

Charakterystyka Zanieczyszczeń Pyłowych Powietrza – Wykorzystanie Metody Fluorescencji Rentgenowskiej

Lucyna Samek

Klasyfikacja Zanieczyszczeń Powietrza

Zanieczyszczenia powietrza dzieli się na:

- Pyłowe
- Gazowe

Pyłowe Zanieczyszczenia Powietrza

Światowa Organizacja Zdrowia definiuje powietrze zanieczyszczone jako takie, którego skład chemiczny może ujemnie wpłynąć na zdrowie człowieka, roślin i zwierząt, a także na inne elementy środowiska (wodę, glebę).

Zanieczyszczone powietrze może również ujemnie wpływać na stan obiektów zabytkowych oraz na mikroklimat.

Źródła Zanieczyszczeń Pyłowych

Naturalne

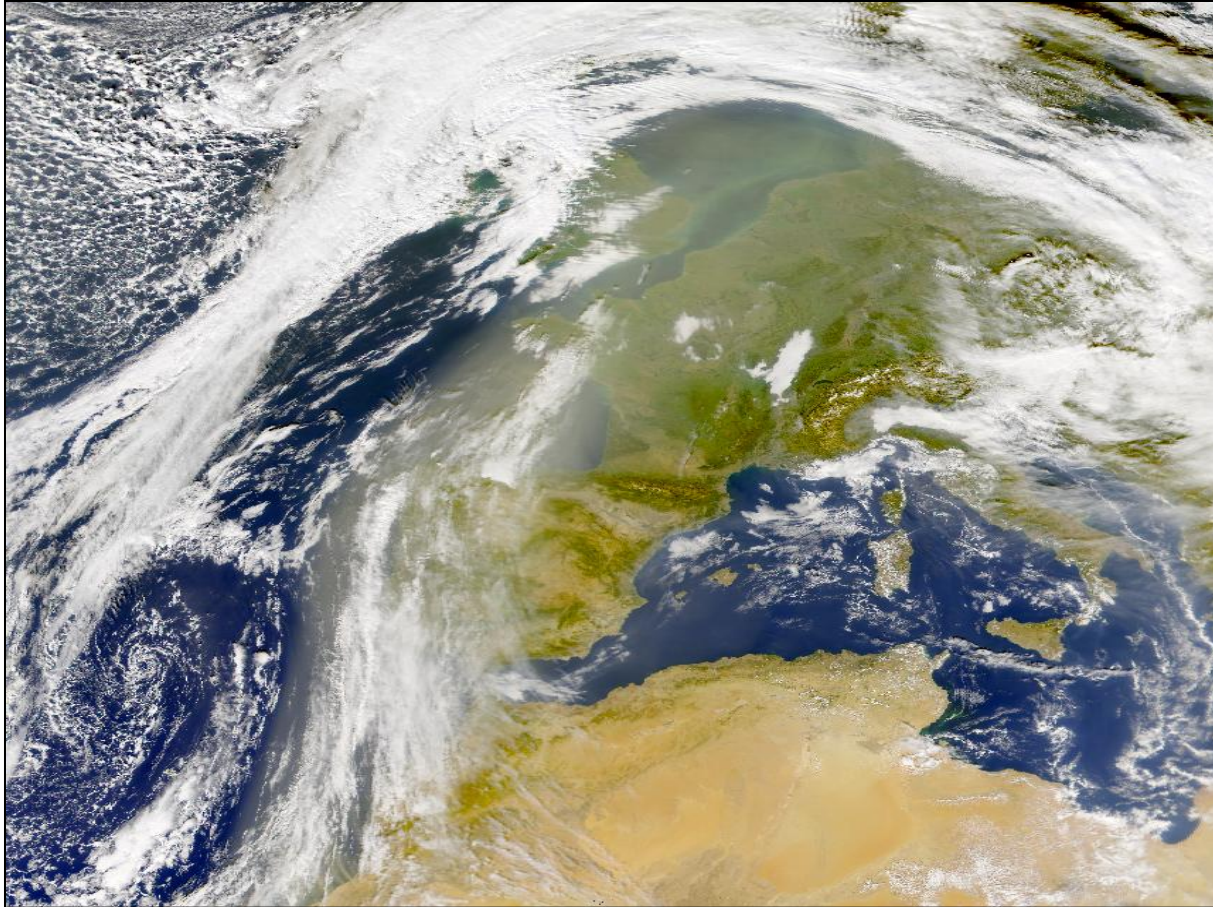
- Pierwotne
 - Pył z gleby (mineralny)
 - Sole morskie
 - Pył wulkaniczny
 - Pyły biologiczne
- Wtórne
 - Siarczany z gazów biogenicznych
 - Siarczany z wulkanicznego SO_2
 - Organiczne związki lotne
 - Azotany z NO_x

Antropogeniczne

- Pierwotne
 - Pył z przemysłu
 - Sadza
- Wtórne
 - Siarczany z SO_2
 - Spalanie biomasy
 - Azotany z NO_x
 - Antropogeniczne organiczne związki lotne

Naturalne Źródło Zanieczyszczeń Pyłowych

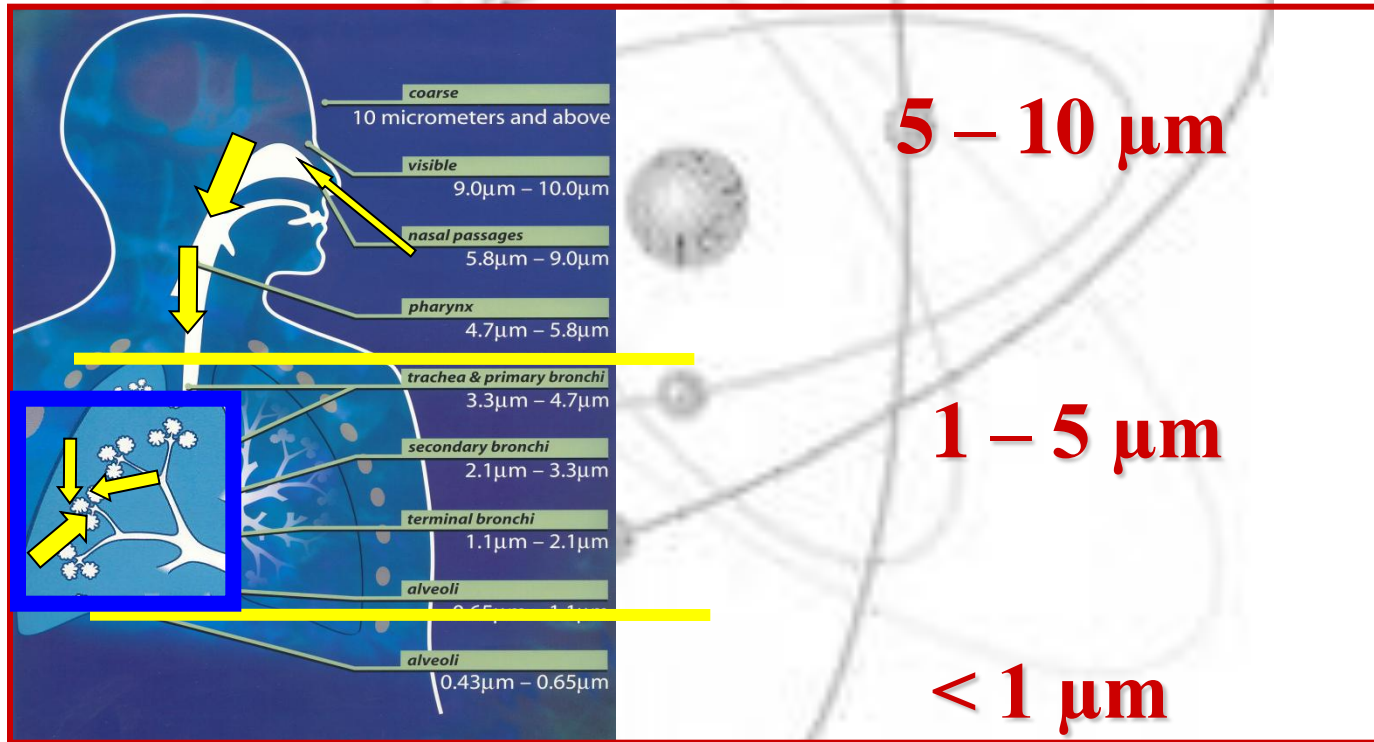
Transport Zanieczyszczeń Pyłowych znad Sahary nad Europę





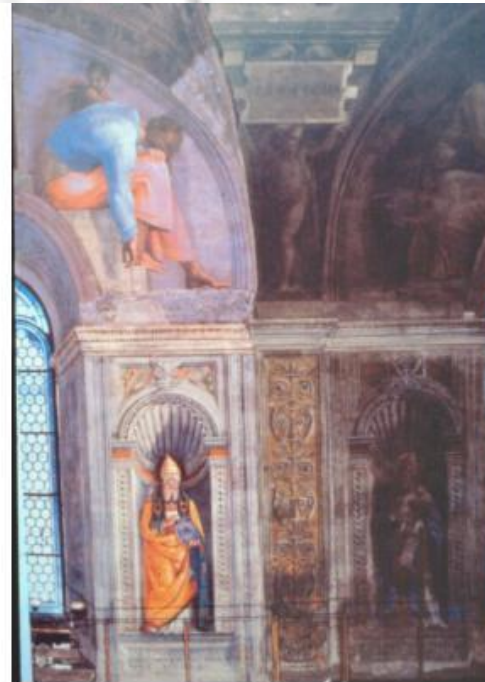
Negatywne Oddziaływanie Zanieczyszczeń Pyłowych

Wpływ na ludzkie zdrowie



Negatywne Oddziaływanie Zanieczyszczeń Pyłowych

Wpływ na stan obiektów zabytkowych



Brudzenie cząstkami pyłów Kaplicy Sykstyńskiej w Watykanie
Slajd Dario Camuffo, CNR, Padua

Próbniki do Pobierania PM10 i Zanieczyszczeń Pyłowych Rozdzielonych na Frakcje w Zależności od Rozmiarów Ziaren



Próbnik LV Leckel do Pobierania PM10, PM2.5





AGH

Próbniki do Pobierania PM10, PM2.5, PM1.0

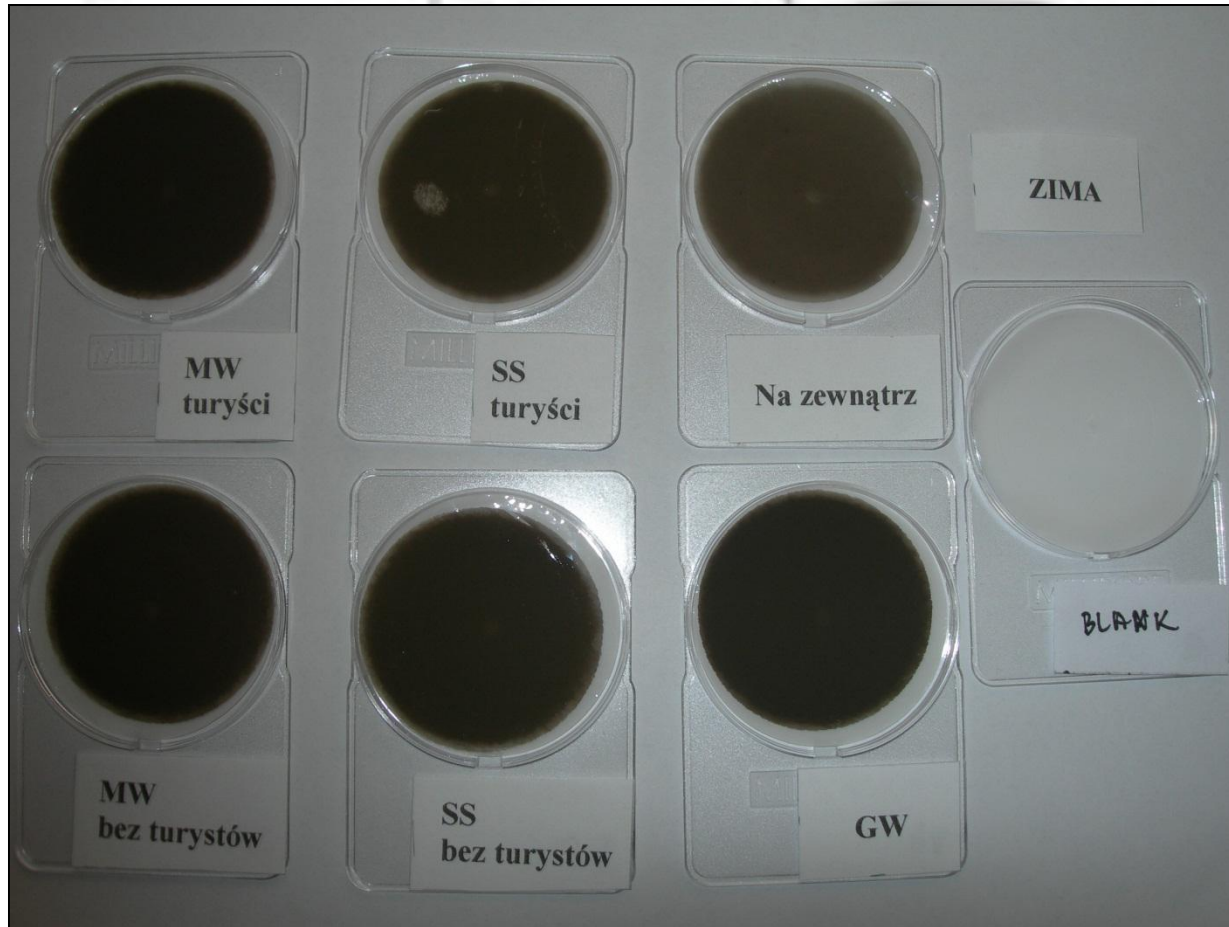
Komnata Zamku Królewskiego na Wawelu



16 Października 2015

Próbki zanieczyszczeń pyłowych powietrza

Pobrane w Komnatach Zamku Królewskiego na Wawelu



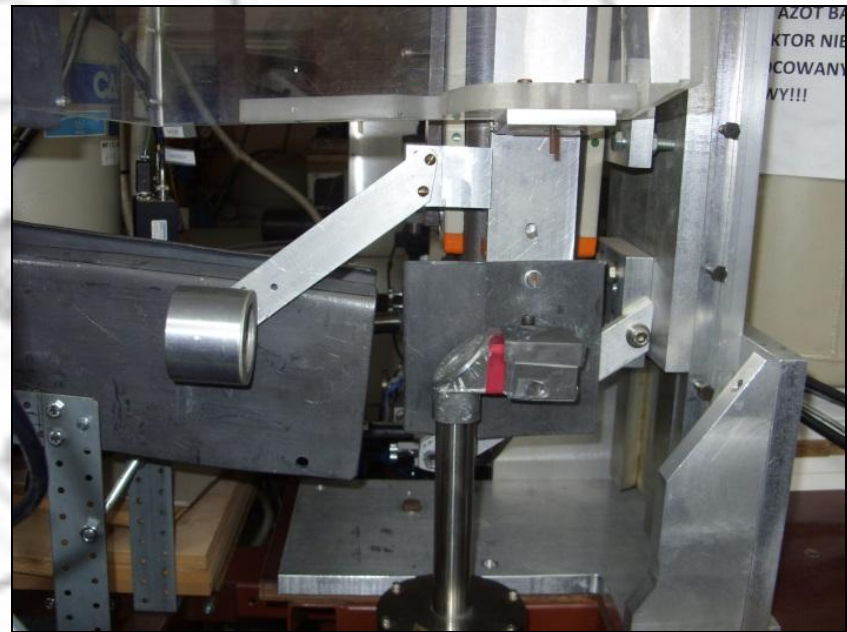
Spektrometr Fluorescencji Rentgenowskiej

AGH, WFiIS



Stanowisko do Analizy Zanieczyszczeń Pyłowych Powietrza

- Lampa dyfrakcyjna wielookienkowa z anodą wykonaną z molibdenu (**17,5keV**) - moc 2kW
- Detektor półprzewodnikowy **Si(Li)** chłodzony ciekłym azotem
- Analizator wielokanałowy
- Komputer (obróbka danych w programie AXIL)



Analizowane Pierwiastki

- Spektrometr WFiIS AGH
K, Ca, Ti, Cr, Ni, Fe, Cu, Mn, Zn Sr, Rb, Br, Pb, As
- Spektrometr Epsilon5
Si, Al, P, S, K, Ca, Ti, Ni, Cr, Fe, Cu, Mn, Zn Sr, Rb, Br, Pb, As, Cd, Hg, pierwiastki ziem rzadkich

Kalibracja Spektrometru

- Wykonanie kalibracji za pomocą filtrów z napyłonym jednym pierwiastkiem lub dwoma pierwiastkami na folie Mylar produkcji Micromatter, USA.
- Sprawdzenie kalibracji za pomocą wzorca wielopierwiastkowego SRM 2783 produkcji NIST, USA (napyłone pyły powietrza na filtry Nukleporowe).



AGH

Wyniki Analizy Materiału Wzorcowego Pyłów Powietrza SRM 2783 Produkcji NIST [ng]

Pierwiastek	Masa zmierzona [ng]	Masa certyfikowana [ng]
K	6100 2600	5280 520
Ca	14 400 2700	13200 1700
Ti	1230 130	1490 240
Cr	169 68	135 25
Mn	294 50	320 12
Fe	28230 640	26500 1600
Ni	80 14	68 12
Cu	393 30	404 42
Zn	2052 64	1790 130
Pb	364 25	317 54

Granice wykrywalności

Pierwiastek	LLD $\left[\frac{ng}{m^3}\right]$
K	41
Ca	24
Mn	3,3
Fe	2,5
Ni	2,0
Cu	1,8
Zn	1,5
Br	1,1
Rb	1,1
Sr	1,6
Pb	1,9

Właściwe ogrzewanie zabytkowych kościołów
drewnianych-charakterystyka cyrkulacji powietrza,
osadzania się pyłów, naprężenia drewna



Kościół św. Michała Archaniola w Szalowej

Kościół św. Katarzyny w Krakowie

Cel i zakres współpracy

- Monitorowanie wewnętrznych przepływów i wymiany powietrza w zabytkowych kościołach w warunkach naturalnych i okresach funkcjonowania ogrzewania
- Określenie transportu i osiadania pyłów ze źródeł zewnętrznych i wewnętrznych powodujących brudzenie i uszkodzenie malowideł ściennych i obiektów
- Ocena wpływu różnych systemów ogrzewania na polichromie na drewnie i polichromowane drewniane dzieła sztuki

Chemiczna Specjacja Zanieczyszczeń Pyłowych Powietrza

- I etap - metale słabo związane
- II etap - metale związane z węglanami
- III etap - metale związane z tlenkami żelaza
- IV etap - metale związane ze związkami organicznymi
- V etap - metale związane z krzemianami

Schemat Chemicznej Specjacji

Fracja 1

Filtr z pyłami + 1 cm³ 1M MgCl₂, pH=7,
trawienie w temp. pokojowej 1h,
ciecz TXRF

Pierwiastki słabo związane
pozostałość

Fracja 2

1 cm³ 1M octan sodu, pH=5,
trawienie w temp. pokojowej 5 h,
ciecz TXRF

Pierwiastki związane węglanami
pozostałość

Schemat Chemicznej Specjacji

Frakcja 3

4 cm³ 0.04M chlorowodorek hydroksyloaminy
w 25% kwasie octowym, trawienie w 96°C 5 h,
ciecz TXRF

Pierwiastki związane z tlenkami Fe i Mn
pozostałość

Frakcja 4

1.5 cm³ 0.02M HNO₃ + 2.5 cm³ H₂O₂ ,
trawienie w 85°C, 5 h,
ciecz TXRF

Pierwiastki związane z materią organiczną
pozostałość

Frakcja 5

Rozpuszczanie pod ciśnieniem w bombie Teflonowej
2cm³ HNO₃ + 0.2 cm³ H₂O₂ 185°C, 6h,
po rozpuszczeniu TXRF

Pierwiastki związane z krzemianami

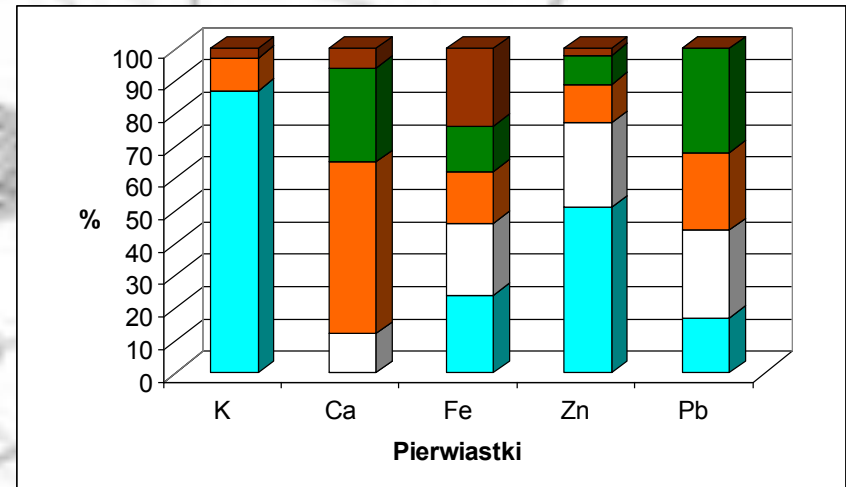
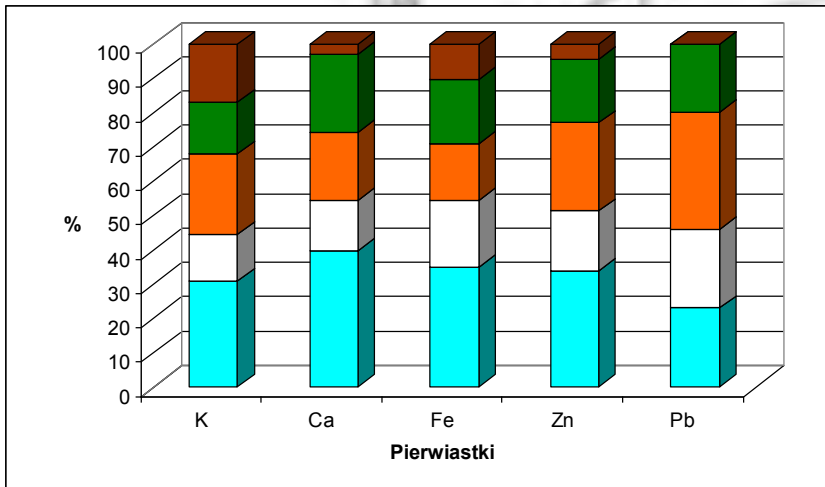
Wyniki Analizy EDXRF [ng/m³]

Pierwiastek	Kościół w Szalowej	Kościół Św. Katarzyny w Krakowie
Al	500(128)	44(10)
Si	1370(346)	138(9)
S	477(121)	1636(12)
Cl	53(15)	563(10)
K	240(9)	782(6)
Ca	530(16)	155(3)
Ti	40(2)	9(1)
Fe	381(12)	322(1)
Zn	27(1)	182(1)
Pb	8(1)	49(3)

Wyniki Chemicznej Specjacji

Szalowa

Kraków



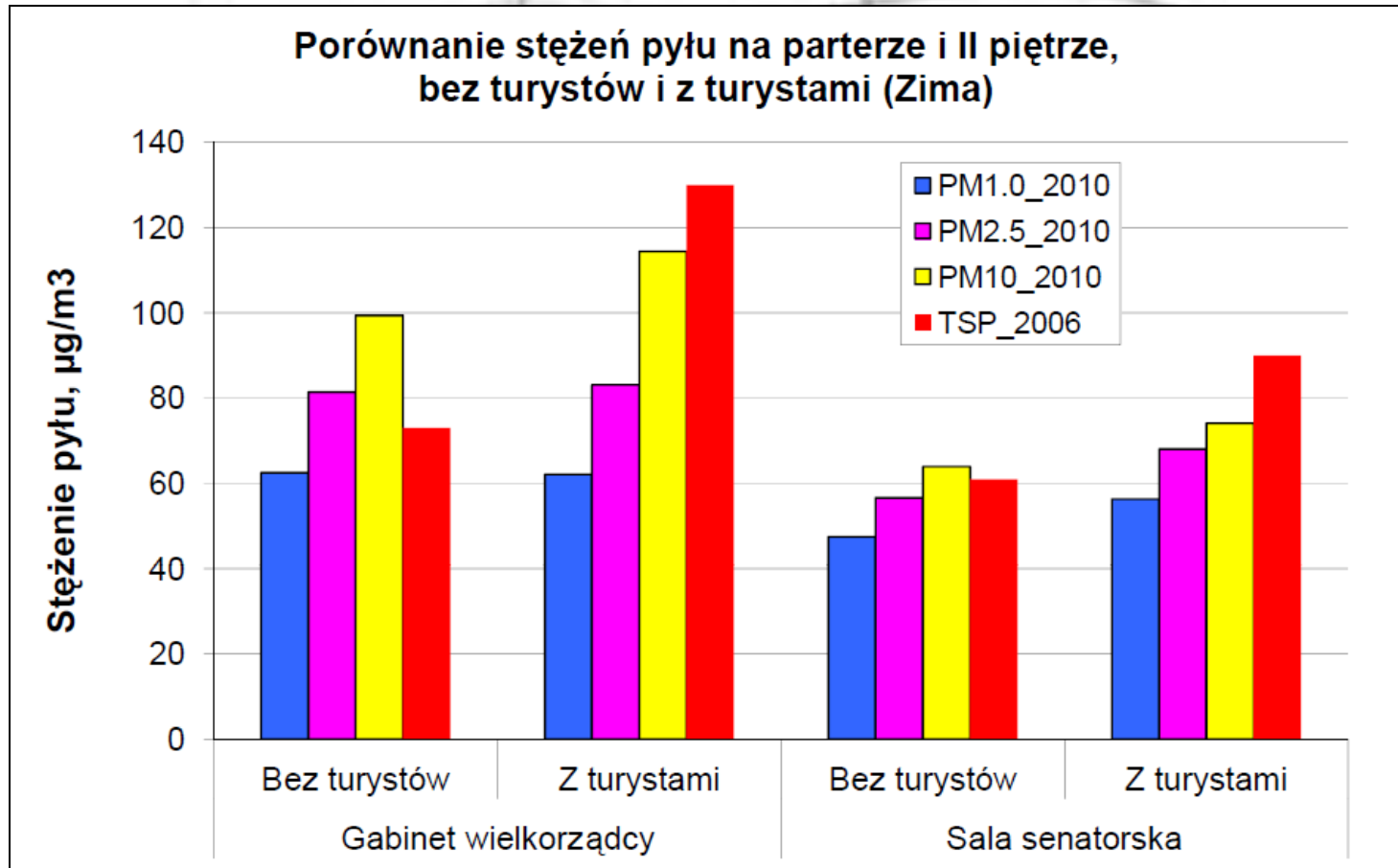
Etap I
 Etap II
 Etap III
 Etap IV
 Etap V

Uzyskane Efekty

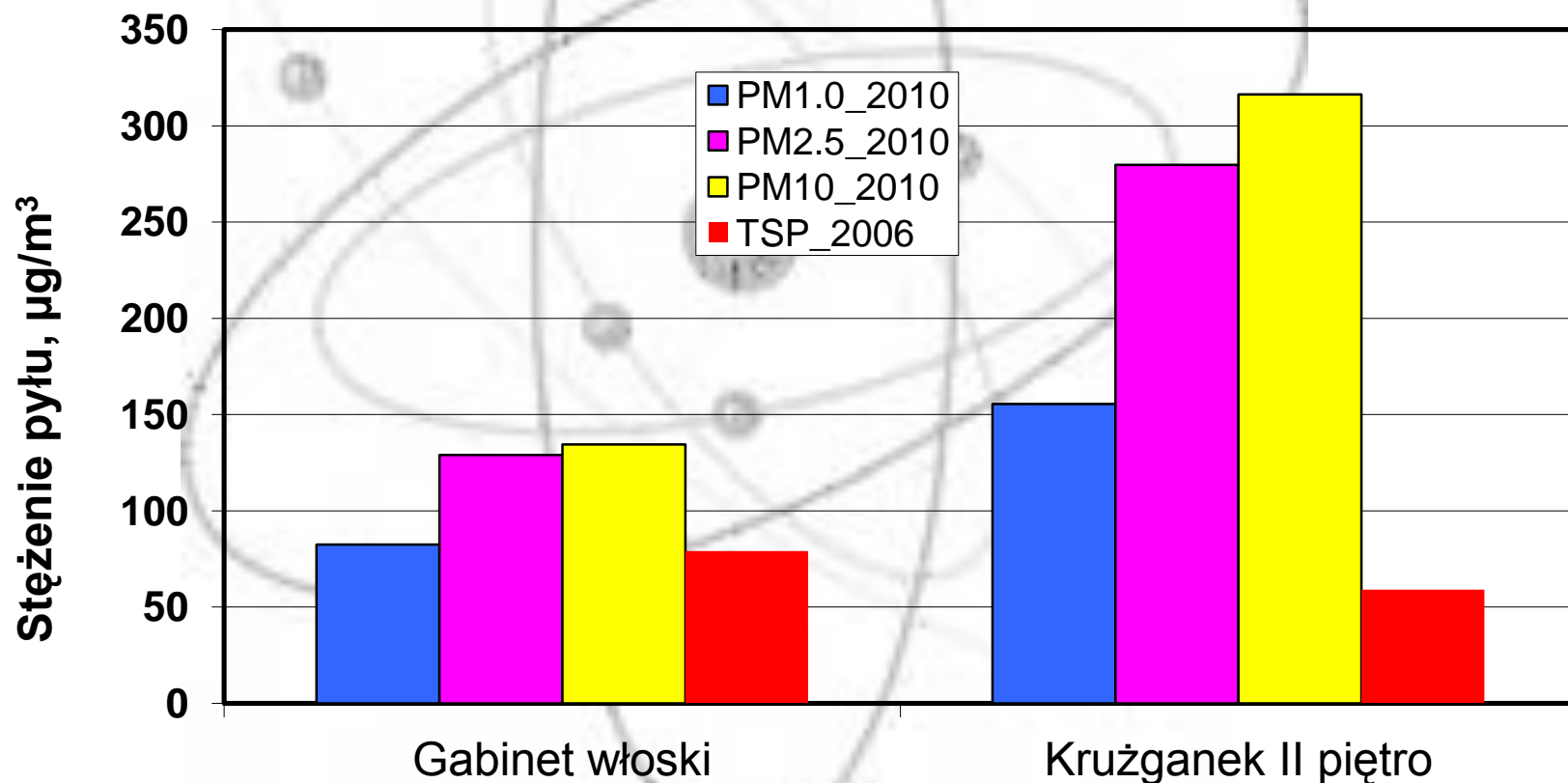
- Chemiczna specjacja daje więcej informacji o formach chemicznych w jakich obecny jest dany pierwiastek
- W miejskich zanieczyszczeniach powietrza K, Fe, Zn były obecne głównie w pierwszej frakcji (słabo związane formy)
- W wiejskich zanieczyszczeniach pyłowych Ca i Fe były w formach słabo związanych

Wpływ obecności
turystów na
charakterystyki
zanieczyszczeń
powietrza w Muzeum
Zamku Królewskiego na
Wawelu

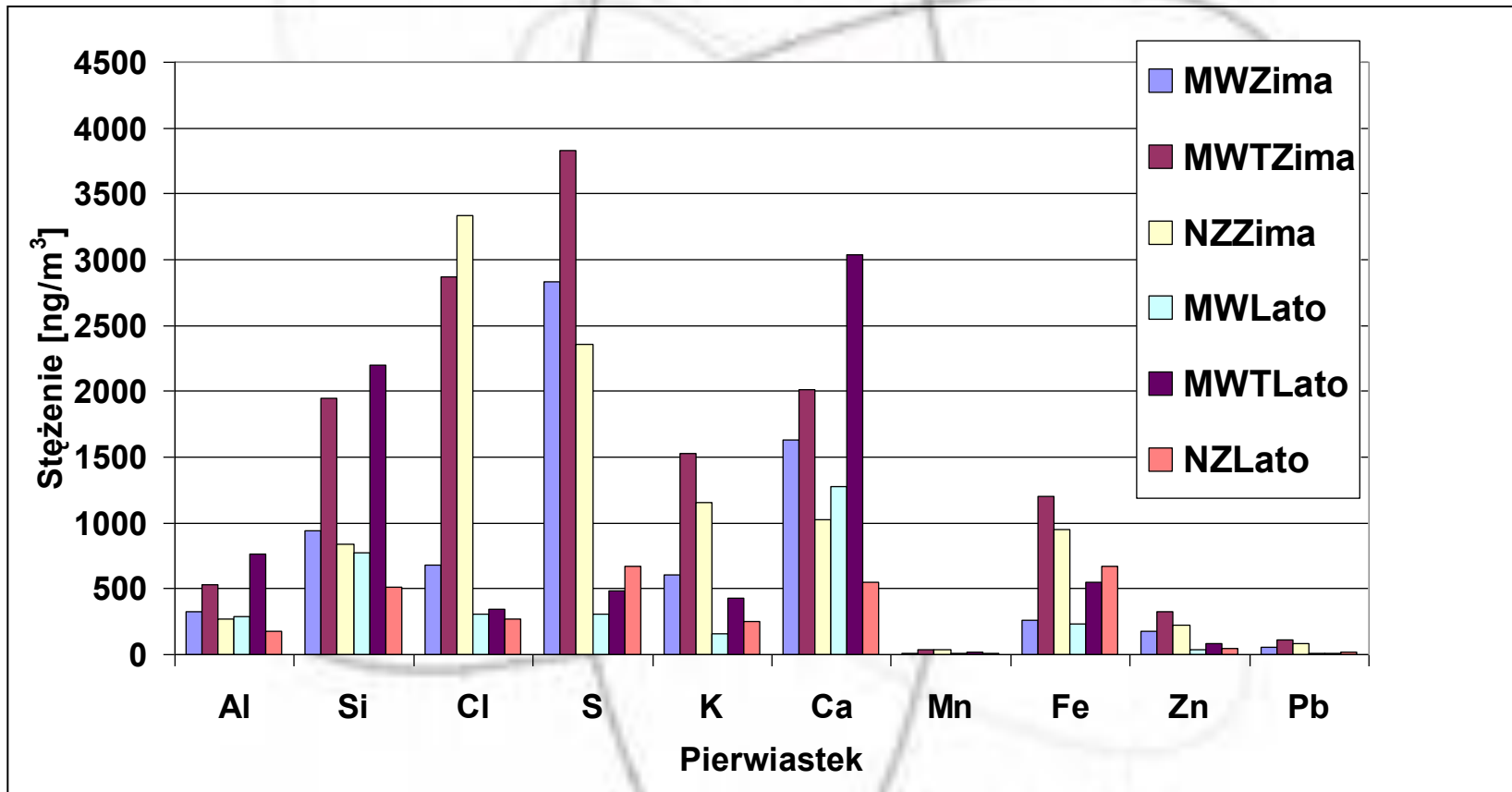




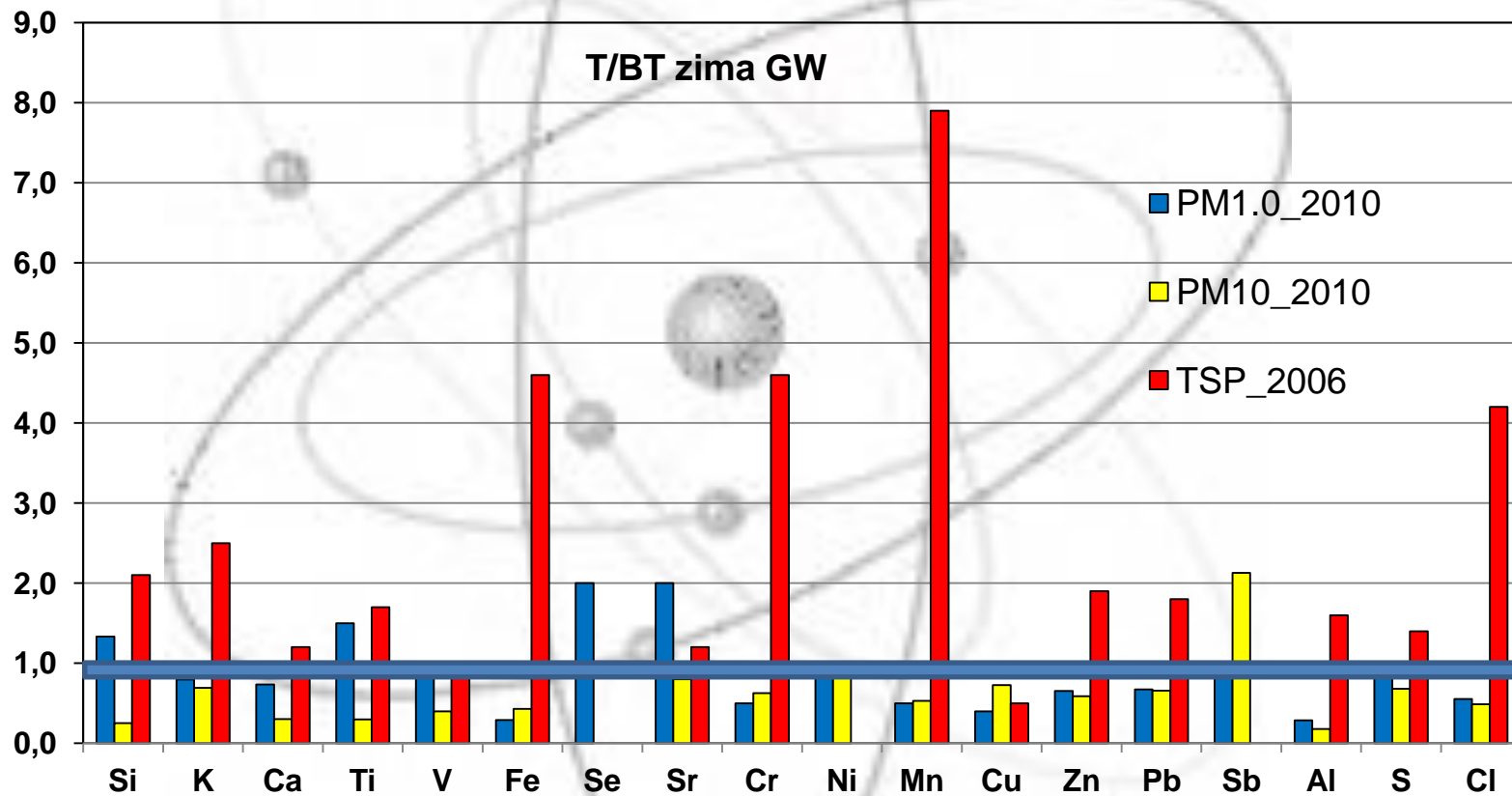
Stężenia zanieczyszczeń pyłowych wewnątrz i na zewnątrz w okresie zimy



Stężenie Pierwiastków – Parter 2006



Wartość stężeń pierwiastków w obecności turystów do stężeń pierwiastków podczas nieobecności turystów w komnacie przy wejściu do muzeum



Uzyskane efekty

ZIMA

- 2006 wzrost stężenia PM wynosił 80-100%
- 2010 wzrost stężenia PM10 wynosił 16%, PM2.5-20%, PM1-19%

LATO

- 2006 wzrost stężenia PM wynosił 100-150%
- 2010 wzrost stężenia PM10-40%, PM2.5-31%, PM1- 79%

Uzyskane efekty

- Stężenia Cl wewnątrz w roku 2010 mniejsze niż 2006

Wyeliminowanie soli przy posypywaniu ścieżek na terenie Zamku

Opublikowane prace

- **L. Samek**, B. Ostachowicz, A. Worobiec, Z. Spolnik, R. Van Grieken; "Speciation of selected metals in aerosol samples by TXRF after sequential leaching", X-ray Spectrometry 35(2006)226-231.
- A. Worobiec, **L. Samek**, Z. Spolnik, V. Kontozova, E. Stefaniak, R. Van Grieken; "Study of the winter and summer changes of the air composition in the church of Szalowa, Poland, related to conservation", Microchimica Acta 156(2007)253-261.
- **L. Samek**, A. Worobiec, Z. Spolnik, R. Van Grieken; „Badanie składu powietrza w zabytkowych kościołach”, Analityka 3(2006)26-29.
- Z. Spolnik, A. Worobiec, **L. Samek**, L. Bencs, K. Belikov, R. Van Grieken; "Influence of different types of heating system on particulate pollutant deposition: the case of churches situated in a cold climate", Journal of Cultural Heritage 8(2007)7-12.
- **L. Samek**, A. Worobiec, Z. Spolnik, L. Bencs, V. Kontozova, Ł. Bratasz, R. Kozłowski, R. Van Grieken; „The impact of electric overhead radiant heating on the indoor environment of historic churches”, Journal of Cultural Heritage 8(2007)361-369.

Opublikowane prace

- A. Worobiec, E. A. Stefaniak, V. Kontozova, **L. Samek**, P. Karaszkiwicz, K. Van Meel, R. Van Grieken; "Characterisation of individual atmospheric particles within the Royal Museum of the Wawel Castle in Cracow, Poland", e-Preservation Science 3(2006)63 68.
- A. Worobiec, **L. Samek**, P. Karaszkiwicz, V. Kontozova, E. A. Stefaniak, K. Van Meel, A. Krata, L. Bencs, R. Van Grieken; "A seasonal study of atmospheric conditions influenced by the intensive tourist flow in the Royal Museum of Wawel Castle in Cracow, Poland", Microchemical Journal 90(2008)99 106.
- A. Worobiec, **L. Samek**, A. Krata, K. Van Meel, B. Krupinska, E. A. Stefaniak, P. Karaszkiwicz, R. Van Grieken; „Transport and deposition of airborne pollutants in exhibition areas located in historical buildings—study in Wawel Castle Museum in Cracow, Poland”, Journal of Cultural Heritage 11(2010)354 359.
- S. Akbulut, B. Krupińska, A. Worobiec, U. Cevik, H. Taskin, R. Van Grieken, **L. Samek**, E. Wilkojć; "Gross alpha and beta activities of airborne particulate samples from Wawel Royal Castle Museum in Cracow, Poland", J. Radioanalytical Nuclear Chemistry 295(2013)1567-1573.

Regionalny Projekt Międzynarodowej Agencji Energii Atomowej w Wiedniu 2009-2011

Charakterystyka
sezonowych zmian
stężeń pierwiastków w
zanieczyszczeniach
pyłowych powietrza na
obszarze miejskim i
wiejskim dla różnych
warunków
klimatycznych



Cel Projektu

- Określenie poziomu zanieczyszczeń pyłowych powietrza w krajach uczestniczących w projekcie i porównanie z wartościami granicznymi podanymi przez Unię Europejską
- Identyfikacja źródeł zanieczyszczeń pyłowych i rekomendacje dla odpowiednich instytucji
- Oszacowanie wpływu zanieczyszczeń pyłowych na zdrowie ludzi

Regionalny Projekt MAEA w Wiedniu 2012-2013 „Supporting Air Quality Management”



Cel projektu

- Wzmocnienie możliwości analitycznych dla sporządzenia charakterystyk w regionie w zgodzie z międzynarodowymi standardami i praktykami
- Wzmocnienie współpracy wśród naukowców (włączając specjalistów z zakresu metod jądrowych) i jednostek odpowiedzialnych za zarządzanie jakością powietrza
- Pogłębienie wiedzy na temat przemieszczania się zanieczyszczeń pyłowych powietrza

Regionalny Projekt MAEA w Wiedniu 2014-2015 „Supporting Air Quality Management”



Cel Projektu



Globalne podejście do charakterystyki zanieczyszczeń pyłowych powietrza w różnych regionach Europy

Planowane zadania

- Zastosowanie metod radiacyjnych do charakterystyki PM_{2.5}
- Utworzenie regionalnej bazy danych i mapowania stężeń PM_{2.5}
- Identyfikacja źródeł i transport APM w regionie

Stężenia Pierwiastków w PM10 w Krakowie

[ng/m³] (PM10 w µg/m³)

Pierwiastek	Lato		Zima		Wartości dopuszczalne w PM10
	2009	2010	2010	2011	
PM10	26(6)	24(7)	116(78)	64(20)	50
K	95(75)	362(177)	680(533)	396(194)	
Ca	700(296)	480(560)	810(524)	315(310)	
Ti	44(11)	20(15)	60(40)	25(20)	3 800
Cr	54(7)	<LLD	43(43)	<LLD	400
Mn	41(15)	42(25)	112(66)	45(18)	1 000
Fe	1124(610)	874(614)	2764(1820)	1306(855)	10 000
Cu	13(4)	17(8)	28(22)	54(51)	600
Zn	7(34)	90(60)	395(257)	137(48)	3 800
Br	13(3)	6(3)	48(32)	25(10)	2 500
Pb	11(10)	44(40)	102(55)	56(39)	500

Stężenia Pierwiastków w PM2.5 w Krakowie [ng/m³] (PM w μg/m³)

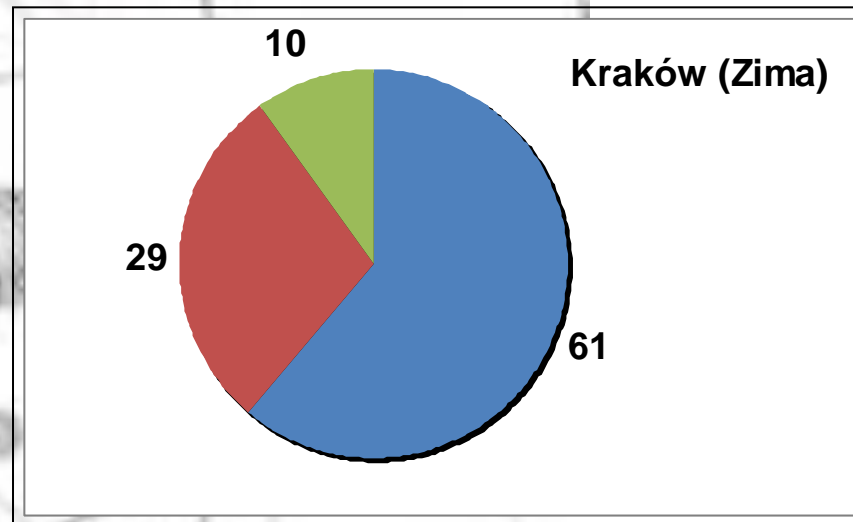
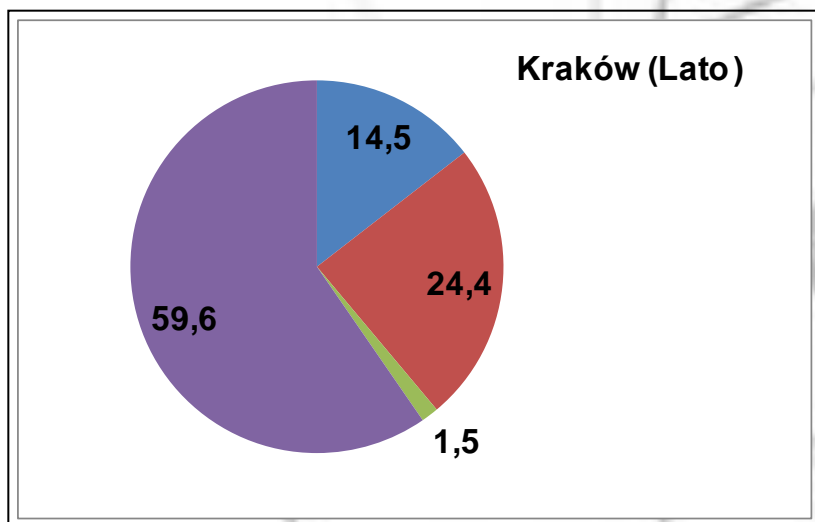
Pierwiastek	Lato		Zima		Wartości dopuszczalne w PM10
	2012	2013	2012(PM10)	2013	
PM2.5	18(6)	16(4)	40(21)	74(38)	50
Cl	<LLD	<LLD	1040(376)	2116(2540)	
K	180(78)	123(69)	192(168)	1666(897)	
Ca	353(410)	146(73)	918(555)	440(326)	
Ti	<LLD	<LLD	17(21)	<LLD	3 800
Cr	2.1(1.5)	<LLD	12.5(3.3)	<LLD	400
Mn	4.5(2.9)	8.4(5.1)	16.4(9.7)	7.5(13.6)	1 000
Fe	208(112)	234(133)	507(470)	130(101)	10 000
Cu	8.9(6.5)	5.5(3.5)	8.7(4.0)	1.8(7.8)	600
Zn	47(18)	67(35)	141(61)	151(77)	3 800
Br	8.6(2.5)	4.7(1.2)	49(27)	8.1(11.4)	2 500
Pb	14.7(4.9)	13.1(5.0)	41(5)	30(30)	500

Wyniki analizy PCA (Kraków_Zima_2010)

PM10

	Czynnik 1	Czynnik 2
K	0,77	0,53
Ca	0,91	0,22
Mn	0,92	0,15
Fe	0,95	0,20
Cu	0,05	0,91
Zn	0,26	0,84
Br	0,38	0,87
Pb	0,62	0,33

Wyniki Analiz Statystycznych MLRA PM10_2010



■ Transport ■ Przemysł
■ Gleba ■ Niezidentyfikowane

■ Spalanie/P ■ Transport
■ Niezidentyfikowane

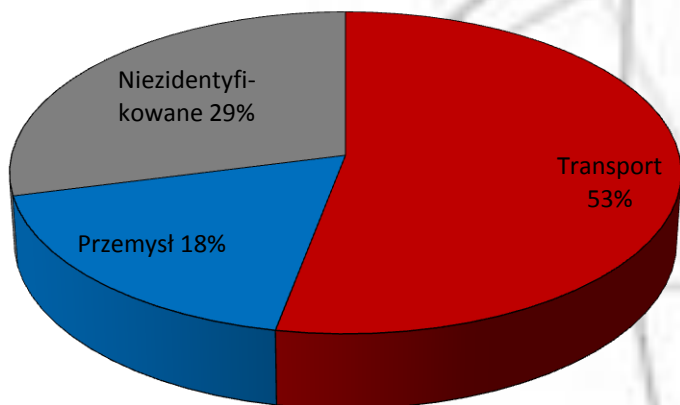
Wyniki analiz PCA (Kraków_Zima_2011)

PM2.5

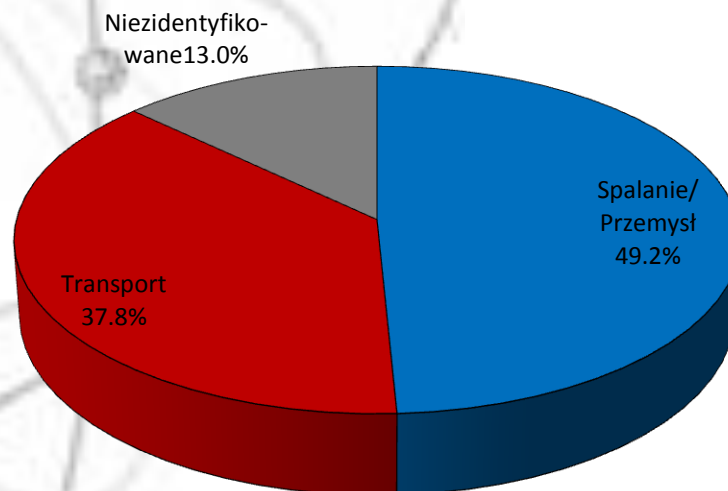
	Czynnik 1	Czynnik 2		Czynnik 1	Czynnik 2
K	0,94	0,19	K	0,94	0,17
Ca	0,78	0,29	Ca	0,83	0,06
Fe	0,76	0,02	Fe	0,68	0,18
Cu	0,69	0,56	Cu	0,85	0,22
Zn	0,81	0,49	Zn	0,58	0,79
Br	0,25	0,89	Br	0,57	0,67
Sr	0,71	0,66	Sr	0,90	0,35
Pb	0,09	0,96	Pb	0,28	0,86
			SO2	0,01	0,66
			NO2	0,02	0,89
			NOx	0,09	0,83

Wyniki Analiz Statystycznych MLRA - PM2.5

Kraków (Lato 2012)



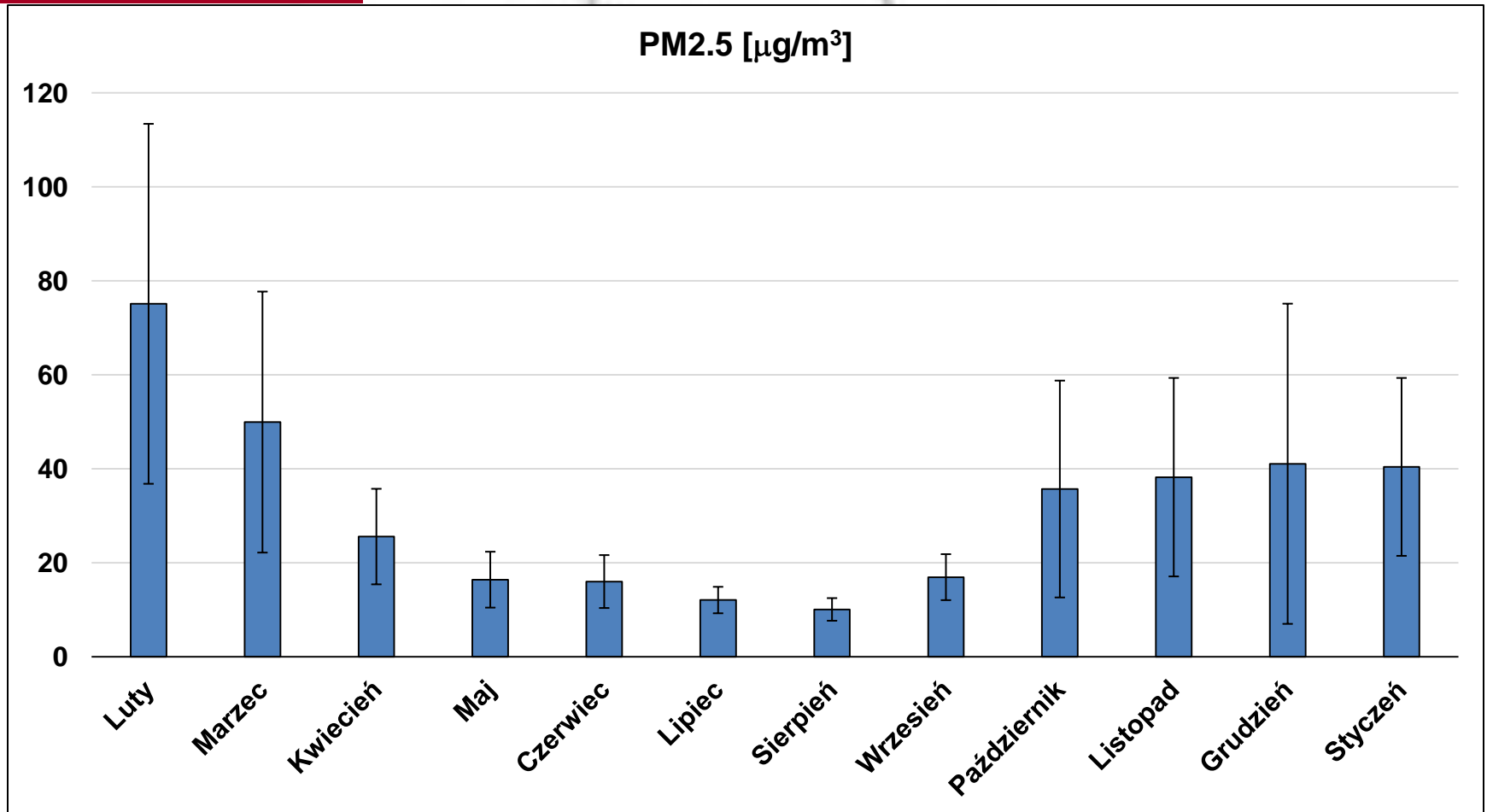
Kraków (Zima 2011)



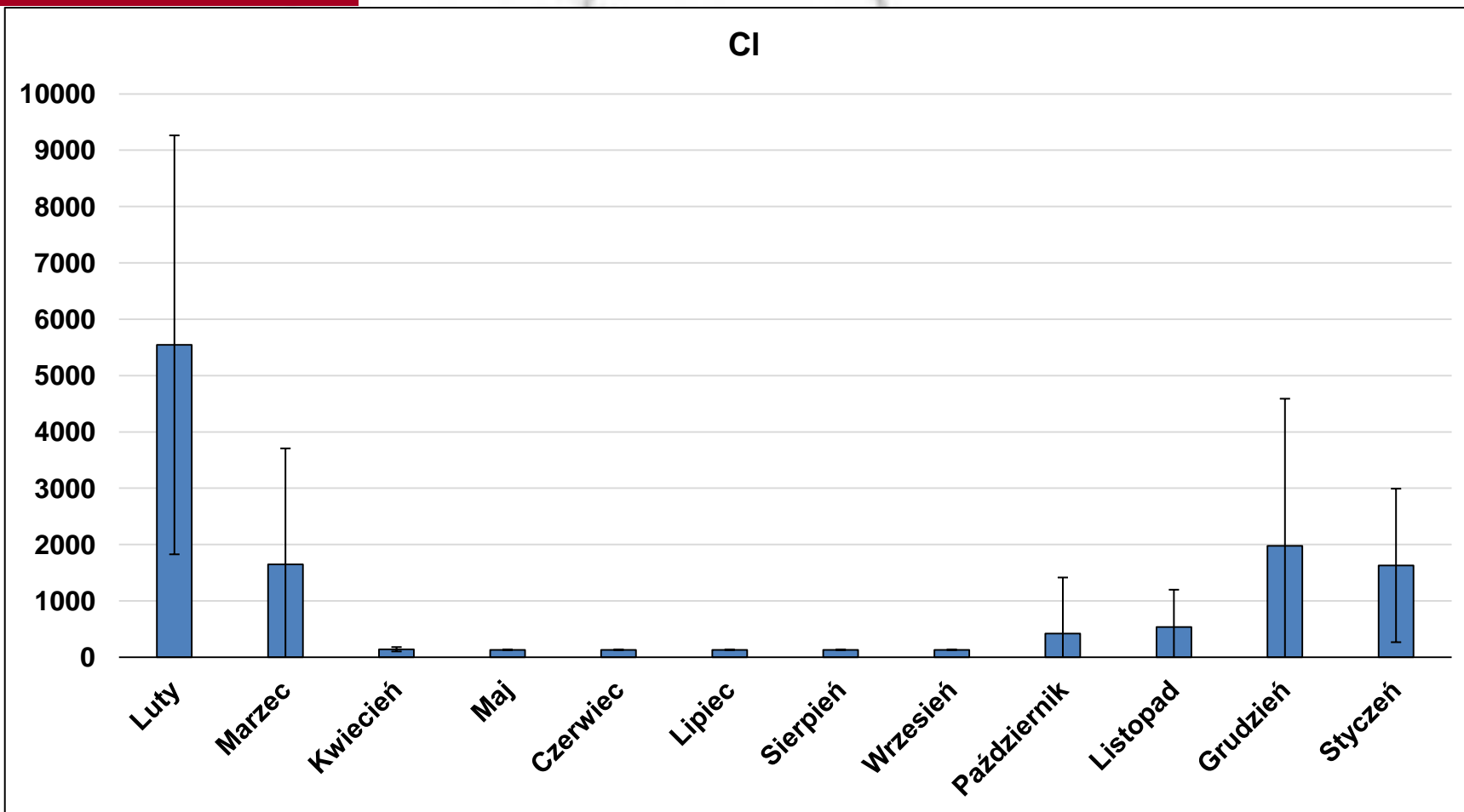
Kierunek napływu mas powietrza do Krakowa w dni kiedy jest minimalna i maksymalna wartość stężenia PM2.5

Data	Kierunek napływu mas powietrza			Stężenie PM2.5 [µg/m ³]	Wysokie stężenia następujących pierwiastków
	50m	150m	1000m		
1.02.2011	SW	SW	SW	W-104	K, Zn, Br, Pb
4.02.2011	W	W	W	N-20	
5.02.2011	S	S	S	N-12	
6.02.2011	W	W	W	N-7	
10.02.2011	NW	NW	NW	W-81	Zn, Br, Pb
12.02.2011	NW	NW	N	N-19	
24.02.2011	NE	NE	NE	W-91	K, Ca, Fe, Cu, Zn
25.02.2011	NE	NE	NE	W-73	K, Ca, Fe, Cu, Zn
19.07.2012	SW	SW	W	N-5.5	
25.07.2012	E	E	SE	W-25	Fe, Ni, Zn, Br, Pb
2.08.2012	SE	SE	S	N-9	K, Fe, Zn, Br
4.08.2012	NW	NW	W	W-26	K, Cr, Fe, Ni, Zn, Br, Pb

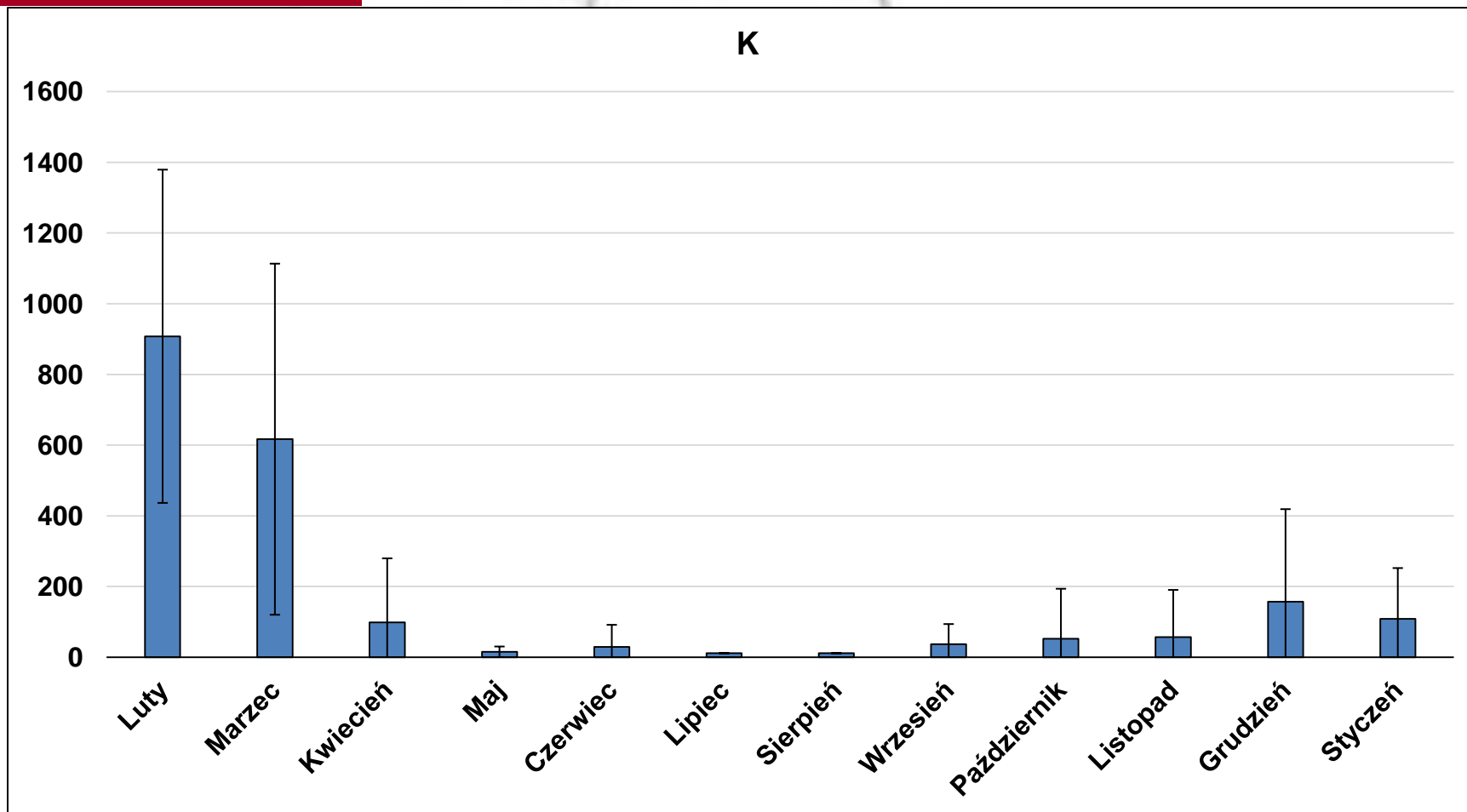
Stężenia frakcji PM_{2.5} w Krakowie w 2014r



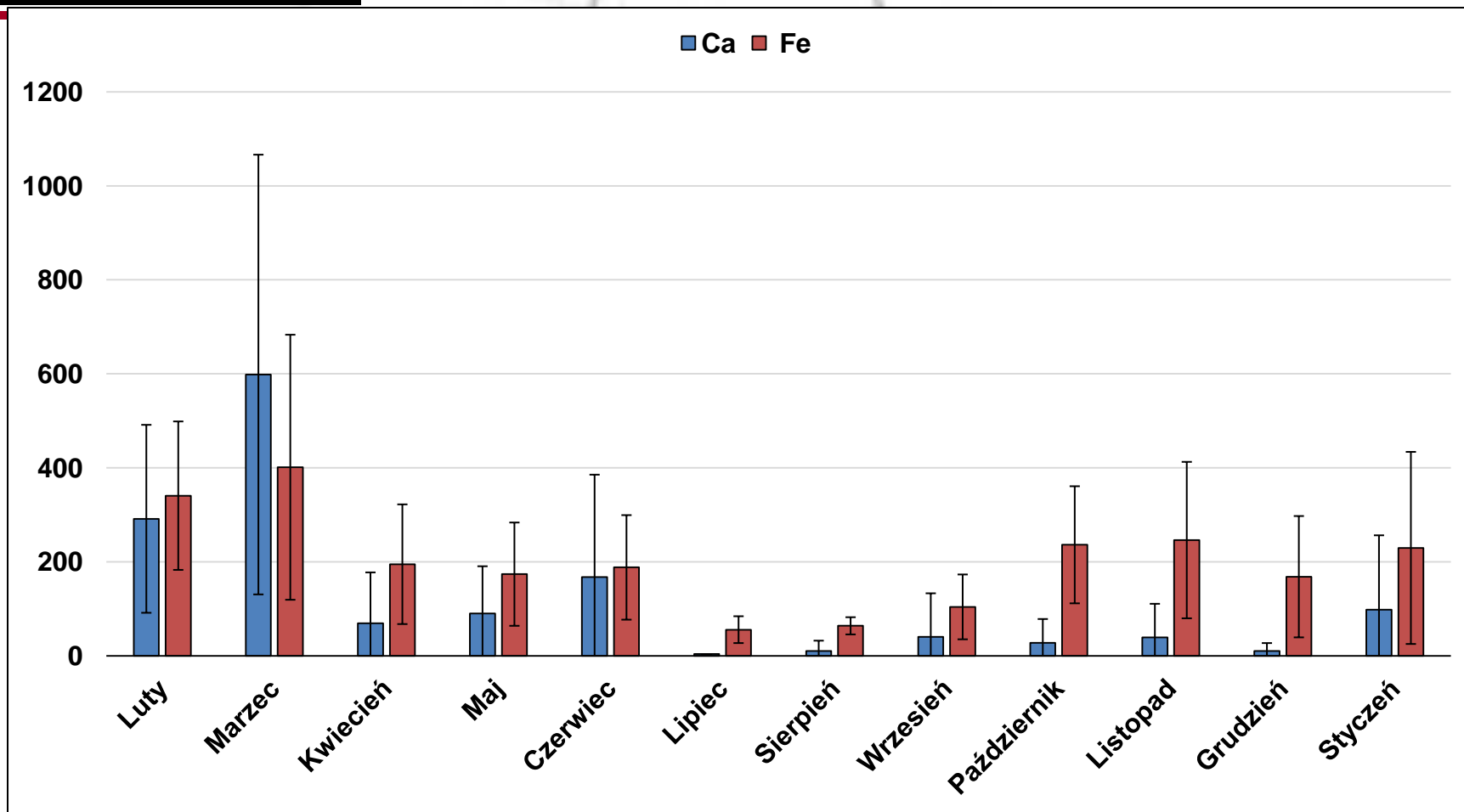
Stężenia CI w Krakowie w 2014 r [ng/m³]



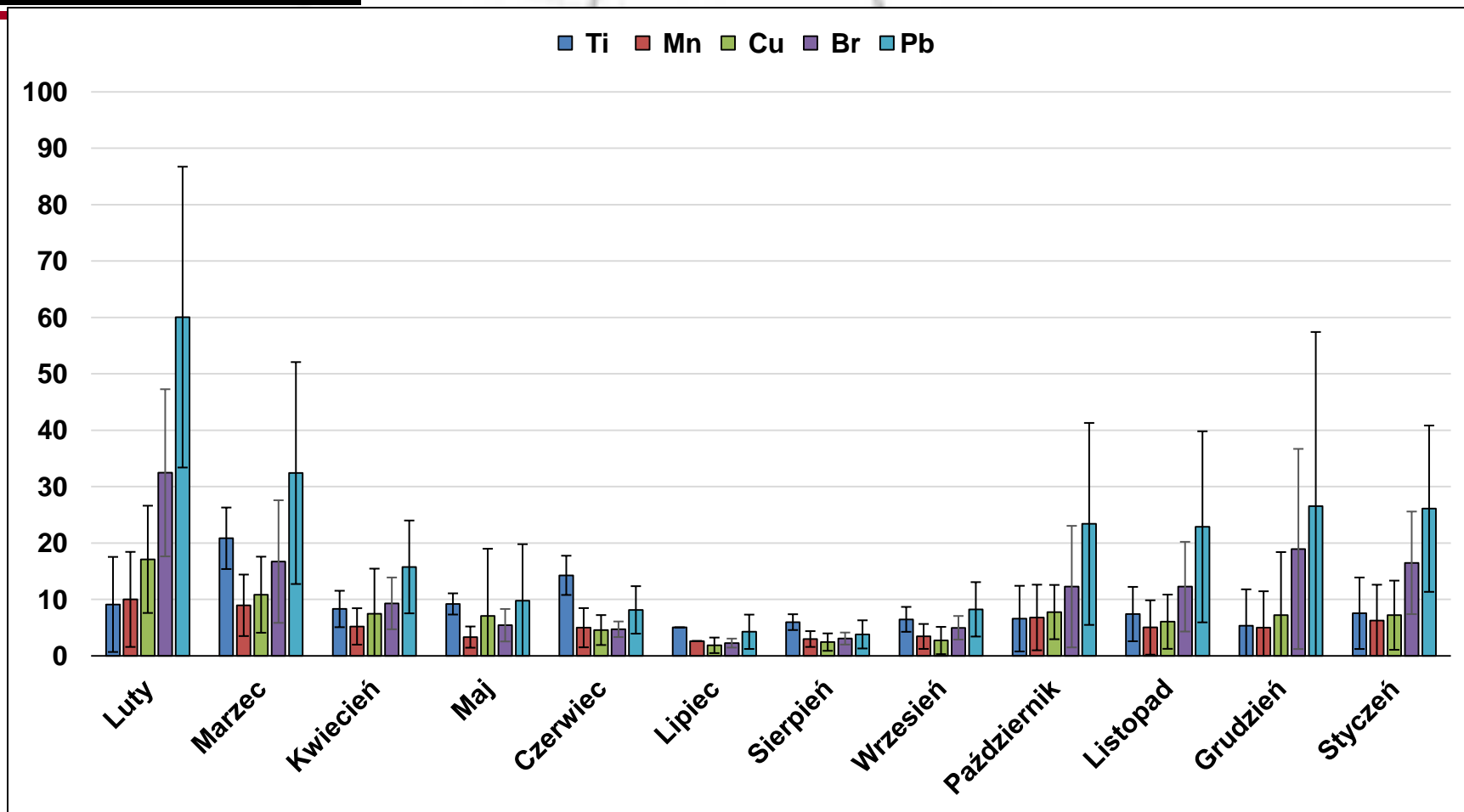
Stężenia K w Krakowie w 2014r [ng/m³]



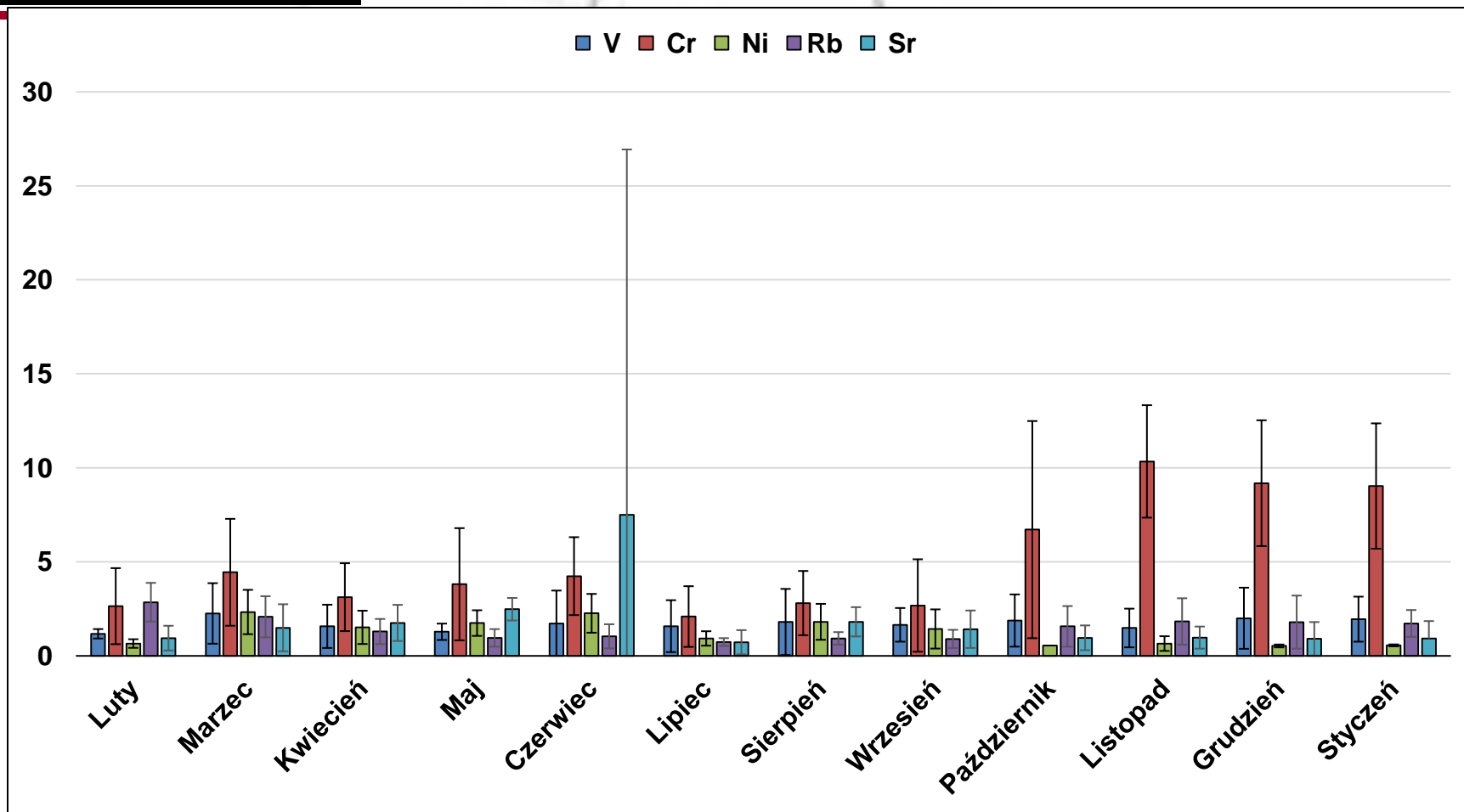
Stężenia Ca i Fe w Krakowie w 2014r [ng/m³]



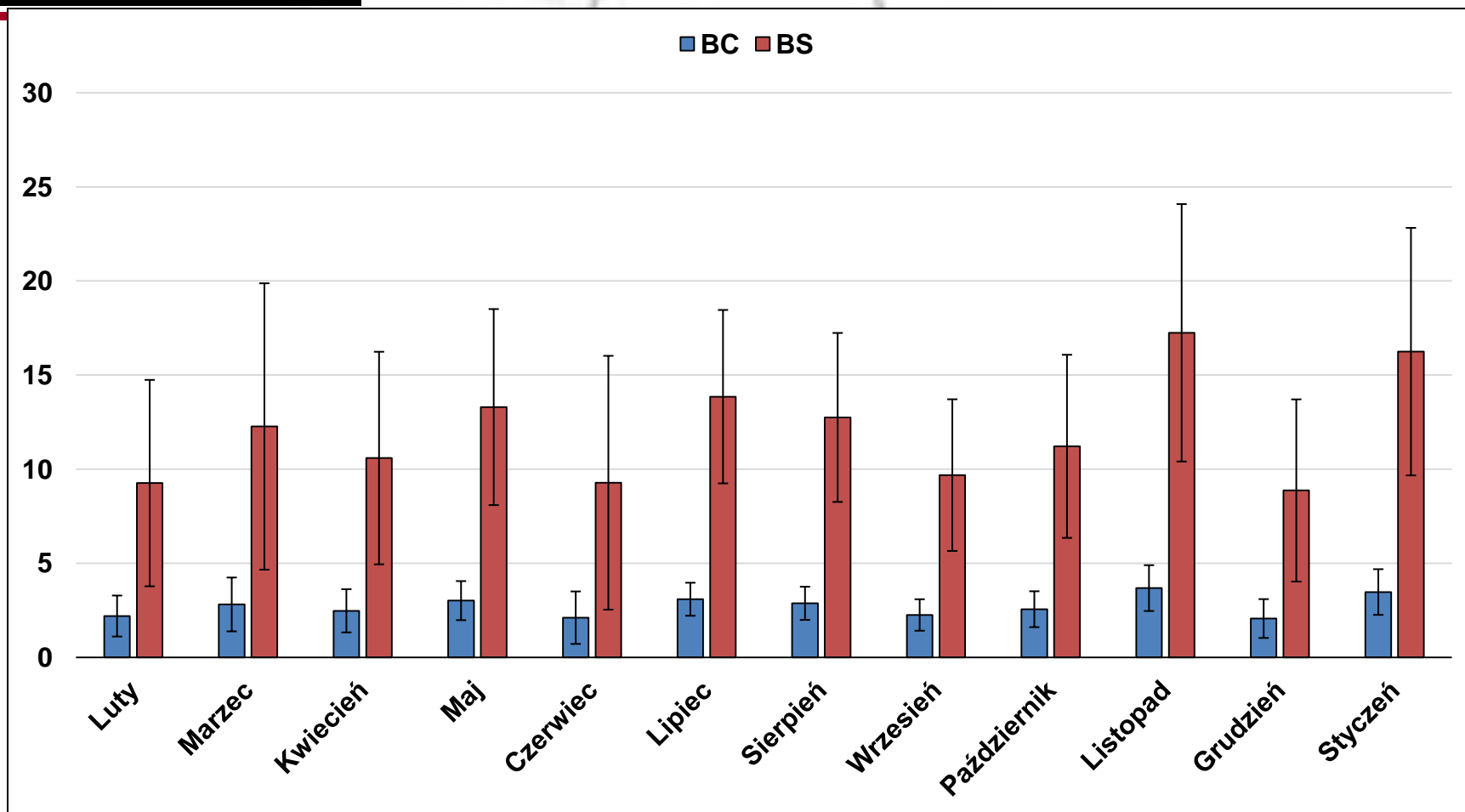
Stężenia Ti, Mn, Cu, Br i Pb w Krakowie w 2014r [ng/m³]



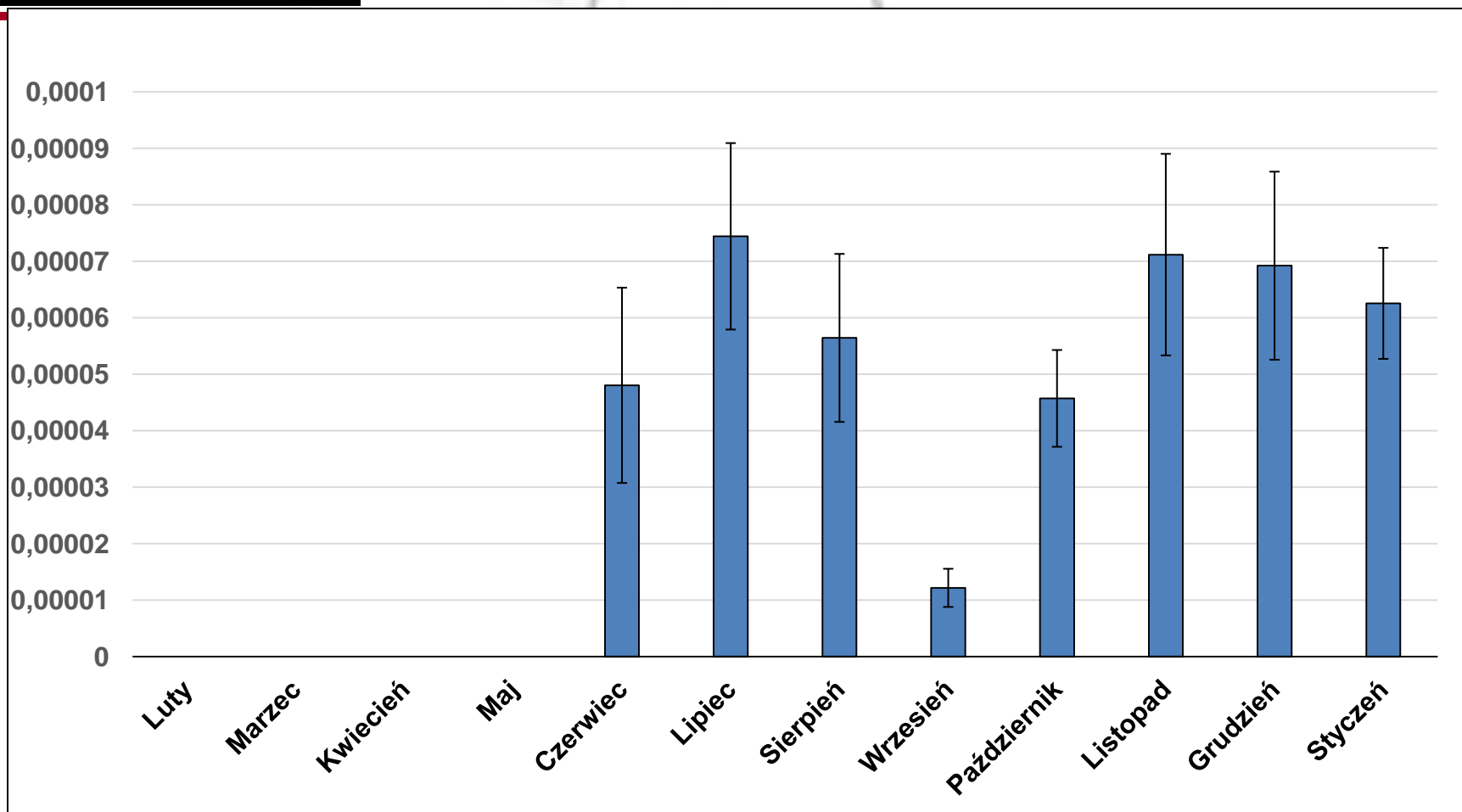
Stężenia V, Cr, Ni, Rb i Sr w Krakowie w 2014r [ng/m³]



Stężenia C (nieorganicznego) w Krakowie w 2014r [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]



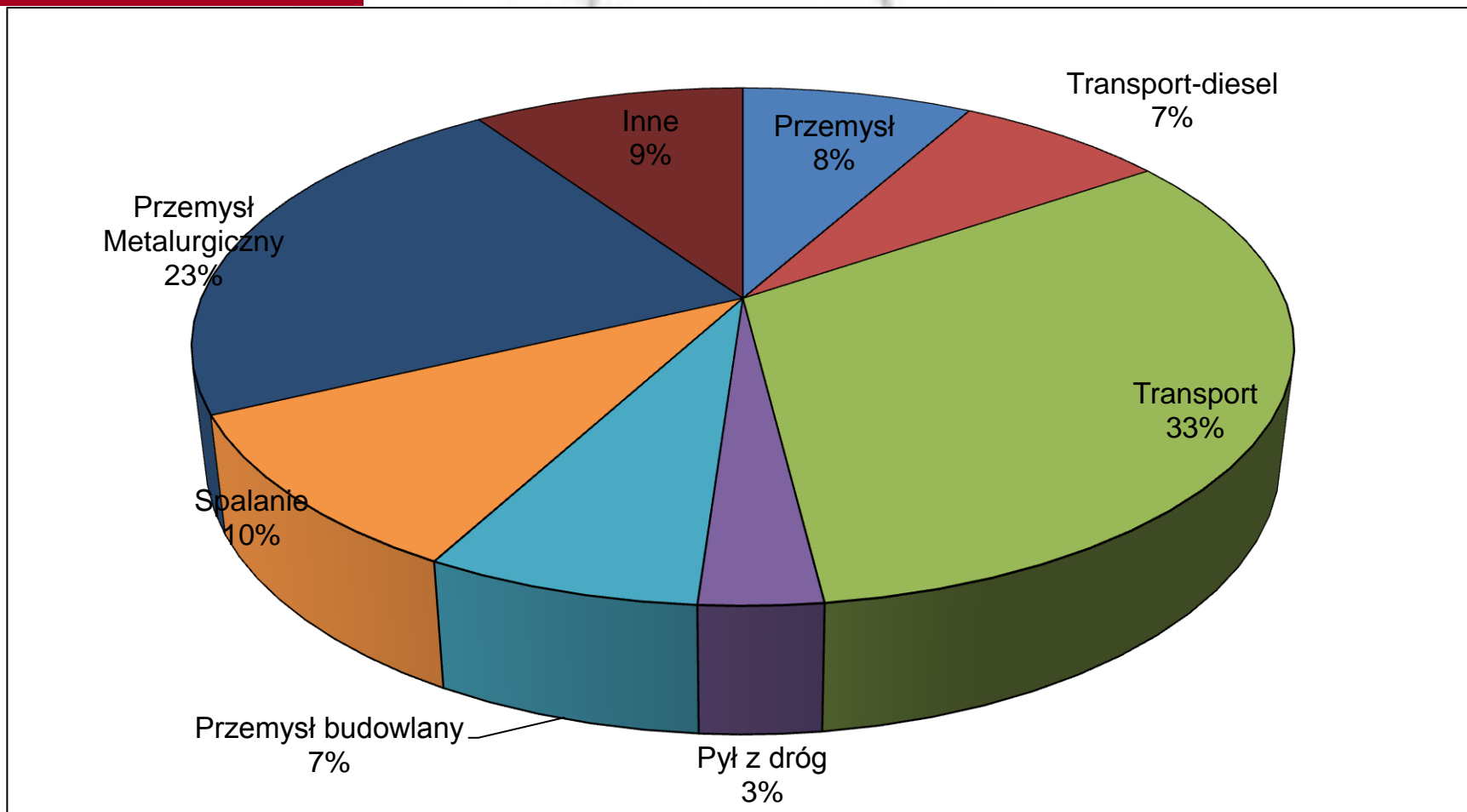
Współczynnik α proporcjonalny do zawartości materii organicznej w PM2.5



Udziały pierwiastków w czynnikach

	Czynnik 1	Czynnik 2	Czynnik 3	Czynnik 4	Czynnik 5	Czynnik 6	Czynnik 7
PM2.5	8,9	8,2	36,0	3,4	7,5	11,1	24,9
Cl	0,0	2,4	9,5	0,0	0,0	75,4	12,7
K	0,0	0,0	0,0	6,6	4,7	88,7	0,0
Ca	0,0	11,8	0,0	0,0	71,9	16,3	0,0
Ti	0,0	14,8	0,0	4,5	76,0	4,7	0,0
Cr	0,0	10,5	65,0	0,0	24,5	0,0	0,0
Mn	27,1	6,3	7,1	18,5	28,9	12,1	0,0
Fe	21,9	0,0	1,4	7,9	50,0	10,3	8,4
Ni	15,1	43,5	0,0	0,0	41,3	0,0	0,0
Cu	0,0	0,0	24,8	75,2	0,0	0,0	0,0
Zn	42,3	2,8	7,2	1,4	0,0	17,0	29,2
Br	8,7	0,0	42,0	5,7	0,0	19,8	23,8
Pb	20,1	0,0	0,0	12,3	0,6	0,0	67,0
BC	1,0	72,7	10,5	3,1	12,1	0,1	0,6
BS	0,2	74,9	9,4	3,9	11,2	0,0	0,4

Wyniki Analizy PMF (Parameter Matrix Factorization)



Uzyskane Efekty

- Zaobserwowano zmniejszające się stężenia pierwiastków w PM10
- Stężenia pierwiastków w PM10 nie przekraczają wartości dopuszczalnych
- Głównym źródłem zanieczyszczeń PM10 zimą były procesy spalania oraz transport





Opublikowane prace

- **L. Samek:** "Chemical characterization of selected metals by X-ray fluorescence method in particulate matter collected in the area of Krakow, Poland"; Microchemical Journal 92(2009)140-144.
- **L. Samek;** "Source apportionment of the PM10 fraction of particulate matter collected in Krakow, Poland"; Nukleonika: The International Journal of Nuclear Research/Institute of Nuclear Chemistry and Technology, Polish Nuclear Society, National Atomic Energy Agency, 57(4)(2012)601-606
- **L. Samek, A. Zwozdziak, I. Sowka;** "Chemical characterization and source identification of Particulate Matter PM10 in a rural and an urban site in Poland", Environmental Protection Engineering. 39/4 (2013) 91=102.
- **A. Zwozdziak, L. Samek, I. Sowka, L. Furman, M. Skrętowicz;** "Aerosol pollution from small combustors in a village"; The Scientific World Journal, (2012) Article ID 956401, 8 pages, doi:10.1100/2012/956401
- **E. Nikolova, R. Valcheva, B.S. Veleva, L. Samek, N. Civici, I. Beslic, E. Hristova, M.P. Kolarova** Calibration procedures for determination of elemental concentration in air particulate matter, using edxrf techniques; Science and Technology Journal: BgNS Transactions, **19/1** (2014) 44-49

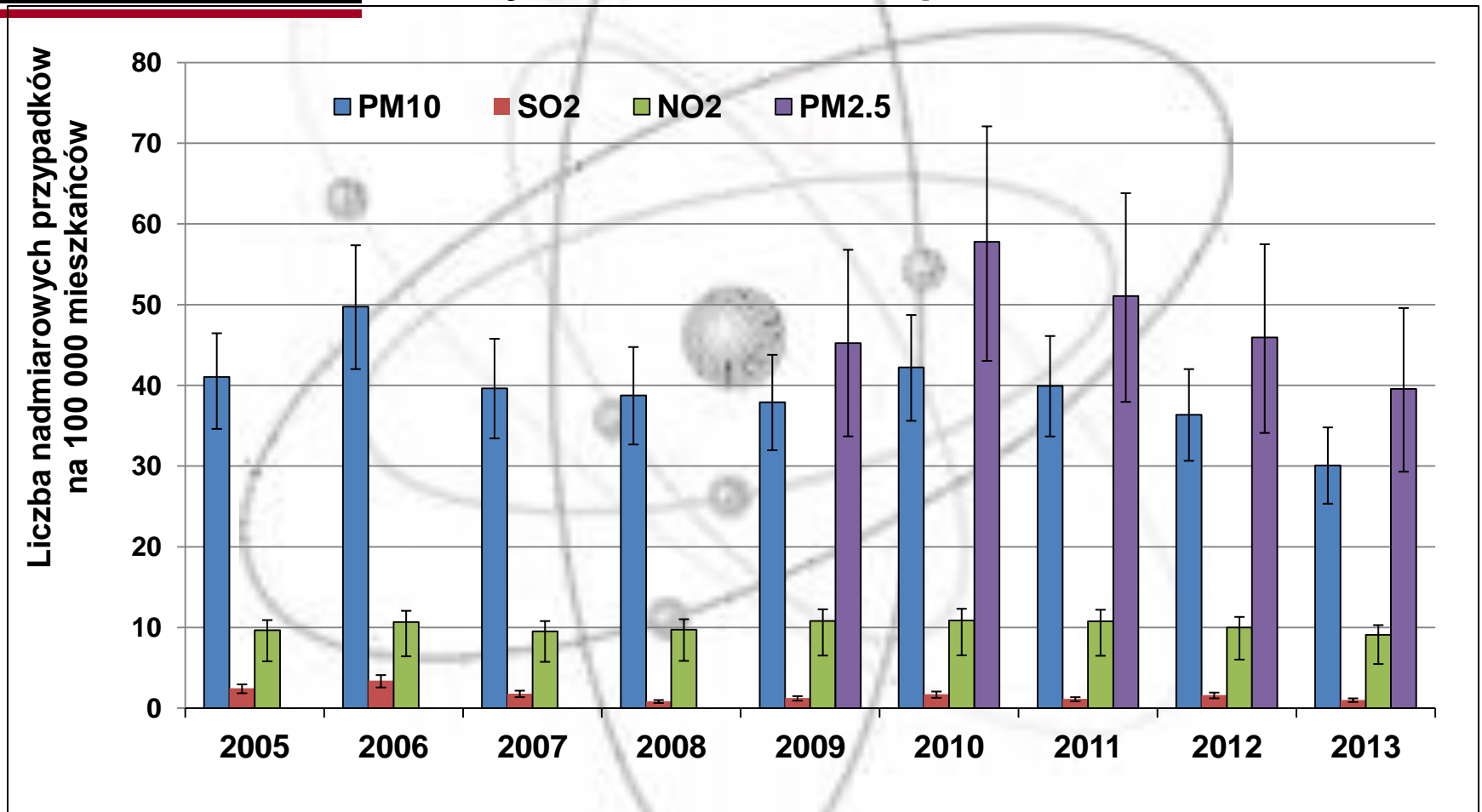
Opublikowane prace

- **Lucyna Samek**, Agnieszka Gdowik, Joanna Ogarek, Leszek Furman, „Elemental composition and rough source apportionment of fine particulate matter in Krakow, Poland”, Environmental Protection Engineering, przyjęty do druku.
- **Lucyna Samek**, Leszek Furman, Tomasz Kawik, Kinga Welnogorska, „Application of X-Ray Fluorescence Method for Elemental Analysis of PM2.5 Fraction”, Nukleonika 60 (3) (2015)621-626.
- **Lucyna Samek**, „ Overall Human Mortality and Morbidity due to Exposure to Air Pollution”. International Journal of Occupational Medicine and Environmental Health, przyjęty do druku.

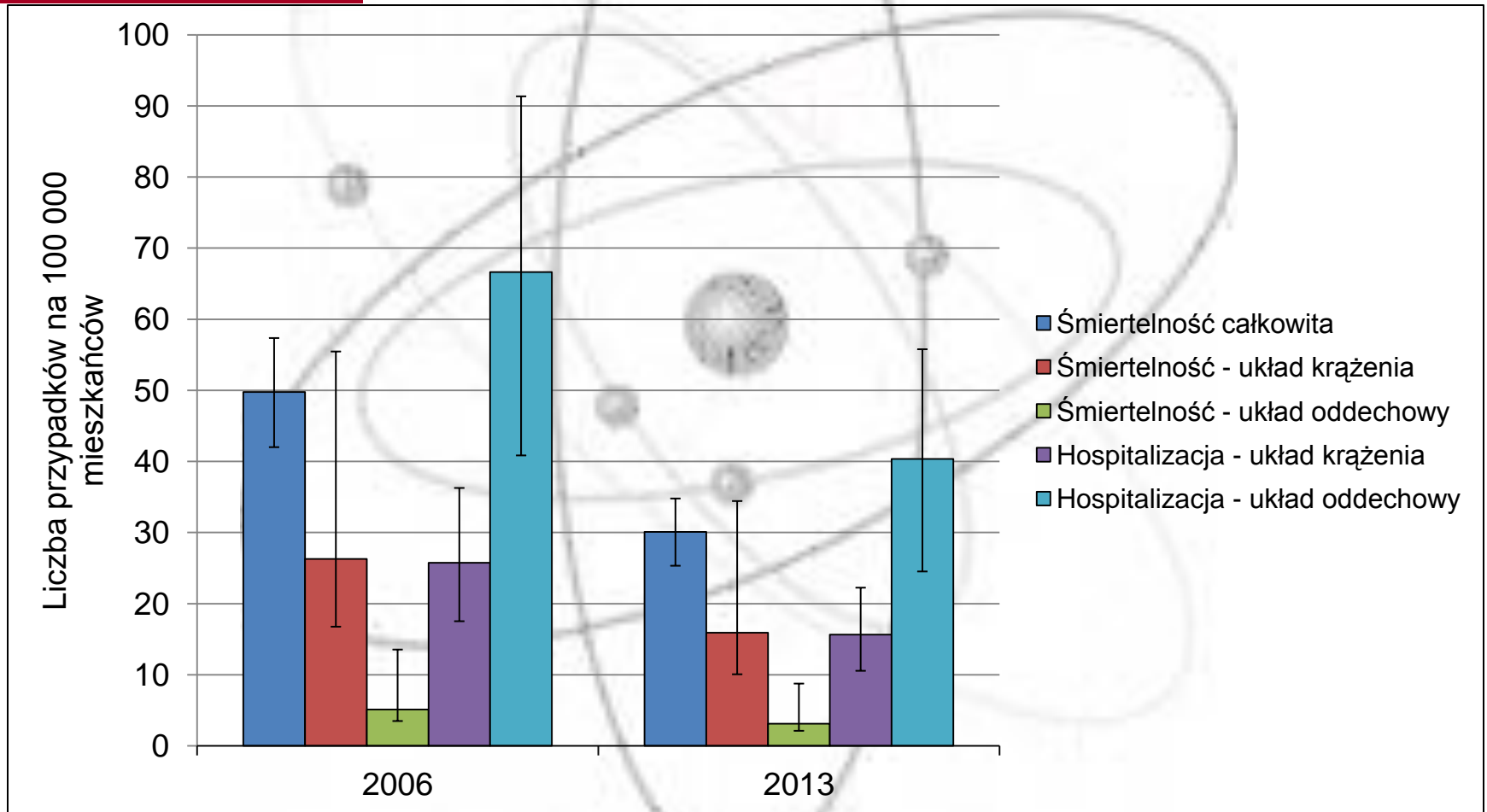
Program AirQ



Śmiertelność całkowita na 100 000 mieszkańców w Krakowie spowodowana zanieczyszczeniami powietrza



Skutki zdrowotne w Krakowie spowodowane PM10



Podsumowanie

- Badania nowoczesnego systemu ogrzewania w zabytkowych kościołach pokazały, że ogrzewanie nie powodowało unoszenia i transportu zanieczyszczeń pyłowych
- Przeprowadzona chemiczna specjacja zanieczyszczeń pyłowych pokazała w jakiej postaci występowały badane pierwiastki

Podsumowanie

- Obecność turystów zwiedzających Muzeum Zamku Królewskiego na Wawelu powodowała wzrost stężeń pierwiastków w zanieczyszczeniach pyłowych powietrza
- Głównym źródłem zanieczyszczeń pyłowych powietrza zimą w Krakowie są procesy spalania oraz transport

Podsumowanie

- Śmiertelność całkowita w Krakowie spowodowana zanieczyszczeniami PM10 wynosi około 300 osób rocznie a PM2.5 około 350 osób rocznie
- Śmiertelność ze względu na choroby krążenia w Krakowie spowodowana zanieczyszczeniami PM10 wynosi około 150 osób rocznie

Dziękuję za uwagę

