiel elementarny pochodzi głównie z niepełnego spalania paliw kopalnych, spalania biomasy i innych materiałów zawierających węgiel. Węgiel elementarny jest jednym z typowych zanieczyszczeń komunikacyjnych pochodzących z niepełnego spalania paliw oraz ścierania nawierzchni drogowych i opon samochodowych. Węgiel organiczny może pochodzić bezpośrednio ze źródeł emisji (określany jest jako pierwotny węgiel organiczny), a także wiele związków organicznych może być wynikiem procesów wtórnych zachodzących z udziałem różnych prekursorów (wtórny węgiel organiczny). Współistnienie różnych źródeł węgla odzwierciedlają zmienne stosunki węgla organicznego do elementarnego (OC/EC) [9,10].

Według danych literaturowych niski stosunek OC/EC może być związany z emisją tzw. „fresh traffic aerosol” (1,7 – 2,3). Podczas gdy wyższych współczynników OC/EC można spodziewać się w przypadku ogrzewania budynków mieszkalnych (spalanie węgla 1,3 – 6,3, spalanie drewna: 2,8 – 7,5; gaz ziemny: 12,7) [11-15].

Wyznaczone średnie wartości OC/EC dla stacji Złoty Róg wyniosły odpowiednio 5,81 (zima 2018) i 5,84 (zima 2018/2019) oraz 5,47 (lato 2018). Na stacji Aleje Krasińskiego średnie wartości OC/EC wyniosły odpowiednio 4,3 (zima 2018) i 3,2 (zima 2018/2019) oraz 1,5 (lato 2018). Wyniki uzyskane dla badanych stacji monitoringowych wskazują na różne udziały źródeł w poszczególnych lokalizacjach. Niższe wartości OC/EC notowane dla stacji Aleje Krasińskiego

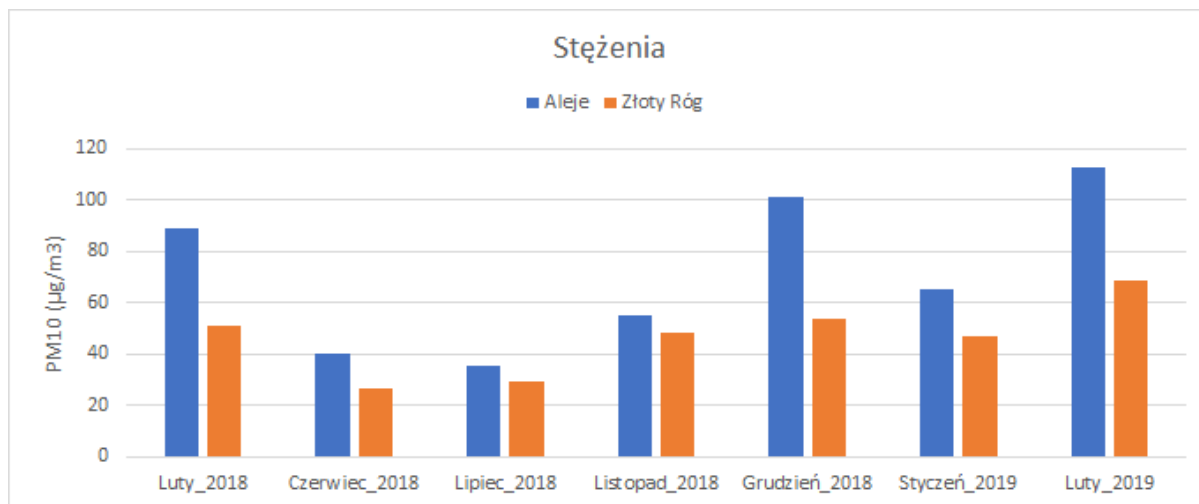
potwierdzają wysoki udział transportu w emisji zanieczyszczeń w tej lokalizacji, szczególnie w okresie letnim, uzyskana wartość $OC/EC = 1,5$ wskazuje na tzw. "fresh traffic aerosol" jako główne źródło zanieczyszczeń pyłowych.

Udział analizowanych składników jonów oraz frakcji węglowej wyniósł średnio 68% i 54% latem dla stacji Aleja Krasińskiego i Złotego Rogu, oraz odpowiednio 76% i 94% zimą. W tym udział frakcji węglowej na którą składa się węgiel organiczny i elementarny na stacji Aleja Krasińskiego zarówno w sezonie letnim jak i zimowym wynosił średnio 42%. Na stacji Złoty Róg udział frakcji węglowej wynosił 46% zimą i 38% latem.

Średnie wartości stężeń dla węgla elementarnego na stacji Złoty Róg również wykazywały znaczną zmienność sezonową. Natomiast średnie wartości stężeń węgla elementarnego na stacji Aleja Krasińskiego zarówno w sezonie letnim jak i zimowym były na bardzo zbliżonym poziomie, co potwierdza duży wpływ transportu na udział tego czynnika.

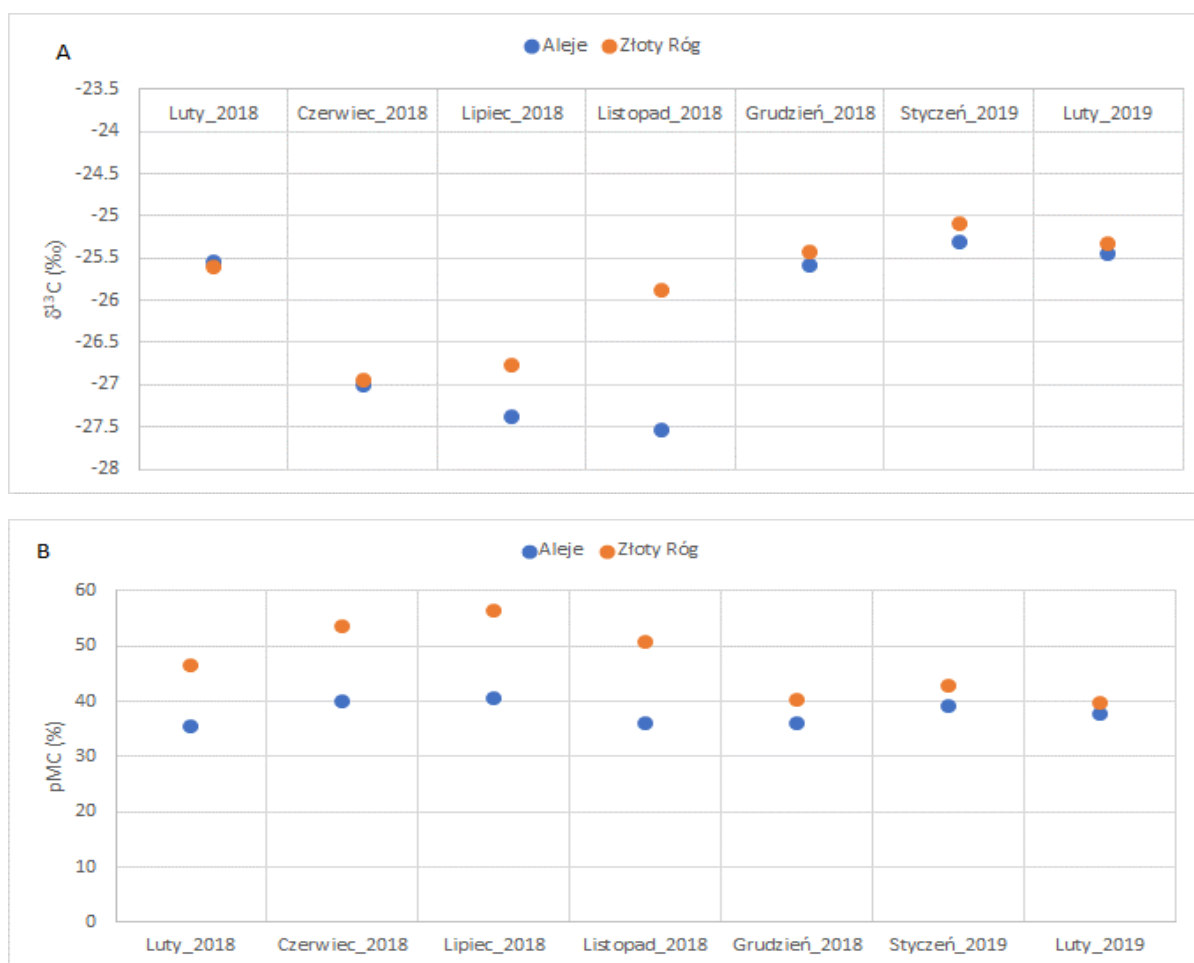
7. Analiza składu izotopowego węgla we frakcji węglowej pyłu PM10

Ze względu na ilość węgla koniecznego do przeprowadzenia analiz zawartości radiowęgla konieczne było zagregowanie posiadanych próbek w okresach miesięcznych. Okresy agregacji próbek oraz średnie stężenia uzyskane dla próbek zagregowanych przedstawia rys 7.1.



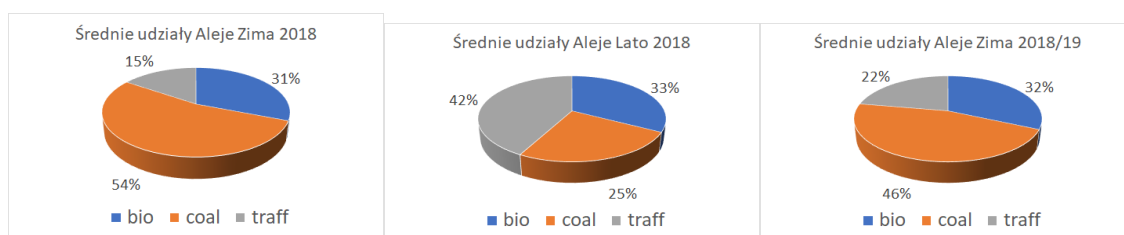
Rysunek 7.1 Wartości średnich stężeń frakcji PM10 pyłu zawieszonego dla próbek zagregowanych w okresach miesięcznych dla stacji Aleje Krasieńskiego (kolor niebieski) oraz Złoty Róg (kolor pomarańczowy).

Uzyskane w ten sposób zagregowane próbki zostały poddane preparatyce polegającej na konwersji całkowitego węgla zawartego w pyłe zawieszonym na dwutlenek węgla poprzez kontrolowane spalenie w rurkach kwarcowych w temperaturze 950°C. Uzyskane w ten sposób próbki gazowego CO₂ zostały następnie oczyszczone oraz zmierzone na spektrometrze masowym w celu określenia stosunku izotopu ¹³C do ¹²C (pomiar wykonany na spektrometrze Finnigan Delta S w Pracowni Spektrometrii Mas WFiIS AGH) oraz na akceleratorowym spektrometrze masowym w celu określenia zawartości izotopu ¹⁴C (pomiar wykonany w Poznańskim Laboratorium Radiowęglowym). Uzyskane wyniki stężeń oraz skład izotopowy dla próbek zagregowanych przedstawia rys 7.2 a i b.

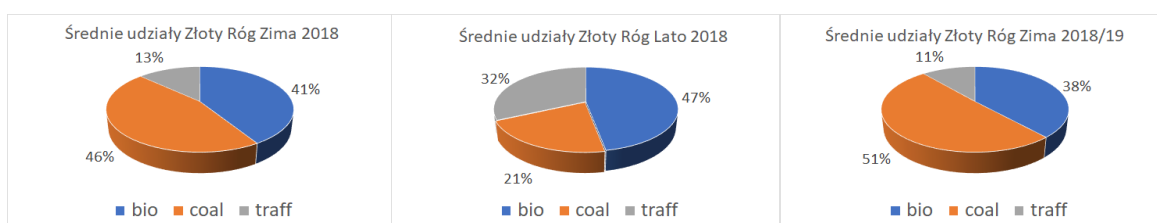


Rysunek 7.2. Wartości składu izotopowego węgla ^{13}C ($\delta^{13}\text{C}$) (rys. A) oraz procentowego udziału węgla współczesnego (Percent of Modern Carbon – pMC) (rys. B) dla próbek pyłu zawieszonego PM10 zagregowanych miesięcznie, zebranych na stacjach Aleje Krasińskiego (kolor niebieski) oraz Złoty Róg (kolor pomarańczowy).

Uzyskane w ten sposób wyniki izotopowe posłużyły następnie do obliczenia bilansu izotopowo-masowego pozwalającego na określenie procentowego udziału węgla pochodzącego ze spalania węgla kamiennego, emisji komunikacyjnych (spalanie paliw płynnych, ścieranie opon i asfaltu) oraz źródeł biogenicznych (emisje naturalne oraz spalanie biomasy) w całkowitym węglu zawartym w badanych próbkach pyłów zawieszonych. Obliczone udziały emisji biogenicznych, spalania węgla oraz emisji związanych z komunikacją dla próbek uśrednionych sezonowo przedstawiają rys 7.3 i 7.4.

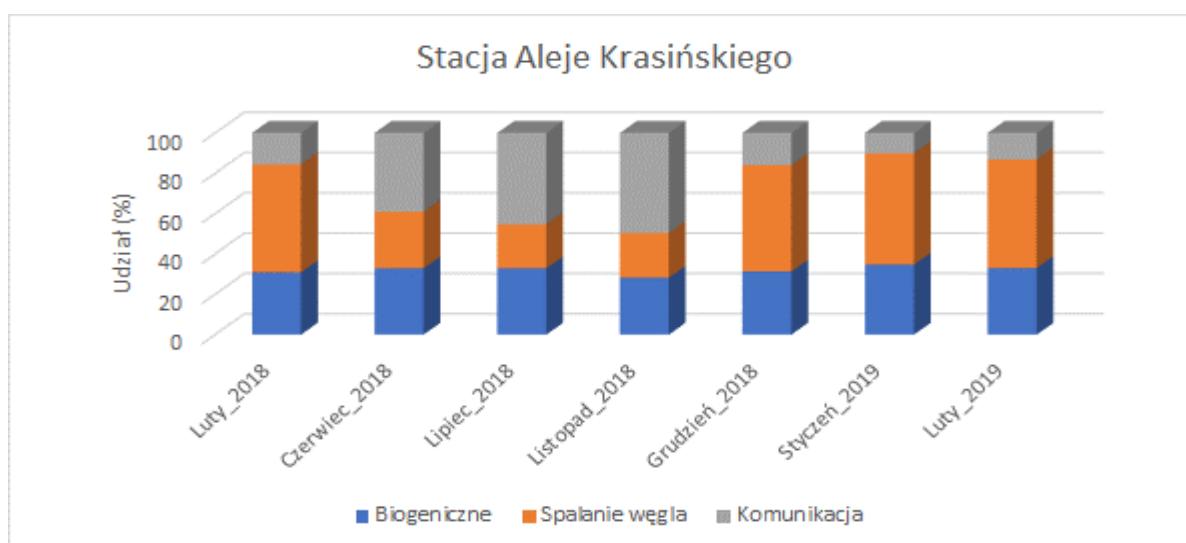


Rysunek 7.3. Udział procentowy trzech głównych źródeł emisji frakcji węglowej pyłów zawieszonych PM10 w Krakowie obliczone dla trzech analizowanych okresów (zima 2018, lato 2018 i zima 2018/2019) dla stacji Aleja Krasieńskiego. Kolorem niebieskim oznaczona jest składowa biogeniczna, kolorem pomarańczowym spalanie węgla a kolorem szarym emisje komunikacyjne.

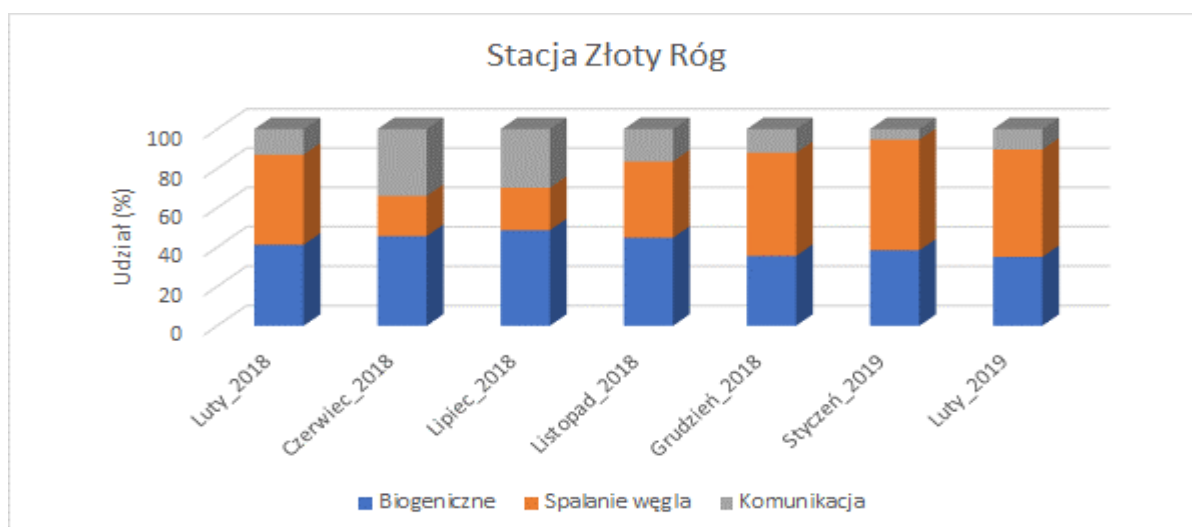


Rysunek 7.4. Udział procentowy trzech głównych źródeł emisji frakcji węglowej pyłów zawieszonych PM10 w Krakowie obliczone dla trzech analizowanych okresów (zima 2018, lato 2018 i zima 2018/2019) dla stacji Złoty Róg. Kolorem niebieskim oznaczona jest składowa biogeniczna, kolorem pomarańczowym spalanie węgla a kolorem szarym emisje komunikacyjne.

Na rysunkach 7.5 i 7.6 przedstawiono wyniki obliczeń udziału procentowego trzech głównych źródeł emisji frakcji węglowej w rozbięciu na poszczególne miesiące.



Rysunek 7.5. Średni miesięczny udział procentowy trzech głównych źródeł emisji frakcji węglowej pyłów zawieszonych PM10 dla stacji Al. Krasieńskiego.



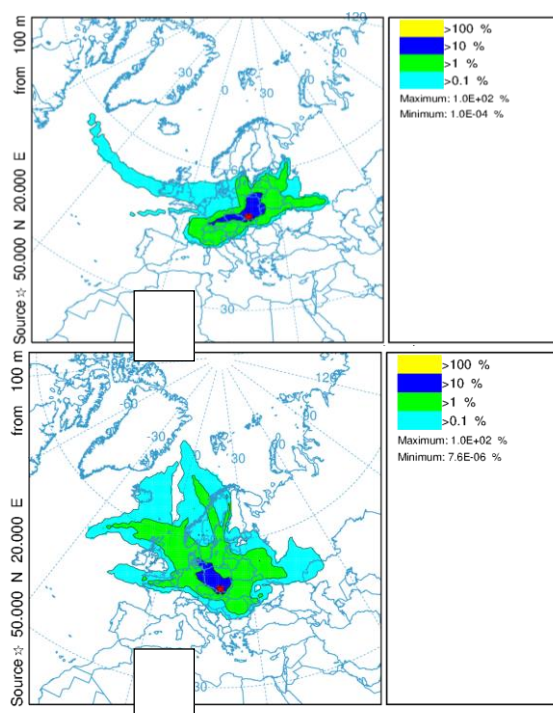
Rysunek 7.6. Średni miesięczny udział procentowy trzech głównych źródeł emisji frakcji węglowej pyłów dla stacji Złoty Róg.

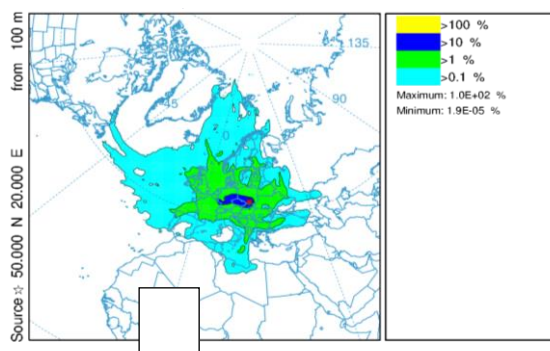
Zaprezentowane powyżej wyniki wykazują wspólny trend pokazujący na dominujące źródło frakcji węglowej w postaci spalania węgla kamiennego w okresach zimowych (46-54%) natomiast w okresie letnim udział poszczególnych źródeł różni się znacząco między stacjami. Na stacji Al. Krasińskiego dominuje latem komunikacja stanowiąc 42% udziału, natomiast na stacji Złoty Róg dominującym źródłem węgla w pyłe zawieszonym latem są źródła biogeniczne stanowiące 47%, do których zaliczamy emisje ze spalania biomasy oraz naturalne emisje biosferyczne (emisja lotnych związków organicznych). Udział emisji ze spalania węgla kamiennego latem spada do 21-25%. Prawdopodobnie w tym okresie znaczny udział tej emisji może pochodzić ze źródeł przemysłowych. Porównując okresy zimy 2018 i 2019 można zauważyć, że udział spalania węgla zmalał nieznacznie na stacji Aleje Krasińskiego, natomiast wzrósł na stacji Złoty Róg, jednak ze względu na różne okresy porównywane dla obu zim obserwowane zmiany mogą stanowić fluktuację statystyczną, bądź mogą być spowodowane odmiennymi warunkami meteorologicznymi wpływającymi na kumulację zanieczyszczeń w mieście. Analiza średnich wartości miesięcznych pokazuje, że policzone udziały w poszczególnych porach roku nie podlegają znaczącym wahaniom z wyjątkiem listopada 2018, kiedy obserwowano udziały poszczególnych źródeł emisji odpowiadające bardziej okresowi lata niż zimy. Mogą za to odpowiadać stosunkowo wysokie temperatury powietrza utrzymujące się przez pierwszą połowę miesiąca (średnio powyżej 10°C) podczas gdy w czasie pozostałych miesięcy zimy 2019 temperatura oscylowała w okolicach -3°C.

8. Analiza kierunków napływu mas powietrza na podstawie modelowania wstecznych trajektorii

W celu określenia kierunków napływu mas powietrza odpowiadających trzem analizowanym okresom (tj. Zima 2018, Lato 2018 i Zima 2018/2019), policzono za pomocą modelu „HySplit” [4] wsteczne trajektorie mas powietrza. Wybrano długość trajektorii wynoszącą 96 godzin, co odpowiada 4 dniom wstecz. Trajektorie były liczone dla analizowanych okresów co 1 godz. Jako dane wejściowe pól meteorologicznych do modelu użyto danych rastrowych reanaliz przygotowywanych wspólnie przez National Center for Environmental Prediction (NCEP) i National Center for Atmospheric Research (NCAR). Dane mają rozdzielczość poziomą $2.5 \times 2.5^\circ$ oraz 18 poziomów zaczynających się na powierzchni Ziemi a kończących na poziomie 10 hPa. Dane dostępne są dla okresu od 1.01.1948 do chwili obecnej, z rozdzielczością 6 godzinną. Na podstawie policzonych trajektorii obliczono mapy gęstości obrazujące jaki procent trajektorii przechodził nad danym wycinkiem terenu. Mapy wykonano w rozdzielczości $1 \times 1^\circ$. Mapa barwna prezentuje gęstość w skali logarytmicznej.

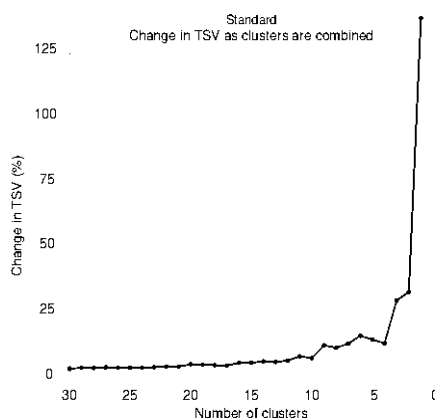
Poniższe rysunki przedstawiają obliczone gęstości trajektorii odpowiadające obszarom napływu mas powietrza do Krakowa dla trzech okresów (Zima 2018, Lato 2018 i Zima 2018/2019).



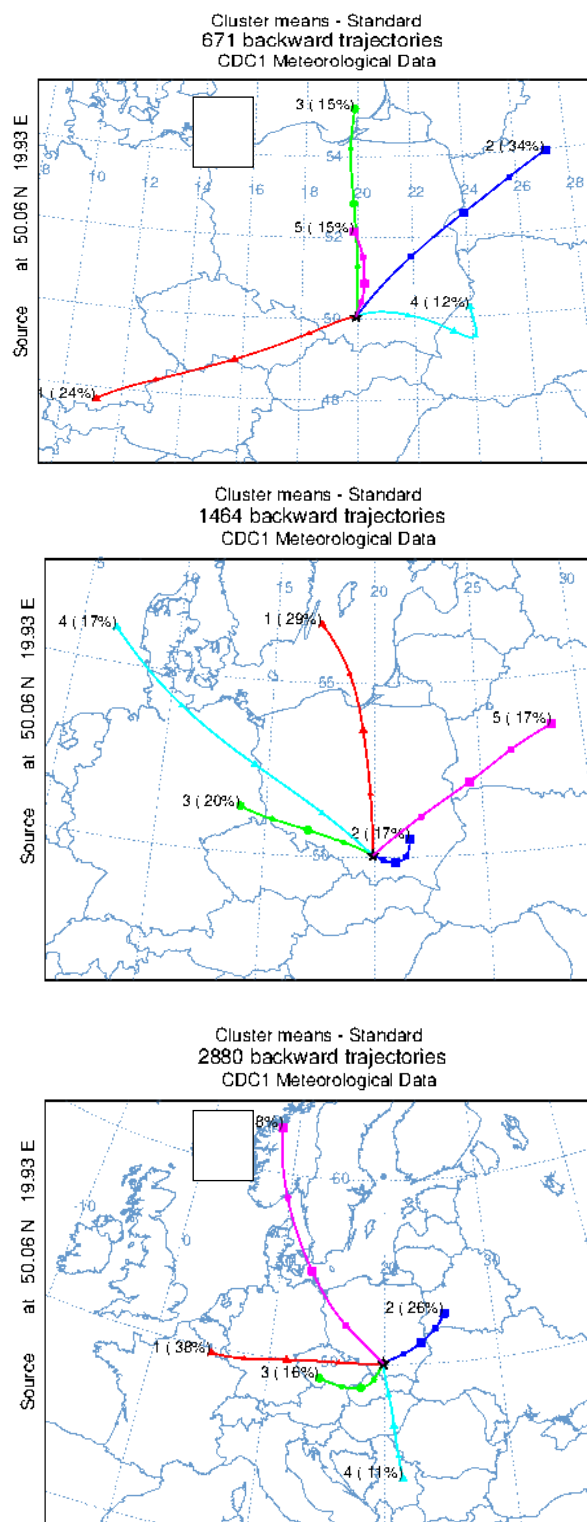


Rysunek 8.1. Mapy gęstości trajektorii wstecznych dla Krakowa obliczone dla trzech okresów (A - Zima 2018, B – Lato 2018, C – Zima 2018/2019).

W kolejnym kroku na podstawie policzonych wstecznych trajektorii mas powietrza wykonano analizę klastrową pokazującą kształt średnich trajektorii odpowiadających charakterystycznym kierunkom napływu powietrza oraz ich procentowy udział dla tych samych okresów. Optymalna ilość analizowanych klastrow wynosząca 5 została przyjęta na podstawie kształtu funkcji całkowitej przestrzennej wariancji (Total Spatial Variance – TSV) wyrażanej w procentach (próg gwałtownej zmiany wartości TSV) (Rys. 8.2). Wyniki analizy klastrowej przedstawiono na rysunku 8.3



Rysunek 8.2. Całkowita wariancja przestrzenna trajektorii wstecznych policzonych dla okresu zimy 2018. Na podstawie tego wykresu przyjęto optymalną ilość klastrow do analizy wynoszącą 5.



Rysunek 8.3. Kształt uśrednionych trajektorii napływu mas powietrza do Krakowa, odpowiadających podziałowi na 5 klastrów oraz ich procentowy udział w trzech analizowanych okresach (A - Zima 2018, B – Lato 2018, C – Zima 2018/2019).

Analiza trajektorii pokazała, że w okresach zimowych kierunki napływu rozłożone są raczej równomiernie (wyjątek stanowi brak cyrkulacji południowej zimą 2018, ale należy pamiętać,

że analizowano tylko 1 miesiąc). W okresie letnim 2018 dominował napływ powietrza z kierunków północnych. We wszystkich okresach pojawia się również pewien procent czasu, kiedy trajektorie są znacznie krótsze. Odpowiadają one okresom o niewielkiej prędkości wiatru, kiedy masy powietrza długo przebywają nad kontynentem mogąc potencjalnie akumulować większą ilość zanieczyszczeń. Procentowy udział okresów obniżonej prędkości wiatru waha się od 11 do 26%. W okresie lata 2018 i zimy 2018/2019 widać też niewielki udział sytuacji podczas których masy powietrza docierają bardzo szybko do Krakowa z obszarów Atlantyku i Morza Północnego (odpowiednio 17 i 8%).

9. Modelowanie źródeł pochodzenia pyłu

Jedną z metod pozwalającą na identyfikację źródeł pochodzenia pyłu i ilościowe określenie ich udziału jest modelowanie metodą PMF (Positive Matrix Factorization). Ze względu na konieczność posiadania dużej liczby próbek (co najmniej kilkadziesiąt) często jest ona zaliczana do metod statystycznych. Podstawowym założeniem metody jest stały względny udział składników charakteryzujących dane źródło, udział ten zwany jest profilem danego źródła. W badaniach przedstawionych w niniejszym raporcie składnikami próbek były pierwiastki, jony oraz węgiel organiczny (OC) i elementarny (EC). Od strony matematycznej w metodzie tej musimy posiadać macierz obserwacji X , gdzie wiersze to kolejne próbki a kolumny to wartości wielkości charakteryzujące próbki. W modelowaniu PMF wykonanym na potrzeby niniejszego raportu były to stężenia poszczególnych składników, pierwiastków, jonów, OC i EC. W modelu tym macierz obserwacji jest wynikiem iloczynu macierzy udziału czynników G oraz ich profili F co obrazuje zależność:

$$X = G * F + E$$

Macierz E jest macierzą różnic. Proces modelowania polega na wyznaczeniu macierzy G i F tak aby zminimalizować macierz różnic E . Do modelowania zastosowany został program EPA PMF 5.0 który w procesie optymalizacji uwzględnia niepewności wyznaczenia wartości każdego składnika w każdej próbce. Składniki macierzy G (g_{ik}) oraz macierzy F (f_{kj}) wyznaczone są poprzez minimalizację funkcji kryterialnej Q wyrażanej zależnością:

$$Q = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m \left[\frac{x_{ij} - \sum_{k=1}^p g_{ik} f_{kj}}{u_{ij}} \right]^2$$

W zależności tej x_{ij} to elementy macierzy obserwacji X , u_{ij} to elementy macierzy niepewności U . Pozostałe wielkości to: i – indeks próbki, j – indeks składnika, k – indeks czynnika, n – liczba próbek, m – liczba składników, p – liczba czynników.

Modelowanie przeprowadzono oddzielnie dla danych pochodzących ze stacji Złoty Róg i Aleje Krasińskiego. Wynikało to z założenia, że profile źródeł dla tych stacji mogą się różnić między sobą. W wyniku modelowania wyodrębniono po pięć źródeł pyłu dla każdej stacji w tym cztery wspólne źródła dla obu stacji. Opis tych źródeł przedstawiony jest w tabeli 9.1.

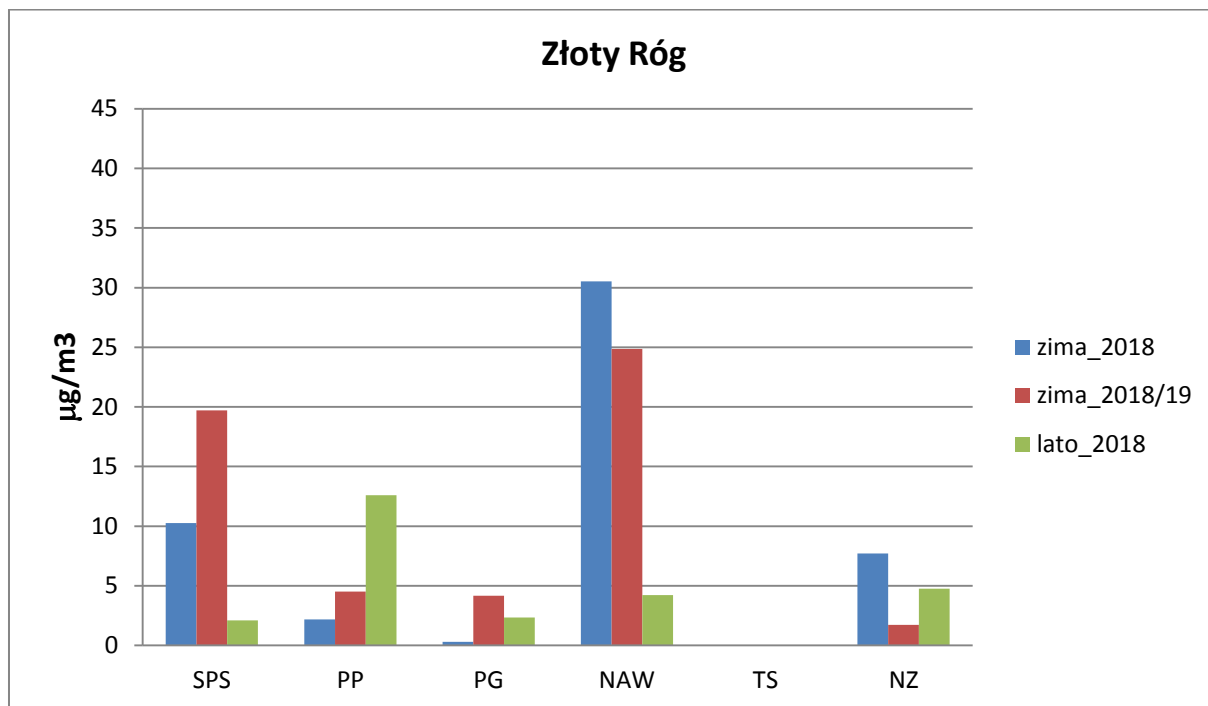
Tabela 9.1 Zidentyfikowane źródła pyłu w wyniku modelowania PMF

Akronim źródła	Rodzaj źródła	Podstawowe składniki wskazujące na rodzaj źródła
SPS	Spalanie paliw stałych	Cl, NO_3^- , Na^+ , OC, EC
NAW	Nieorganiczne aerozole wtórne	NO_3^- , SO_4^{2-} , NH_4^+
TS	Transport samochodowy	EC, SO_4^{2-} , OC, Ti, Cu, Fe, Co
PG	Pył z gleby	PO_4^{3-} , Ni, Na^+ , Ca, Cl
PP	Pozostałe źródła pyłu (Emisja bezpośrednio z ruchu samochodowego, pył z procesów przemysłowych i budowlanych)	Ca, Ti, Co, Cr, Fe, Mn, Zn, Cu
NZ	Niezidentyfikowana część PM10	

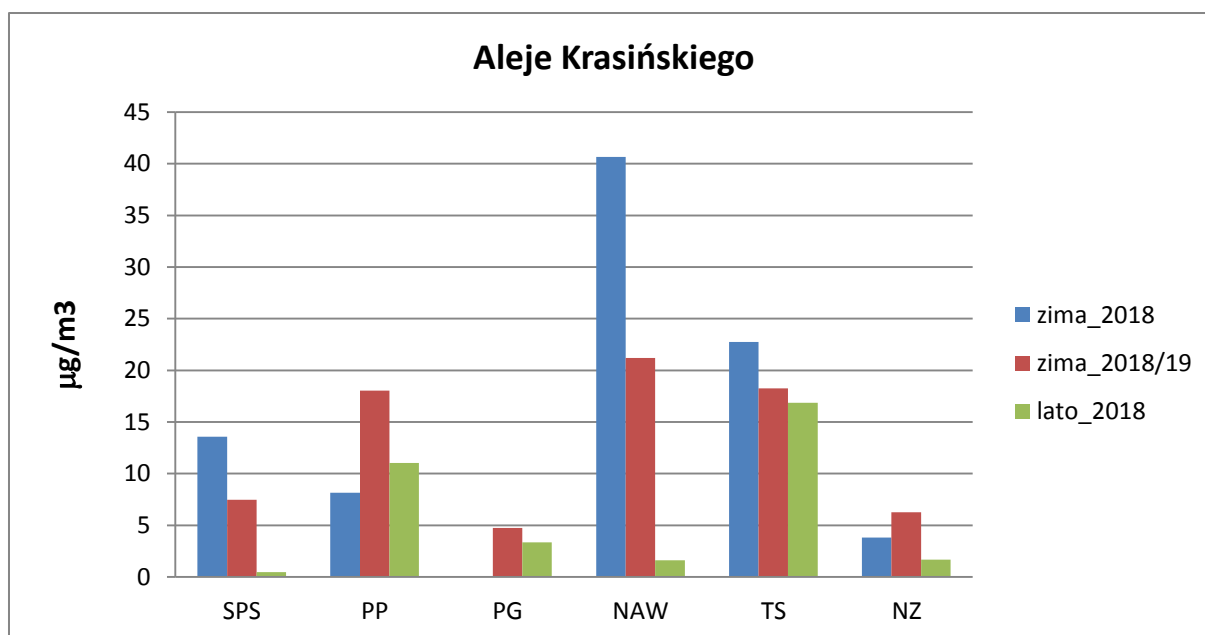
Na podstawie przeprowadzonej analizy modelowania receptorowego PMF uzyskano pięć czynników. Pierwszy czynnik (SPS) identyfikowany przez następujące składniki chemiczne Cl, NO_3^- , Na^+ , OC, EC przyporządkowany został procesom spalania paliw stałych. Drugi czynnik (NAW) identyfikowany przez NO_3^- , SO_4^{2-} , NH_4^+ to nieorganiczne aerozole wtórne. Tworzą się one z tlenków azotu, tlenku siarki (IV) oraz amoniaku i są one emitowane z wielu procesów m.in. spalania paliw stałych i ciekłych, przemysłu. Trzeci czynnik (TS) identyfikowany przez EC, OC, SO_4^{2-} , Ti, Cu, Fe, Co związany jest głównie z emisją z transportu (EC, OC, Cu, Co, Fe, Ti). Kolejną część PM10 stanowi frakcja mineralna pochodząca z gleby (PG) oraz pozostała z emisji, bezpośrednio z ruchu samochodowego

(ścieranie klocków i tarcz hamulcowych, ścieranie opon itp.) i pył z procesów przemysłowych i budowlanych (PP). NZ oznacza część niezidentyfikowaną PM10 pochodzącą z różnicy pomiędzy wartościami modelowanymi a mierzonymi, i oznacza pozostałą część pyłów.

Na rysunkach 9.1 i 9.2 przedstawiono średnie dobowe stężenia pyłu pochodzące od poszczególnych źródeł dla trzech okresów pomiarowych. W tabeli 9.2 i 9.3 przedstawiono te same wyniki tylko w postaci procentowego udziału poszczególnych źródeł pyłu.



Rys. 9.1 Średnie dobowe stężenia pyłu zawieszonego od poszczególnych źródeł (por. Tabela 9.1) dla trzech okresów pomiarowych dla stacji Złoty Róg.



Rys. 9.2 Średnie dobowe stężenia pyłu od poszczególnych źródeł (por. Tabela 9.1) dla trzech okresów pomiarowych dla stacji Aleje Krasińskiego.

Tabela 9.2. Procentowy udział wyodrębnionych źródeł PM10 (por. Tabela 9.1) dla trzech okresów pomiarowych dla stacji Złoty Róg.

	SPS	PP	PG	NAW	TS	NZ
zima_2018	20,1	4,3	0,6	59,9	0,0	15,2
zima_2018/19	35,8	8,2	7,6	45,2	0,0	3,2
lato_2018	8,1	48,4	9,0	16,3	0,0	18,3

Tabela 9.3. Procentowy udział wyodrębnionych źródeł PM10 (por. Tabela 9.1) dla trzech okresów pomiarowych dla stacji Aleje Krasińskiego.

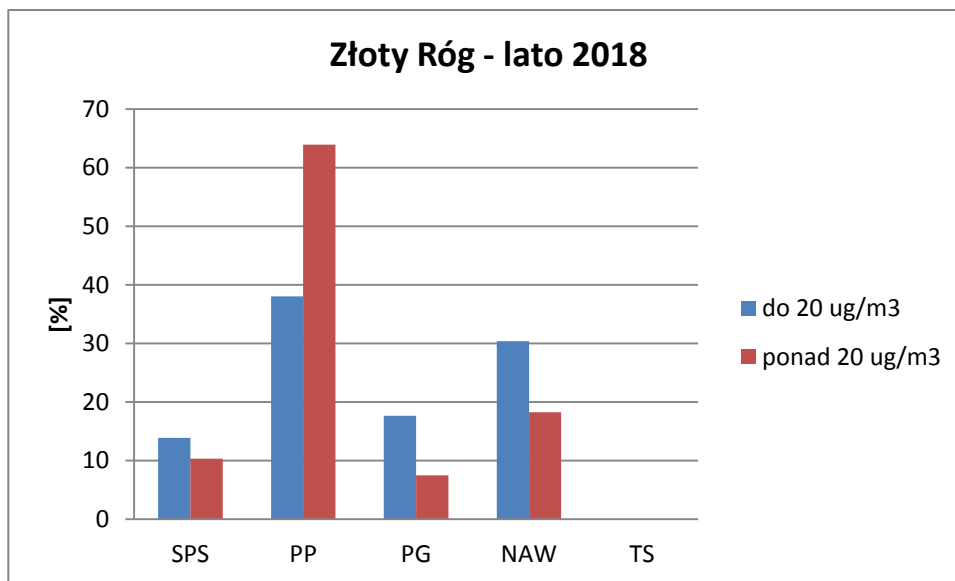
	SPS	PP	PG	NAW	TS	NZ
Zima2018	15,2	9,2	0,0	45,7	25,6	4,3
Zima2018/19	9,8	23,7	6,3	27,9	24,0	8,3
Lato2018	1,3	31,5	9,5	4,6	48,2	4,8

Przedstawione powyżej wyniki modelowania jednoznacznie wskazują, że w okresach zimowych dominujące źródła pyłu to spalanie węgla i nieorganiczne aerozole wtórne. Dla stacji Złoty Róg w okresie zimowym 2018 (luty 2018) jest to ponad 80% PM10. Natomiast dla stacji Aleje Krasińskiego w okresie zimowym 2018 to około 61% PM10. Dla zimy_2018/2019 dla stacji Złoty Róg jest to ponad 80% a stacji Aleje Krasińskiego około

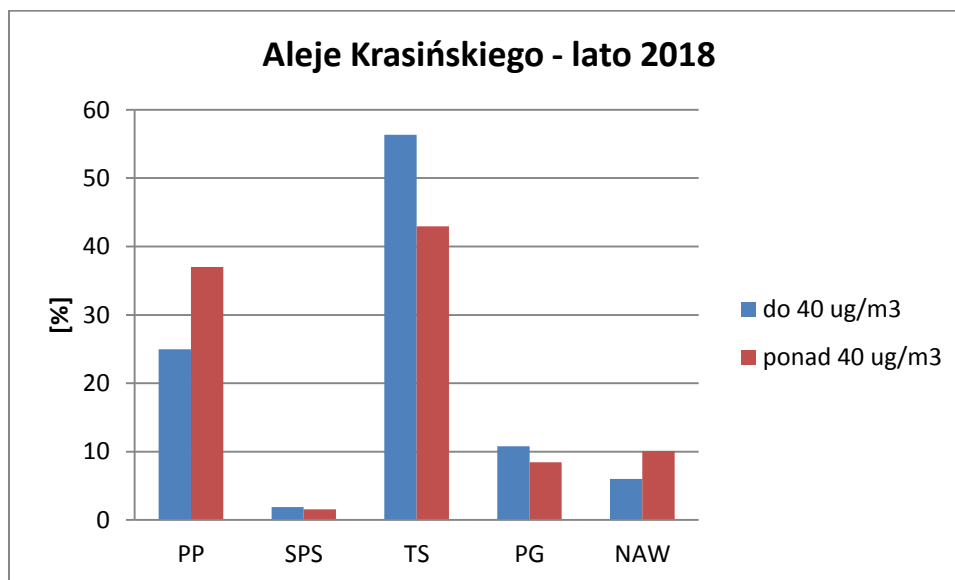
38%. Na stacji Aleje Krasińskiego ponad 24% PM₁₀ pochodzi z transportu samochodowego. W lecie_2018 na stacji Złoty Róg dominuje pył z pozostałych źródeł (PP - 12,6 µg/m³), prawie 48%, oraz nieorganiczne aerozole wtórne. Dla stacji Aleje Krasińskiego średnie stężenie PM₁₀ z pozostałych źródeł ma podobną wartość (11,0 µg/m³), ale procentowo jest to nieco ponad 30%. Wynika to z dużego udziału transportu samochodowego (TS) który stanowi około 50% PM₁₀, a w wartościach bezwzględnych jest to prawie 17 µg/m³. Niezidentyfikowane źródła (NZ) to około 18 % i 5% dla lata 2018 dla stacji Złoty Róg i Aleje Krasińskiego. A zimą 2018/2019 to odpowiednio 3,2% i 4,8% dla stacji Złoty Róg i Aleje Krasińskiego.

Przedstawione powyżej wyniki są rezultatem modelowania PMF wykonanego dla danych uzyskanych w ramach raportowanego projektu. Ze względu na niepewności pomiarowe oraz możliwości braku pełnego spełnienia założeń modelu wyniki te mogą być obarczone niepewnością na poziomie kilku - kilkunastu procent. Pomimo to, porównując te wyniki z wcześniej przeprowadzonymi badaniami [1, 5] wnioski są dość jednoznaczne. W okresie zimowym główne źródła pyłu to nieorganiczne aerozole wtórne oraz spalanie węgla. Dla stacji Złoty Róg spalanie węgla to ponad 30% pyłu co może wynikać z jednego lub kilku lokalnych źródeł tego typu. Dla stacji Aleje Krasińskiego spalanie węgla to około 15% dla zimy 2018 i 10% dla zimy 2018/19. Przedstawiane wyniki dotyczą dwóch lokalnych stacji pomiarowych. Uwzględniając niepewności modelowania oraz lokalny charakter pomiarów można wyciągnąć następujące ogólne wnioski: likwidacja spalania węgla może zmniejszyć udział frakcji węglowej i prekursorów gazowych nieorganicznych aerozoli wtórnych.

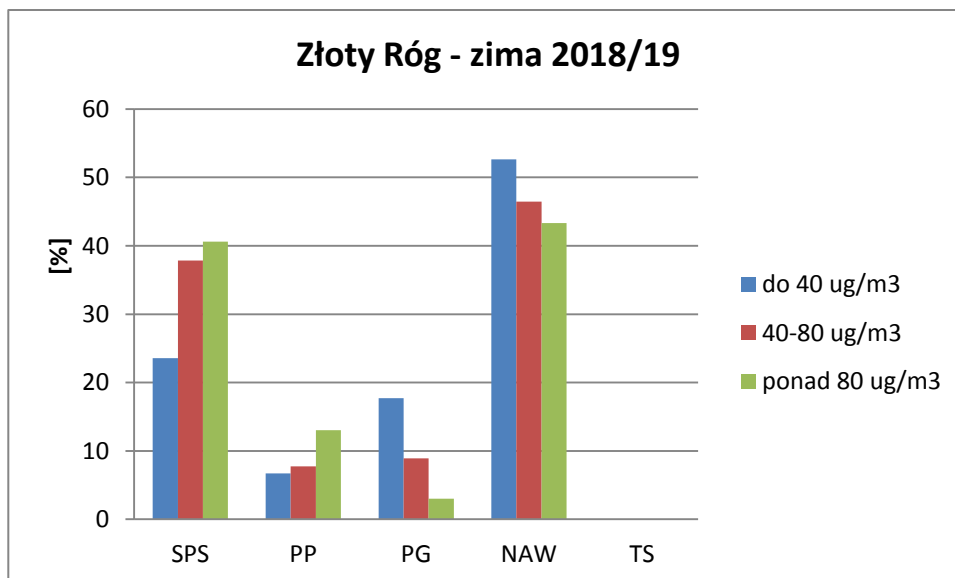
Dla okresu lato 2018 oraz zima 2018/19 przeprowadzono analizę udziału poszczególnych źródeł pyłu w zależności od stężenia pyłu. Dla lata 2018 zrobiono to dla dwu przedziałów, dla stacji Złoty Róg do i ponad 20 µg/m³ i odpowiednio dla stacji Aleje Krasińskiego do i ponad 40 µg/m³. Dla okresu zima 2018/2019 wyodrębniono trzy przedziały, do 40 µg/m³, pomiędzy 40 a 80 µg/m³ i powyżej 80 µg/m³, dla stacji Złoty Róg i odpowiednio dla stacji Aleje Krasińskiego, do 50 µg/m³, pomiędzy 50 a 80 µg/m³ i powyżej 80 µg/m³. Przedziały te dobrano tak aby liczebność próbek w poszczególnych przedziałach była podobna i wynosiła około dziesięciu. Dla zimy 2018 liczebność wszystkich próbek wynosi siedem i taka analiza byłaby mało wiarygodna. Uzyskane wyniki dla okresu lato 2018 przedstawiono na rysunkach 9.3 i 9.4 a okresu zima 2018/19 na rysunku 9.5 i 9.6.



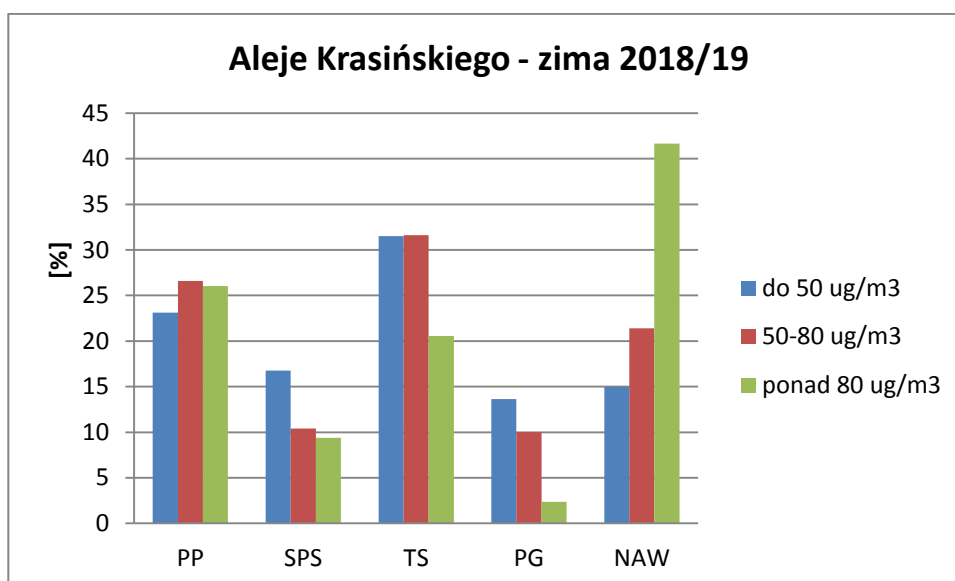
Rys. 9.3 Procentowy udział źródeł pyłu w zależności od stężenia pyłu dla stacji Złoty Róg w okresie lato 2018.



Rys. 9.4 Procentowy udział źródeł pyłu w zależności od stężenia pyłu dla stacji Aleje Krasińskiego w okresie lato 2018.



Rys. 9.5 Procentowy udział źródeł pyłu w zależności od stężenia pyłu dla stacji Złoty Róg w okresie zima 2018/19.

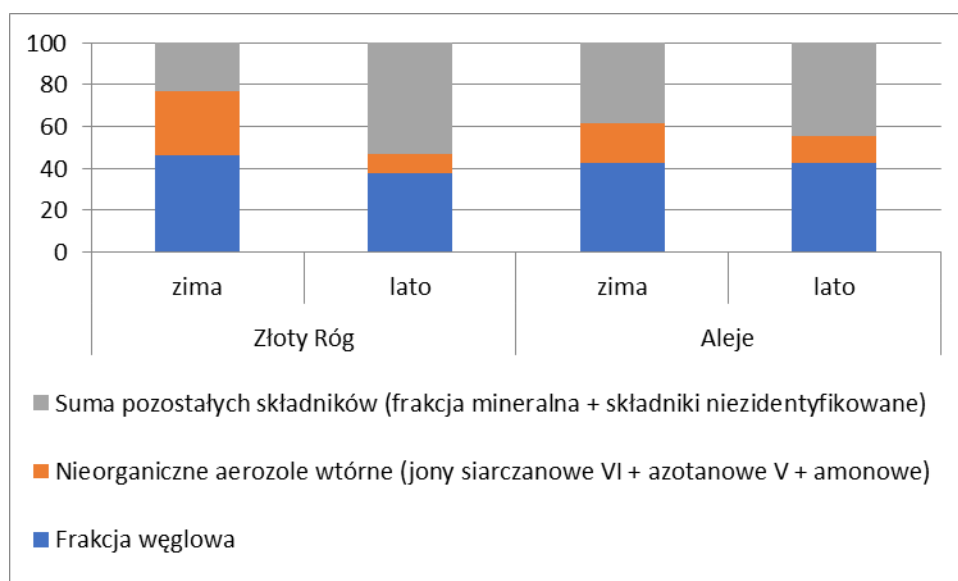


Rys. 9.6 Procentowy udział źródeł pyłu w zależności od stężenia pyłu dla stacji Aleje Krasińskiego w okresie zima 2018/19.

Dla obu stacji w okresie letnim dla większych stężeń pyłu wzrasta udział pozostałych źródeł pyłu (PP). Dla okresu zimowego takie istotne różnice to wzrost udziału pyłu ze spalania paliw stałych (SPS) dla wyższych stężeń pyłu dla stacji Złoty Róg oraz duży wzrost udziału nieorganicznych aerozoli wtórnych (NAW) dla wyższych stężeń pyłu dla stacji Aleje Krasińskiego. W obu przypadkach ze wzrostem stężenia pyłu zdecydowanie maleje udział pyłu z gleby (PG).

10. Podsumowanie

Niniejszy raport obejmuje badania które zostały przeprowadzone dla dwóch stacji monitoringu powietrza WIOŚ w Krakowie: (i) stacja komunikacyjna Aleje Krasińskiego, oraz (ii) stacja tła miejskiego ul. Złoty Róg. Ogółem poddano analizom 120 próbek dobowych frakcji PM₁₀ reprezentujących miesiąc luty 2018, okres letni 2018 (czerwiec-lipiec) oraz sezon grzewczy 2018/2019 (listopad-grudzień 2018 oraz styczeń-luty 2019). Analizy objęły skład pierwiastkowy (P, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Cu, Ni, Zn, Br, Rb, Sr, La, Pb i As), skład jonowy (F^- , $HCOO^-$, Cl^- , NO_2^- , Br^- , NO_3^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , Li^+ , Na^+ , NH_4^+ , Mg^{2+} , K^+ , Ca^{2+}), zawartość węgla organicznego (OC) i elementarnego (EC), oraz skład izotopowy (stosunki izotopowe $^{13}C/^{12}C$ oraz $^{14}C/^{12}C$) rezerwuaru węgla całkowitego (TC). Ponadto w oparciu o modelowanie trajektorii wstecznych wykonano analizę kierunków napływu mas powietrza dla rejonu Krakowa dla wymienionych wyżej trzech okresów: luty 2018, okres letni 2018 oraz sezon grzewczy 2018/2019. Należy podkreślić, że z uwagi na brak próbek z okresu listopad-grudzień 2017 oraz styczeń 2018, porównanie obciążenia atmosfery Krakowa w dwóch okresach zimowych, 2017/2018 oraz 2018/2019, mimo iż zostało przeprowadzone w raporcie, należy traktować z dużą ostrożnością z powodu możliwego braku reprezentatywności lutego 2018 dla całego okresu zimowego 2018/2019. Zimą, średnie stężenie frakcji PM₁₀ pyłu zawieszonego na stacji Aleje Krasińskiego wyniosło 76 $\mu g/m^3$ a latem 35 $\mu g/m^3$, co należy porównać z 55 $\mu g/m^3$ i 26 $\mu g/m^3$ na stacji Złoty Róg, odpowiednio zimą i latem. Średnie stężenie frakcji PM₁₀ na stacji Aleje Krasińskiego dla obu okresów pomiarowych było ponad 30% wyższe niż na stacji Złoty Róg.



Rys.10.1 Procentowy udział składników PM₁₀ wyznaczonych na podstawie składu chemicznego dla stacji Aleje Krasieńskiego oraz Złoty Róg, dla dwóch okresów pomiarowych.

Przedstawiony na rys. 10.1 średni skład chemiczny frakcji PM₁₀ dla obu badanych stacji i obu okresów pomiarowych wskazuje jednoznacznie iż podstawowy składnik badanej frakcji pyłu zawieszonego (ponad 40%) stanowi frakcja węglowa. Badania wykazały iż można w niej wyróżnić rezerwuar tzw. węgla organicznego (OC) oraz węgla elementarnego (EC). Pod pojęciem węgla organicznego rozumie się tutaj związki węgla które ulegają utlenianiu w niższych temperaturach (do ok. 650°C) natomiast węgiel elementarny to taki który ulega transformacji (utlenieniu) w temperaturach wyższych, do ok. 850°C. Węgiel organiczny jest dominującym składnikiem rezerwuaru węgla całkowitego.

W środowisku miejskim typowymi źródłami frakcji węglowej są paliwa kopalne, spalanie biomasy, ruch drogowy, przemysł oraz procesy tworzenia aerozoli wtórnych towarzyszące między innymi transportowi na duże odległości. Węgiel elementarny pochodzi głównie z niepełnego spalania paliw kopalnych, spalania biomasy i innych materiałów zawierających węgiel. Węgiel elementarny jest jednym z typowych zanieczyszczeń komunikacyjnych pochodzących z niepełnego spalania paliw oraz ścierania nawierzchni drogowych i opon samochodowych. Węgiel organiczny może pochodzić bezpośrednio ze źródeł emisji (określany jest jako pierwotny węgiel organiczny), a także wiele związków organicznych może być wynikiem procesów wtórnych zachodzących z udziałem różnych prekursorów (wtórny węgiel organiczny). Współistnienie różnych źródeł węgla odzwierciedlają zmienne stosunki węgla organicznego do elementarnego (OC/EC). Wyznaczone średnie wartości

OC/EC dla stacji Złoty Róg wyniosły odpowiednio 5,81 (zima 2018) i 5,84 (zima 2018/2019) oraz 5,47 (lato 2018). Na stacji Aleje Krasińskiego średnie wartości OC/EC wyniosły odpowiednio 4,3 (zima 2018) i 3,2 (zima 2018/2019) oraz 1,5 (lato 2018). Znacznie niższe wartości OC/EC notowane dla stacji Aleje Krasińskiego potwierdzają wysoki udział transportu w emisji zanieczyszczeń w tej lokalizacji, szczególnie w okresie letnim.

Badania izotopowe rezerwuaru węgla całkowitego pozwoliły uzyskać wgląd w pochodzenie węgla obecnego w tym rezerwuarze. Zidentyfikowane zostały trzy główne źródła węgla: (i) spalanie węgla kamiennego, (ii) emisje komunikacyjne (spalanie paliw płynnych, ścieranie opon i asfaltu), oraz (iii) źródła biogeniczne (emisje naturalne oraz spalanie biomasy). Okazało się, że dominującym źródłem węgla w okresie zimowym w obu lokalizacjach jest spalanie węgla kamiennego (46-54%). W okresie letnim na stacji Aleje Krasińskiego dominuje komunikacja (42%), natomiast na stacji Złoty Róg dominuje źródło biogeniczne (47%) i spalanie węgla (21-25%), mogące pochodzić z procesów przemysłowych. Udziały procentowe dotyczą zawartości w węglu całkowitym.

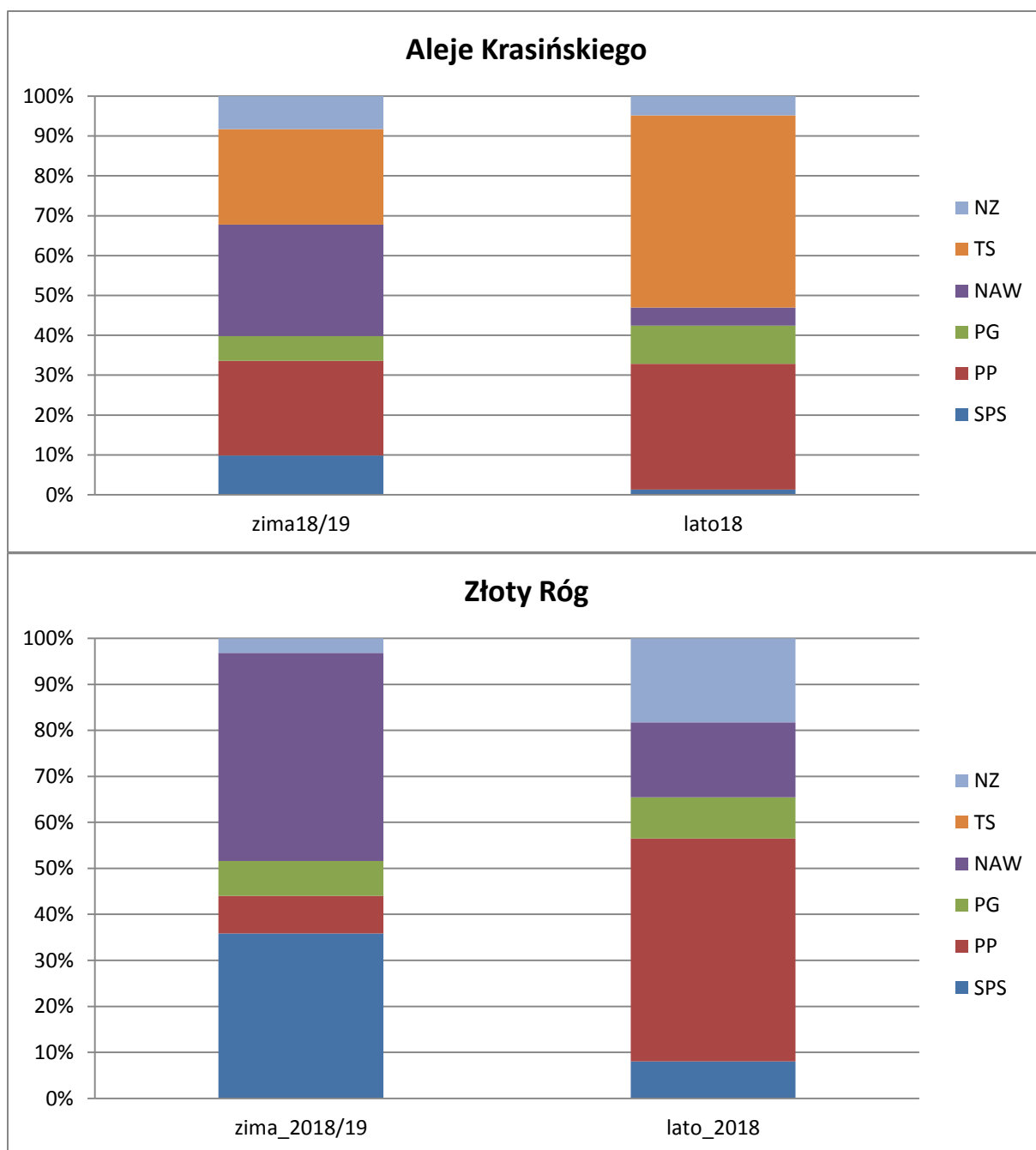
Średni udział procentowy jonów nieorganicznych zmieniał się od 33% latem do 39% zimą na stacji Aleje Krasińskiego. Średni udział tych jonów na stacji Złoty Róg wyniósł odpowiednio 40% latem i 53% zimą. Średnie wartości stężeń jonów chlorkowego, azotanowego (V), siarczanowego (VI), sodowego i amonowego wykazywały typową zmienność sezonową z wyższymi wartościami zimą. Porównanie wyników dla obu stacji pokazuje podwyższone wartości stężeń jonów Ca^{2+} , Cl^- , Na^+ na stacji Aleje Krasińskiego, co wskazuje na większą re-suspencję frakcji mineralnej, a wyższe stężenia jonów azotanowych (V) mogą być rezultatem intensywnego ruchu samochodowego w tej lokalizacji.

Chociaż analizowane pierwiastki miały stosunkowo niewielki udział masowy we frakcji PM₁₀ (od 3,3 do 9,4%) ich obecność pozwoliła na wyciągnięcie wniosków co do charakteru i sezonowości źródeł tej frakcji. Stężenie chloru (Cl), siarki (S), potasu (K), bromu (Br), ołowiu (Pb) i cynku (Zn) wskazywało na wyraźną zmienność sezonową z wysokimi wartościami stężeń w okresie zimowym na obu stacjach monitoringu WIOŚ z wyraźną tendencją obniżenia wartości stężeń zimą 2019. Podobne wartości stężeń we wszystkich badanych okresach zaobserwowano dla wapnia (Ca), tytanu (Ti), manganu (Mn), żelaza (Fe), kobaltu (Co) i miedzi (Cu). Znacznie większe stężenia manganu (Mn), żelaza (Fe), kobaltu (Co) i

miedzi (Cu) zaobserwowano na stacji Aleje Krasińskiego w porównaniu do stacji Złoty Róg. Wskazuje to na komunikacyjne pochodzenie tych pierwiastków. Zwiększone stężenia Fe mogły być związane ze ścieraniem opon i warstwy asfaltu. Nadmiar Co może być związany ze spalaniem ropy naftowej i jej pochodnych natomiast nadmiar Cu może pochodzić ze zużywania opon i ścierania klocków hamulcowych.

W celu przeprowadzenia identyfikacji źródeł pyłu zawieszonego PM₁₀ oraz ich udziałów masowych w analizowanych próbkach wykorzystano modelowanie metodą PMF (Positive Matrix Factorization). Ze względu na konieczność posiadania dużej liczby próbek (co najmniej kilkadziesiąt) często jest ona zaliczana do metod statystycznych. Podstawowym założeniem metody jest stały względny udział składników charakteryzujących dane źródło. Udział ten zwany jest profilem danego źródła. W badaniach przedstawionych w niniejszym raporcie składnikami próbek były wyniki analiz składu pierwiastkowego, składu jonowego oraz węgiel organiczny (OC) i węgiel elementarny (EC). Zidentyfikowano pięć źródeł dla obu stacji. Są to: spalanie paliw stałych (SPS), nieorganiczne aerozole wtórne (NAW), transport samochodowy (TS), pył z gleby (PG) oraz pozostałe źródła (PP). Pozostałe źródła to prawdopodobnie pył bezpośredni z ruchu samochodowego (ścieranie klocków i tarcz hamulcowych, ścieranie opon, itp.) oraz pył z procesów przemysłowych i budowlanych.

Przedstawione na rys. 10.2 wyniki modelowania jednoznacznie wskazują, że w okresach zimowych dominujące źródła pyłu to spalanie węgla i nieorganiczne aerozole wtórne. Dla zimy 2018/2019 dla stacji Złoty Róg jest to ponad 80 %, a dla stacji Aleje Krasińskiego około 38 %. W lecie 2018 na stacji Złoty Róg dominuje pył z pozostałych źródeł (PP - 12,6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ co stanowi prawie 48%) oraz nieorganiczne aerozole wtórne. Dla stacji Aleje Krasińskiego średnie stężenie PM₁₀ pochodzące z pozostałych źródeł ma podobną wartość (11,0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$), jednak przy wyższym udziale procentowym tego źródła (ponad 30%). Dla obu stacji w okresie letnim dla większych stężeń pyłu wzrasta udział źródła PP. Natomiast dla mniejszych stężeń większe są udziały nieorganicznych aerozoli wtórnych (NAW) dla stacji Złoty Róg oraz transportu samochodowego (TS) dla stacji Aleje Krasińskiego. Dla okresu zimowego występuje wzrost udziału pyłu ze spalania paliw stałych (SPS) dla wyższych stężeń pyłu dla stacji Złoty Róg, oraz duży wzrost udziału nieorganicznych aerozoli wtórnych (NAW) dla wyższych stężeń pyłu dla stacji Aleje Krasińskiego. W obu przypadkach ze wzrostem stężenia pyłu zdecydowanie maleje udział pyłu z gleby (PG).



Rys.10.2 Procentowy udział wyodrębnionych źródeł PM₁₀ (por. Tabela 9.1) dla stacji Aleje Krasińskiego (górny rysunek) oraz stacji Złoty Róg (dolny rysunek) dla dwóch okresów: lato 2018 oraz zima 2018/2019.

Analiza trajektorii wstecznych mas powietrza pokazała, że w okresach zimowych kierunki napływu rozłożone są w miarę równomiernie. W okresie letnim 2018 dominował napływ powietrza z kierunków północnych. We wszystkich okresach pojawia się również pewien procent czasu, kiedy trajektorie są znacznie krótsze. Odpowiadają one okresom o niewielkiej prędkości wiatru, kiedy masy powietrza długo przebywają nad kontynentem mogąc potencjalnie akumulować większą ilość zanieczyszczeń. Procentowy udział okresów

obniżonej prędkości wiatru waha się od 11 do 26%. W okresie lata 2018 i zimy 2018/2019 widać też niewielki udział sytuacji podczas których masy powietrza docierają bardzo szybko do Krakowa z obszarów Atlantyku i Morza Północnego (odpowiednio 17 i 8%).

W związku z wprowadzonym od września 2019 roku zakazem spalania paliw stałych na terenie miasta Krakowa byłoby pożądane kontynuowanie badań przedstawionych w niniejszym raporcie. W szczególności, interesujące byłoby przeprowadzenie analogicznej analizy dla dobowych próbek frakcji PM₁₀ zebranych w okresie grzewczym 2019/2020.

Literatura

- [1] Samek L., Stęgowski Z., Furman L., Styszko K., Szramowiat K., Fiedor J., (2017), “Quantitative assessment of PM_{2.5} sources and their seasonal variation in Krakow”, *Water, Air and Soil Pollution*, vol. 228 iss. 8 art. no. 290, s. [1–11]. Publikacja dostępna online od: 2017-07-21. <https://goo.gl/mWLGVG>.
- [2] Eckschlager K., „Błędy w analizie chemicznej”, W-wa 1974.
- [3] Minczewski J., Marczenko Z., „Chemia Analityczna”, W-wa 1987.
- [4] Stein A.F., Draxler R.R., Rolph G.D., Stunder B.J.B., Cohen M.D., and Ngan F., (2015). “NOAA’s HYSPLIT atmospheric transport and dispersion modeling system”, *Bull. Amer. Meteor. Soc.*, **96**, 2059-2077, <http://dx.doi.org/10.1175/BAMS-D-14-00110.1>.
- [5] Samek L., Stęgowski Z., Styszko K., Furman L., Fiedor J., (2018) “Seasonal contribution of assessed sources to submicron and fine particulate matter in a Central European urban area”, *Environmental Pollution* 241, 406-411.
- [6] Saarikoski S., Timonen H., Saarnio K., Aurela M., Jarvi L., Keronen P., Kerminen V.M., Hillamo R., (2008), “Sources of organic carbon in fine particulate matter in Northern European urban air”, *Atmospheric Chemistry and Physics* 8, 6281–6295.
- [7] Ram K., Sarin M.M., (2010), “Spatio-temporal variability in atmospheric abundances of EC, OC and WSOC over Northern India”, *Journal of Aerosol Science* 41, 88–98.
- [8] Ram K., Sarin M.M., Sudheer A.K., Rengarajan R., (2012), “Carbonaceous and secondary inorganic aerosols during wintertime fog and haze over urban sites in the Indo-Gangetic Plain”, *Aerosol and Air Quality Research* 12, 359–370.

- [9] Ji D., et al. (2016) "Characteristics of atmospheric organic and elemental carbon aerosols in urban Beijing", *China Atmos Environ* 125,293-306. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2015.11.020>.
- [10] Liu B. et al. (2016) "Fine carbonaceous aerosol characteristics at a megacity during the Chinese Spring Festival as given by OC/EC online measurements" *Atmospheric Research*, 181,20-28. doi:<https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2016.06.007>.
- [11] Pio C. et al. (2011) "OC/EC ratio observations in Europe: Re-thinking the approach for apportionment between primary and secondary organic carbon", *Atmos Environ*, 45,6121-6132. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2011.08.045>.
- [12] Samara C., Voutsas D., Kouras A., Eleftheriadis K., Maggos T., Saraga D., Petrakakis M., (2014) "Organic and elemental carbon associated to PM₁₀ and PM_{2.5} at urban sites of northern Greece", *Environmental Science and Pollution Research*, 21,1769-1785. doi:10.1007/s11356-013-2052-8
- [13] Na K., Sawant AA, Song C., Cocker D.R., (2004) "Primary and secondary carbonaceous species in the atmosphere of Western Riverside County, California" *Atmos Environ*, 38,1345-1355.
- [14] Mirante F., Salvador P., Pio C., Alves C., Artiñano B., Caseiro A., Revuelta M.A., (2014), "Size fractionated aerosol composition at roadside and background environments in the Madrid urban atmosphere", *Atmospheric Research*, 138, 278-292.
- [15] Sillanpää M., Frey A., Hillamo R., Pennanen A.S., Salonen R.O., (2005), "Organic, elemental and inorganic carbon in particulate matter of six urban environments in Europe", *Atmos. Chem. Phys.* 5, 2869-2879.