

1

Krótką historia smogu

1.1. Smog na świecie

Czy warto zajmować się tym co było, w innych realiach cywilizacyjnych? Warto, bo zobaczymy, że w czasach nieporównanie gorszych warunków życia i śladowej wiedzy medycznej oddychanie brudnym powietrzem budziło sprzeciw i skłaniało do działania. W Polsce jesteśmy dziś na początku drogi, którą wszystkie rozwinięte kraje już przeszły. Warto uświadomić decydentom i niechętniej zmianom części społeczeństwa, że drogi tej ominąć się po prostu nie da, a im szybciej ją przejdziemy, tym lepiej.

Określenie „smog”, skrót od *smoke* (dym) i *fog* (mgła), zostało prawdopodobnie użyte po raz pierwszy w 1905 r. przez brytyjskiego lekarza i badacza H.A. Des Voeux. Upowszechniło się za sprawą raportu tegoż autora na temat skutków kryzysów smogowych w Glasgow i Edynburgu w okresie jesieni 1909 r., którym przypisano 1000 zgonów (Brimblecombe i Makra, 2005). Dziś smogiem przyjęło się nazywać każdą kombinację zanieczyszczeń powietrza, również bez wilgoci. Mgła zwiększa szkodliwość zanieczyszczeń, ponieważ tlenki siarki i azotu w kontakcie z wodą tworzą kwasy siarkowy i azotowy.

W historii ludzkości zanieczyszczenie powietrza wiąże się nierozdzielnie ze stosowaniem ognia. Najwcześniejsze znane archeologom dowody wskazują na jego użycie około milion lat temu (Berna i in., 2012). Nasz przodek żył w chacie, w której płonęło palenisko, dla ogrzewania lub podgrzewania pożywienia. Dym wypełniał całe pomieszczenie, ale przodek myślał i zrobił jakiś otwór w zadaszeniu, którym dym się wydostawał. Wynalazkiem komina prawdopodobnie przez długi czas cieszyły się tylko wyższe warstwy społeczne, w Wielkiej Brytanii jego powszechne stosowanie datuje się prawdopodobnie dopiero od późnego XVI w. (Brimblecombe, 2012). Badanie z mumifikowanych albo zamrożonych szczątków ludzkich ujawnia zazwyczaj zawartość sadzy w tkankach płuc, bez względu na obszar geograficzny, w którym znaleziono szczątki.

Jeden z pierwszych dokumentów pochodzi z 900 r. p.n.e. Król Egiptu Tukulti opisał nieznosny odór z kopalni bitumu w wiosce Hit na zachód od Babilonu (Vallero, 2006). Zapewne chodziło o wydzielające się siarkowodor i dwutlenek siarki.

W starożytnej Grecji strażnicy miejscy byli odpowiedzialni za jakość środowiska, w tym za robienie porządku z uciążliwymi zapachami.

W Rzymie produkcję szkła, związaną z intensywnym wydzielaniem dymu przeniesiono na przedmieścia. Około 61 r. n.e. Seneka Młodszy w ślad za radami swojego medyka opuścił Rzym i wkrótce potem pisał w liście o zmianie swojego samopoczucia, jaką odczuł, uwalniając się od „ciężkiego powietrza” i „smrodów kominów”.

Mosze Majmonides, żydowski filozof i medyk udokumentował wpływ brudnego powietrza na zachorowalność i śmiertelność dzieci w Kairze w II poł. XII w.

Długą i udokumentowaną historię zmagania ze smogiem ma Anglia. Sprawczynią pierwszej spisanej relacji z 1257 r. była żona króla Henryka III, Eleonora Prowansalska. Na zamku w Nottingham prowadzono remont, spalając znaczne ilości węgla, co zmusiło królową do jego opuszczenia, ponieważ powietrze było „nie do wytrzymania” i mogło zaszkodzić jej zdrowiu. Obawa przed pogorszeniem stanu zdrowia w tej relacji świadczy, że związek taki wyraźnie wtedy obserwowano, potwierdzają to też inne średniowieczne zażalenia na brudne powietrze.

W tych czasach węgiel kamienny zwany „sea-coal” (prawdopodobnie z powodu sprowadzania go drogą morską) stopniowo zastępował w Anglii drewno jako paliwo, ponieważ dostępność drewna była coraz mniejsza w wyniku intensywnej wycinki lasów. Już w 1273 r. w Londynie wprowadzono pierwszą regulację prawną – zakazano używania „sproszkowanego węgla” (Brimblecombe, 2012), czyli miału, co stoi w zabawnym kontraście z Polską roku 2019, w której jego spalanie ciągle nie jest ograniczone, z wyjątkiem wojewódzkich uchwał antysmogowych o niskiej niestety skuteczności (patrz rozdz. 8.6.2).

Już wtedy istotnym źródłem smogu był przemysł. Szczególnie dużo węgla spalano przy wypalaniu wapienia w celu produkcji wapna, ocenia się, że w Londynie były to tysiące ton. Spalano też węgiel przy produkcji ceramiki, szkła, żelaza i stali.

W 1285 r. w Londynie problem uważano za na tyle poważny, że powołano komisję do jego zbadania. W 1306 r. aktem proklamacji zakazano używania węgla w piecach do wypalania wapienia i w kuźniach. Jednak już w dwa tygodnie później wydano ogłoszenie prawne, z którego można wnioskować, że proklamacja została powszechnie zignorowana. Powtarzana jest historia, że jeden z pierwszych, którzy złamali to zarządzenie był torturowany i powieszony, jednak nikt nie wskazał oryginalnego dokumentu, który by ją potwierdzał.

Trudno jest ocenić skuteczność zakazu z 1306 r. Istnieją doniesienia, że w XIV w. węgiel nadal był stosowany przez kowala i w produkcji wapna.

W 1377 r., po prawnych sporach, w Londynie wprowadzono minimalną obowiązującą wysokość komin (Brimblecombe, 2012). Król Henryk IV (panował w latach 1399–1413) ponownie powołał komisję do spraw węgla. Ryszard III (panował w latach 1483–1485) wprowadził wysoki podatek od używania węgla.

Dokumenty wskazują, że już wtedy zdawano sobie sprawę, że dym szkodzi nie tylko ludziom, ale przynosi też straty materialne. W XIV w. Thomas Yonge wraz z żoną wnieśli skargę do londyńskiego sądu rozstrzygającego spory sąsiedzkie, że:

„...komin [w sąsiadującej kuźni] jest o 12 stóp niższy niż być powinien... psuje się wino i piwo w ich piwnicy, a smród dymu z węgla spalanego w kuźni przenika do ich przedsiionka i komnat, z takim skutkiem, że o ile dawniej mogli wynająć lokal za sześć funtów i 13 szylingów rocznie, to teraz jest wart tylko dwa funty” (Brimblecombe, 2012).

Udokumentowana obrona pozwanego zakładu wytwarzającego zbroje przypomina do złudzenia argumentację, którą w podobnych okolicznościach posługiwałby się zapewne współczesny drobny przedsiębiorca. Otóż zbrojarze utrzymywali, że są uczciwymi przedsiębiorcami i powinni korzystać ze swobody prowadzenia działalności w dowolnym miejscu miasta i dowolnego zaadaptowania własnego lokalu do potrzeb ich działalności. Odrzucili skargę, powołując się na fakt, że kuźnia pracowała tam od dawna, a komnaty narażone na dym zbudowano później.

Król Henryk II we Francji (XVI w.) zakazał prowadzenia kuźni w miastach z powodu wytwarzanego przez nie dymu.

W 1661 r. król Karol II w Anglii powołał kolejną komisję do zbadania problemu dymu i ograniczenia jego emisji. W tym samym roku John Evelyn opublikował pierwszą rozprawę naukową o londyńskim powietrzu „*Fumifugium or the Inconvenience of the Aer and the Smoak of London Dissipated*”, gdzie między innymi trafnie wskazywał najbardziej narażone grupy, a w książce „*A Character of England*” pisał, że Londyn

„był pogrążony w takiej chmurze węgla, jakby istniało podobieństwo piekła na Ziemi” (Brimblecombe, 2012).

Percivall Pott, znany londyński chirurg, opisał w 1775 r. liczne przypadki szczególnego typu nowotworu skóry wśród kominarzy i powiązał je z kontaktem z sadzą. Była to prawdopodobnie pierwsza w historii medycyny udokumentowana obserwacja wpływu chemicznych kancerogenów (Phalen i Phalen, 2013), a jednocześnie pierwsza obserwacja nowotworowej choroby zawodowej.

Revolucja przemysłowa przyniosła zaostrzenie problemu w skali światowej, jednak główne wysiłki były wtedy skierowane na dostarczanie wody pitnej, odprowadzanie ścieków i pozbywanie się odpadów stałych.

W mieście Manchester już od XVI w. sądy konsekwentnie nie pozwalały na utrudnianie życia sąsiadom, na przykład przez nadmierną emisję dymu, włącznie z nakazywaniem zamykania i przenoszenia działalności gospodarczych w inne miejsca. Nie można było bronić się argumentem, że prawo na tę działalność zezwala i jest ona potrzebna. Twórca maszyny parowej James Watt zanotował na przykład, że:

„Panu Drinkwater w Manchester zagrożono z góry procesem, gdyby wytwarzał jakikolwiek dym; on jednak zadbał, aby tego nie robić i uniknął w ten sposób kary” (Brimblecombe i Makra, 2005).

W 1800 r. w Manchesterze powołano Komisję do spraw Niedogodności. Komisja uważała, w sposób niejako wizjonerski, że kominy powinny „konsumować” własny dym. Niestety nie podała szczegółów technicznych, jak należało to zrealizować. Od 1808 r. kominy były pod nadzorem Komisji, z inicjatywy której władze policyjne powoływały „Inspektorów Niedogodności”. W 1875 r. w Wielkiej Brytanii wprowadzono Prawo o Zdrowiu Publicznym, w którym zdefiniowano „niedogodność” i zobowiązano władze lokalne do wyznaczenia kontrolerów sanitarnych uprawnionych do wchodzenia do nieruchomości i inspekcjonowania ich oraz do egzekwowania prawa.

Możemy zauważyć kolejne podobieństwo między XIX-wieczną Wielką Brytanią a obecną Polską. W wiktoriańskiej Anglii dostrzegano problem dymu, ale społeczeństwo na fali ogromnego rozwoju gospodarczego i dobrobytu było raczej zaniepokojone możliwością obciążania przemysłu regulacjami ograniczającymi zanieczyszczenia. Z drugiej strony, budziła się aktywność bardziej świadomej ekologicznie części społeczeństwa, która nie chciała godzić się, aby dobrobyt był jednoznaczny z zadymieniem. W mieście York z powodu mniejszej skali przemysłu problem nie był tak dotkliwy, jak w Manchesterze, ale brakowało skutecznego prawa lokalnego. W 1850 r. setki mieszkańców Yorku podpisały petycję do burmistrza „W sprawie kłopotu z dymem”. Prosilili w niej Radę Miasta o „właściwy nadzór i kontrolę w tej sprawie, taką, która w innych miastach okazała się wystarczającą dla rozwiązania problemu kłopotliwego dymu” (Brimblecombe i Makra, 2005).

Jednocześnie jednak, nawet w racjonalnej Anglii, dobrze miały się mity podważające zasadność ograniczania dymu. W XIX w. szerzona teorie, jakoby otwarty ogień z kominków, którymi Brytyjczycy ogrzewali swoje domy był powodem świeżości ich cery, a także rzadszej niż w innych krajach potrzeby noszenia okularów przez młodych ludzi (Brimblecombe, 2012).

W Stanach Zjednoczonych ograniczanie dymu było domeną władz samorządowych, brak było uregulowań federalnych. Pierwsze lokalne zarządzenia wydano w dekadzie 1880–1890 i wymierzone były bardziej przeciwko emisjom z przemysłu, lokomotyw i statków niż emisjom z gospodarstw indywidualnych.

Już w XIX w. wprowadzano pierwsze rozwiązania techniczne, ograniczające emisje zanieczyszczeń: przesuwne ruszty w kotłach węglowych zamiast nieruchomych;

pluczka do usuwania gazów, głównie dwutlenku siarki i siarkowodoru; cyklon, czyli urządzenie odpylające wykorzystujące siłę odśrodkową, oraz filtry tkaninowe. W 1888 r. francuski profesor inżynierii rolniczej Maximilien Ringelmann wynalazł metodę pomiaru stopnia zapylenia powietrza. W 1906 r. wynaleziono pierwszy filtr elektrostatyczny.

Z początkiem XX w. pojawiło się nowe źródło zanieczyszczenia – samochody. Nastąpiła też zmiana technologiczna – silnik parowy był coraz częściej zastępowany silnikiem elektrycznym, co oznaczało przeniesienie rozproszonych lokalnych źródeł emisji do większych i rzadziej rozmieszczonych – elektrowni, w których węgiel stopniowo zastępowano mniej emisyjnymi paliwami, czyli ropą naftową a nawet gazem.

W 1930 r. nastąpił pierwszy z serii kryzysów smogowych, które raczej należy nazywać katastrofami ekologicznymi. Dolina rzeki Mozy w Belgii na odcinku ok. 20 km między miastami Huy a Liege była terenem silnie uprzemysłowionym, z pięcioma koksowniami, czterema stalowniami, czterema elektrowniami, trzema zakładami metalurgicznymi, fabryką nawozów sztucznych, fabryką kwasu siarkowego, sześcioma fabrykami produkującymi szkło, trzema hutami cynku, ważnymi szlakami kolejowym i drogowym. Zabudowania w całym rejonie były ogrzewane węglem. Dno doliny leżało ok. 100 m poniżej otaczających ją wzgórz, co sprzyjało powstawaniu mgły i tworzyło wyjątkowo niekorzystne warunki przewietrzania. W ciągu pięciu dni od 1. grudnia wystąpiły jednocześnie wszystkie niekorzystne czynniki meteorologiczne: niska temperatura wymagająca intensywnego ogrzewania, mgła i brak wiatru. W dniach 4. i 5. grudnia zmarły 63 osoby, większość po zaledwie kilkugodzinnym kryzysie samopoczucia (Firke, 1936), w tym 56 osób w rejonie miejscowości Engis, 10-krotnie więcej niż wynosiła średnia liczba zgonów w tym rejonie. Większość zgonów była w dwóch grupach: osób starszych i osób ze schorzeniami serca lub płuc. Zachorowało łącznie 6000 osób. Wystąpiły również liczne uduszenia wśród bydła. Poziomy zanieczyszczenia nie były mierzone, ale późniejsze oszacowania wskazały na wysoki poziom pyłów i dwutlenku siarki.

Podobne warunki geograficzne – dolina rzeczna – są w mieście Donora w USA, w Pensylwanii. W liczącej w 1948 r. 15 000 mieszkańców Donorze były cztery stalownice, huta cynku, elektrownia i fabryka szkła, transport kolejowy i rzeczny, w którym wtedy pracowały jeszcze parowce. Powszechnie stosowano ogrzewanie węglowe. W dniach 25–31 października 1948 r. wystąpiła stagnacja powietrza i niezwykle gęsta mgła, o widoczności na 15 m. Na podstawie średniej, w tym okresie można było przewidywać wystąpienie 1–2 zgonów, jednak nastąpiło ich 20. Około 40% mieszkańców odczuło skutki zdrowotne. Podobnie jak w katastrofie z doliny Mozy, najbardziej narażone były osoby ze schorzeniami serca i płuc (Phalen i Phalen, 2013). Ucierpiały zwierzęta hodowlane, szczególnie kurczęta.

Londyn przeżył kilka epizodów smogowych: w 1813 r., w 1873 r., gdy śmiertelność była o 40% wyższa niż średnia, w latach 1880, 1882, 1891, 1892 i 1948, zawsze

w okresie listopad – luty. Najgorszy stan powietrza był zazwyczaj w dzielnicy East End, o najgęstszym zaludnieniu i zagęszczeniu przemysłu, a przy tym najniższej położonej. Najpoważniejsza i najszerzej znana katastrofa smogowa to tak zwany Wielki Smog Londyński. W okresie od 5. do 8. grudnia 1952 r. warunki meteorologiczne były zbliżone do wyżej opisanych, przy czym warstwa inwersyjna ograniczająca pionowy ruch powietrza (więcej w rozdz. 2.7.4) była na wyjątkowo niskiej wysokości ok. 100 m. Ocenia się, że w okresie katastrofy z powodu fatalnej jakości powietrza zmarło ok. 4000 osób, a łącznie w ciągu kilkunastu tygodni po niej ok. 12 000 osób wymagało hospitalizacji. Czynnikiem ryzyka u 80% zmarłych były choroby serca lub płuc, wiek powyżej 45 lat albo poniżej jednego roku. Dane pomiarowe dotyczące tej katastrofy znajdują się w rozdz. 6.1.1.

Ówczesny stan świadomości dobrze ilustruje informacja, że w okresie Wielkiego Smogu prasa donosiła przede wszystkim o trudnościach z transportem, a także o odwołaniu imprez sportowych, wyraźnym wzroście przestępczości, do czego zachęcała słaba widoczność, oraz o przypadkach uduszenia się cennych sztuk bydła. Gwałtowną falę zachorowań i zgonów prasa dostrzegła znacznie później. Pomimo publicznego oburzenia z powodu zaistnienia katastrofy zdrowotnej, odpowiedzialny za tę sferę minister do spraw mieszkalnictwa i administracji lokalnej przez wiele miesięcy odmawiał zajęcia się tym problemem, ponieważ rząd zajęty był realizacją obietnicy wyborczej powstania 300 000 nowych domów. Okazało się też, że w ministerstwie miał tylko jednego pracownika odpowiedzialnego za wszystkie aspekty zanieczyszczenia powietrza. Parker (2005) uważa, że powodem braku reakcji władz były zbliżające się wybory. W Partii Konserwatywnej obawiano się reakcji elektoratu na jakiegokolwiek kroki, które byłyby podjęte w związku z emisją zanieczyszczeń z domowych palenisk węglowych. Ostatecznie minister ustąpił i w maju 1953 r. powołano tzw. komisję Beavera, która miała zanalizować zagrożenie i zaproponować rządowi podjęcie odpowiednich działań.

W debacie publicznej na ten temat przeciwnicy regulacji antysmogowych przedstawiali te same argumenty, które można usłyszeć i w dzisiejszej Polsce.

- Ograniczenia w spalaniu węgla zaszkodzą brytyjskiemu górnictwu.
- Mniej zamożnej części społeczeństwa nie będzie stać na poniesienie kosztów nowych źródeł ogrzewania i paliw (Parker, 2005).

Warto jednak zauważyć, że oba okresy dzieli 65 lat, całkowicie inne realia ekonomiczne, całe generacje technologii grzewczych oraz że siła nabywczą przeciętnego współczesnego mieszkańca Polski jest znacznie wyższa od tej, którą dysponował ówczesny mieszkaniec Wielkiej Brytanii.

Ostatecznie w 1956 r. uchwalono przełomowy *Clean Air Act*. Jego podstawą była prosta wizualna ocena jakości powietrza i wprowadzenie podstawowej zasady, że nie wolno emitować tzw. czarnego dymu. Liberalnie ustalony okres adaptacji do nowych

przepisów spowodował, że poprawa nie następowała szybko i kolejna katastrofa smogowa nawiedziła Londyn jeszcze raz w 1962 r., zabierając życie 750 mieszkańców. Jednak efekt nowego prawa w skali całego kraju był spektakularny. Średnie stężenie pyłu w 1958 r. wynosiło $180 \mu\text{g}/\text{m}^3$, a w dziesięć lat później w 1968 r. już tylko $65 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Był to tak zwany pył całkowity, wartości te można prawdopodobnie porównać odpowiednio do ok. 125 i $45 \mu\text{g}/\text{m}^3$ mierzonego dziś pyłu PM10. W tym samym czasie nasłonecznienie Londynu w zimie wzrosło o 50% (First Report, 1971).

W Stanach Zjednoczonych pierwszą federalną ustawę o jakości powietrza uchwalono w 1955 r., a pierwszą ustawę pozwalającą skutecznie je chronić (*Clean Air Act*) w 1963 r. Przed 1980 r. w USA, Japonii, Niemczech, Wielkiej Brytanii, Francji, Holandii i Szwecji powstały centra badań nad zanieczyszczeniem powietrza. W wielu krajach rozwiniętych uchwalano akty prawne chroniące jakość powietrza. Wprowadzono też, szczególnie w dekadzie lat 80., liczne zmiany technologiczne w przemyśle, mające na celu znaczącą redukcję dwutlenku siarki, pyłów i tlenków azotu, oraz urządzenia redukujące emisję z pojazdów spalinowych. Szybko postępował proces wymiany systemów ogrzewania z zasilanych węglem na zasilane gazem ziemnym, energią elektryczną lub ropą naftową. W Stanach Zjednoczonych rozpoczęła się on już w 1940 r., w którym węglem ogrzewano 55% domów, w 1970 r. już tylko 2,9%, a od 2000 r. odsetek ten ustabilizował się na poziomie 0,1% (USCB, 2000).

Z początkiem lat 60. XX w. zanieczyszczenie powietrza w gęsto zaludnionym przemysłowym zagłębiu Ruhry w Niemczech osiągnęło apogeum. Wielkie piece, stalownie i elektrownie w większości nie były wyposażone w żadne urządzenia ograniczające emisje. W tej aglomeracji notowano wielokrotnie większą zachorowalność na choroby układu oddechowego niż innych regionach Niemiec. Po epizodach smogowych śmiertelność rosła zazwyczaj o ok. 30%. Dzieci w aglomeracji ważyły mniej i miały znacząco niższy wzrost niż w słabo zaludnionych obszarach tego samego kraju związkowego – Północnej Nadrenii-Westfalii. Podobne cechy wykazywało bydło hodowane w zagłębiu. Inaczej niż w Wielkiej Brytanii i obecnej Polsce, władze lokalne i federalne rozpoczęły przygotowanie aktów prawnych służących poprawie jakości powietrza, wyprzedzając nacisk społeczny, już w końcu lat 50. Jednym z pierwszych, którzy wszczęli alarm był kandydujący (wtedy nieskutecznie) na urząd kanclerza Willy Brandt, który żądał, aby „niebo nad [regionem] Ruhry stało się znów niebieskie”. Brandt został wyśmiany, jego postulaty opinia publiczna uważała za „myślenie życzeniowe”, a problem choć dostrzegany, uważany był za nie do uniknięcia i nierozwiązywalny. Jednak już w 1964 r. uchwalono prawo, które jest nie do pomysłenia w dzisiejszej Polsce – nakazujące wstrzymywanie produkcji przemysłowej i ograniczanie a nawet zakaz ruchu pojazdów w dniach poziomu alarmowego zanieczyszczeń, przy czym kryteria tego poziomu były szybko i systematycznie obniżane. Dziś uważa się, że z uwagi na incydentalny charakter tych środków miały one niewielkie znaczenie dla obniżenia poziomu smogu, ale pobudziły społeczną świadomość problemu. Inne energiczne działania legislacyjne doprowadziły do obniżenia

1. Krótka historia smogu

łącznej emisji pyłu z przemysłu ciężkiego w aglomeracji z 200 000 ton w 1965 r. do 50 000 w 1975 r. Emisję ołowiu do 1998 r. obniżono o 95% (Ahlors, 2015).

Spektakularnym przykładem sukcesu ludzkości w eliminacji zanieczyszczeń powietrza jest obrona warstwy ozonowej. Niszczenie tej warstwy zostało skutecznie opóźnione w skali świata za sprawą Protokołu z Montrealu z 1987 r., który przewidywał, że całkowite zaprzestanie emisji substancji najbardziej dla niej szkodliwych nastąpi do 2000 r., co oczywiście oznaczało konieczność poniesienia znacznych wydatków przez kilka branż przemysłu. Jednak niepokojące wyniki pomiarów przeprowadzonych przez agencję NASA spowodowały, że w 1992 r. termin ten przyspieszono do 1996 r. Dziura ozonowa znikła z listy niebezpieczeństw zagrażających ludzkości. Pokazuje to, że przy odpowiedniej woli politycznej społeczność międzynarodowa potrafi skutecznie eliminować tworzone przez ludzi zagrożenia.

1.2. Smog w Polsce

Pionierem badań zanieczyszczeń powietrza w Polsce był prof. Jan Juda, który już w 1958 r. prowadził na Politechnice Warszawskiej analizę mineralogiczną drobnego pyłu. Założył on pracownię wyposażoną w nowoczesną aparaturę pomiarową. Prof. Juda zajmował się też filtrami do przemysłowych urządzeń odpylających, natomiast w tym czasie modelowaniem rozprzestrzeniania się zanieczyszczeń powietrza, a także rachunkiem zysków i strat w ochronie powietrza.

Pierwsze w Polsce badania pyłów prowadzono w Warszawie, ale ruchy na rzecz ochrony środowiska wywodzą się z Krakowa. Prekursorem ochrony przyrody w latach 20. XX w. był botanik prof. Władysław Szafer z Uniwersytetu Jagiellońskiego. Po II wojnie światowej w Krakowie powstało mocne środowisko naukowe wspierające ochronę przyrody. Ważną rolę odegrał w nim prof. Walery Goetel z Akademii Górniczo-Hutniczej, geolog, taternik i alpinista, który już w latach międzywojennych udzielał się w międzynarodowych działaniach na rzecz ochrony przyrody. W latach 60. proponował oryginalną nazwę dla tej dziedziny wiedzy: sozologia (od greckiego *sozo*, chronić). Być może gdyby nie ówczesna izolacja Polski, dzięki W. Goetlowi świat miałby trafniejszy termin niż powszechnie dziś przyjęta „ekologia”. Prof. Goetel był autorem powiedzenia, które ciągle zachowuje aktualność:

„co technika zepsuła, technika powinna naprawić”.

Stopniowo w tym środowisku narastała świadomość, że ważna jest nie tylko ochrona przyrody dla niej samej (co dziś nazywamy ochroną bioróżnorodności), ale także zachowanie walorów natury dla człowieka, a przede wszystkim ochrona samego człowieka (Maneck, 2015) przed truciznami, które sam ochoczo wytwarza.

W II połowie XX w. Górny Śląsk i okolice Krakowa stawały się terenami klęski ekologicznej. Intensywnie rozbudowywano przemysł ciężki, początkowo pozbawiony jakichkolwiek urządzeń do ograniczania emisji zanieczyszczeń powietrza.

W Szopienicach, obecnie dzielnicy Katowic, pracowała huta ołowiu zbudowana jeszcze w 1864 r. Od dawna obserwowano tam liczne przypadki ołowicy wśród pracowników huty i mieszkańców. W początku XX w. w Szopienicach powstała szkoła specjalna dla dzieci upośledzonych umysłowo. Szczyt produkcji huty przypadł na połowę lat 70. Według jednego z wycieńczonych odsetek dzieci upośledzonych w Szopienicach wynosił wtedy 13%. W tym czasie dr Jolanta Wadowska-Król z własnej inicjatywy przeprowadziła badania ok. 5000 dzieci mieszkających w pobliżu huty. Według ówczesnych liberalnych norm 1000 spośród nich cierpiało na ołowicę, według obecnych norm byłoby ich znacznie więcej. Huta była dumą ówczesnych władz i nie mogła być posądzona o powodowanie ołowicy. Nazwa tej jednostki chorobowej nie mogła się więc pojawić, oficjalnie dzieci były kierowane na „obserwację”, której wynik był „pozytywny” albo „negatywny”. Dr Wadowska-Król skierowała do sanatoriów ok. 2000 dzieci, część z nich dzięki nieoficjalnej przychylności władz udało się przeprowadzić nieco dalej od huty. Jednak niektórzy ojcowie chorych dzieci, doceniając wysiłki dr Wadowskiej-Król jednocześnie wyrażali obawy o swoje zatrudnienie w przypadku zamknięcia huty (Przybytek, 2015).

Diagnozę o szkodliwości huty wykonał w tamtych czasach dla Ministerstwa Przemysłu Ciężkiego zespół ekspertów z Akademii Górniczo-Hutniczej (AGH) w Krakowie. Jej wyniki zostały utajnione, autorom zakazano ich publikacji.

Historia sukcesu jak z dreszczowca. W bezpośrednim sąsiedztwie Krakowa zbudowano hutę żelaza (im. Lenina), hutę aluminium, koksownię, cementownię i elektrownię. Huta aluminium powstała w Skawinie w 1954 r. wraz z elektrownią węglową, jak przystało na te czasy pozbawioną urządzeń odpylających. Po kilkunastu latach była już widoczna dramatyczna degradacja otocznego środowiska. Wokół hal produkcyjnych znikła roślinność, spadła urodzajność gleb, wyginęły pszczoły, a nawet wrzosi w okolicznych lasach. Wśród pracowników huty zanotowano początki fluorozji, a w stopniu zaawansowanym, prowadzącym do łamliwości kości stwierdzono ją u bydła. W latach 70. na choroby wynikłe z oddziaływania fluoru zapadało rocznie 50 na 2300 pracowników huty. Średnia zapadalność na te choroby w Polsce wynosiła wtedy 60 przypadków na 100 000 osób, co oznacza ryzyko względne (więcej w rozdz. 6.4.1) pracowników huty o wysokiej wartości 36. W 1980 r. oceniano, że emisja fluoru była czterdziestokrotnie wyższa niż w nowoczesnych (wtedy) hutach aluminium (PKE, 1981).

Z początkiem lat 70. dyrektor huty zwrócił się do ekspertów AGH o zbadanie przyczyn tych zjawisk. Jednym z dwóch zespołów kierował prof. Andrzej Manecki, który wspomina (Maneck, 2015):

„Wnętrza hal produkcyjnych przypominały obrazy XIX-wiecznych zakładów przemysłowych. Z nieszczelnych wanien, w których zachodził proces elektrolitycznego uzyskiwania aluminium, wydobywały się agresywne związki fluoru. Widocznym efektem tego było m.in. zmatowienie szyb w świetlikach hal fabrycznych, a także szkła okien w prywatnych domach położonych nieopodal huty”.

Huta korzystała z przestarzałej francuskiej technologii z lat 20. XX w., która poprzez Rosję Radziecką w 1950 r. trafiła do Polski. Wyniki badań opublikowano, jednak ówczesna cenzura wykreśliła z tekstu nazwę huty i jej lokalizację.

Tymczasem w Krakowie rosło w siłę grono uczonych przekonanych o konieczności ochrony środowiska. W 1980 r. powstał tu Polski Klub Ekologiczny (PKE), jednym z niewielu wtedy prawdziwie niezależnych organizacji pozarządowych. Przy jego wodzie powołano pierwszą w kraju Radę Ochrony Środowiska. Rozpoczęto bieżącą pracę nad poprawą stanu środowiska w mieście i jego otulinie. Wspierała ją większość dziennikarzy, zespół Solidarności ds. ochrony środowiska i Ruch Franciszkański. W gremiach tych panował pogląd, że hutę w Skawinie trzeba po prostu zamknąć, a nie modernizować. Słynnym wydarzeniem było zorganizowane w wypełnionej po brzegi auli AGH w grudniu 1980 r. burzliwe forum dyskusyjne na temat przyszłości huty, trwające prawie sześć godzin. Zabierali głos eksperci z AGH i innych ośrodków badawczych, ekonomiści, lekarze, przedstawiciele huty i władz lokalnych.

Pod koniec roku Wojewódzka Rada Ochrony Środowiska zaakceptowała opracowane przez ekspertów profesora Andrzeja Maneckiego z AGH i Władysława Grodzińskiego z Uniwersytetu Jagiellońskiego, wykazujące konieczność zaprzestania produkcji. Ten sam wniosek zawierała ekspertyza PKE. Poparły go rady kilku wydziałów AGH i Politechniki Krakowskiej i komisja Solidarności. Wspierał go również organ ówczesnej niedemokratycznej władzy lokalnej – Wydział Ochrony Środowiska miasta Krakowa (Manecki, 2015).

Bardzo szybko, już w początku stycznia 1981 r. nastąpiła sensacja: Minister Przemysłu Ciężkiego wydał decyzję o zamknięciu huty. Decyzja była bezprecedensowa i zaskakująca, biorąc pod uwagę, że huta była strategicznym zakładem w ramach ówczesnego bloku wschodniego, a znacząca część jego produkcji przeznaczona była dla wojska. Był to pierwszy taki przypadek w tym bloku. Należy też docenić zupełnie dziś niespotykane tempo jej podjęcia.

Nie był to koniec tej historii. W niecały rok później nastąpił stan wojenny. Sily wsteczne przystąpiły do kontraktu. W jednym z periodyków pojawił się agresywny artykuł wzywający do rozliczenia profesorów, którzy przyczynili się do zamknięcia zakładu, ponieważ ich ukrytym celem było „zniszczenie gospodarki narodowej”. Profesorem jednak włos z głowy nie spadł, za to po zabiegach rekultywacyjnych (opracowanych w AGH) po kilku latach do środowiska wokół byłej huty powrócił życie, a mieszkańcy poczuli się lepiej.

Kraków – ciąg dalszy. W 1984 r. kierowany przez profesorów Macieja Nowickiego i Jana Judę zespół z Politechniki Warszawskiej przeprowadził obszerny i pionierski program badań jakości powietrza w Krakowie. Warto docenić, że badania przeprowadzono z inicjatywy wspomnianego wyżej Wydziału Ochrony Środowiska. W wyniku tego programu sformułowano wniosek:

„Stwierdzono konieczność jak najszybszego wyeliminowania palenisk domowych ze Śródmieścia Krakowa jako podstawowego warunku radykalnej poprawy stanu atmosfery i zmniejszenia zagrożenia zabytków”.

Dziś wiemy, że „jak najszybciej” wyeliminowanie palenisk w Krakowie w większości zrealizowano po długich 35 latach, a reszta kraju jest właśnie na samym początku tej drogi. Warto też dodać, że wśród wniosków wymieniano zaplanowanie optymalnej kolejności likwidacji lokalnych kotłowni i pieców węglowych, bardzo pragmatyczny aspekt, którego nie uwzględniają obecne programy poprawy jakości powietrza.

Pomimo proekologicznych haseł towarzyszących demokratycznemu przełomowi 1989 r. twarde realia transformacji ekonomicznej zepchnęły je na bardzo daleki plan. Proces oczyszczania powietrza następował powoli i głównie w wyniku upadku wysokoemisyjnego przemysłu ciężkiego. Przyspieszenie obniżania emisji przemysłowych zawdzięczamy procesowi dostosowania do standardów europejskich. W zakresie emisji z ogrzewania indywidualnego, drobnej przedsiębiorczości i transportu nastąpił całkowity zastój a nawet wzrost emisji.

Skawinie udało się w 1981 r., ale sam Kraków musiał długo jeszcze znosić gigantyczne emisje pyłów i dwutlenku siarki ze stalowni martenowskiej w kombinacie hutniczym. Technologia ta była jeszcze bardziej przestarzała, pochodziła bowiem z XIX stulecia. Decyzję o zamknięciu stalowni podjęto w połowie 1991 r., a więc dopiero w dwa lata po utworzeniu rządu niekomunistycznego. Pracowników stalowni nie przekonały żadne argumenty ekologiczne, a jedynie ekonomiczne, wskazywane przez pracowników AGH, że przestarzała technologia martenowska doprowadzi hutę wkrótce do upadku finansowego i trzeba pozostawić jedynie produkcję technologią konwertorową.

Z początkiem lat 90. Kraków uzyskał pomoc w ograniczaniu tak zwanej niskiej emisji ze strony Departamentu Energetyki USA. Zlikwidowano szereg lokalnych kotłowni węglowych i rozwinięto sieć ciepłowniczą. Modernizowano duże kotłownie węglowe i zmniejszono ich emisję. W kamienicach w ścisłym centrum Krakowa zainstalowano ponad 40 kotłów gazowych, likwidując kotły i piece węglowe.

W tym samym okresie wielu właścicieli nieruchomości w całej Polsce zmieniło ogrzewanie węglowe na gazowe. Niestety wzrost cen gazu spowodował, że później, przy całkowitej bierności państwa, nastąpiła paradoksalna fala przywracania przestarzałej i szkodliwej techniki węglowej. Świadomość złego stanu powietrza istniała,

1. Krótka historia smogu

w pierwszej dekadzie XXI w. na mocy ustawy o ochronie środowiska powstawały programy ochrony powietrza. Programy były, a powietrze pozostawało brudne. Stan zastoju mógłby trwać jeszcze długo, gdyby po raz drugi (po fali z lat 70./80.) inicjatywy nie podjęli aktywiści.

W 2012 r. nastąpiło wydarzenie, dzięki któremu o smogu ponownie zaczęto mówić głośno. W Krakowie zebrała się mała grupka aktywistów i postanowiła wreszcie zrobić coś ze smogiem. Przyjęła nazwę Krakowski Alarm Smogowy. Zmobilizowali opinię publiczną, organizowali akcje ulotkowe i plakatowe oraz marsze protestu. Jeden z nich przedstawia fotografia na rys. 1.1. Zaproсили do współpracy ekspertów i przekonywali władze. We wszystkim wykazali godną podziwu determinację. Ciąg dalszy tej historii nastąpi pod koniec książki, a w tym miejscu trzeba jeszcze dodać, że w ślad za krakowskim zaczęły powstawać liczne inne „alarmy” w całej Polsce, które później przyjęły wspólną nazwę Polski Alarm Smogowy.



Rys. 1.1. Wielki marsz protestu przeciw smogowi w Krakowie w dn. 25.10.2013 r. (fot. Kamil A. Krajewski)

2

Powietrze i jego przepływy

Powietrze jest mieszaniną gazów, która tworzy atmosferę Ziemi, uważaną za najbardziej zewnętrzną część planety. Według myśli klasycznej (Empedokles) powietrze, obok ziemi, wody i ognia, było jednym z elementów, z których zbudowany jest świat.

2.1. Miary ilości substancji w powietrzu

Miarę zawartości danej substancji w powietrzu, czyli jej stężenie, możemy określić na dwa sposoby – objętościowy i masowy. Zgodnie z pierwszym sposobem podajemy objętość substancji przypadającą na określoną objętość powietrza, typowo na jeden metr sześcienny, rzadziej na jeden litr. Takie przedstawienie zawartości jest bezwymiarowe. Możemy wyrazić je w procentach, jak w tabelach 2.1 i 2.2. Równoznacznym sposobem jest podawanie liczby cząsteczek gazu w określonej liczbie cząsteczek powietrza, typowo w jednym milionie. Tę miarę oznaczamy jako „ppm” (*parts per million*), ewentualnie „ppmv” dla podkreślenia, że chodzi o stosunek objętości a nie stosunek mas. Dla substancji występujących w bardzo małych stężeniach jest używana też jednostka „ppb” (*parts per billion*), która oznacza liczbę cząsteczek na jeden miliard (zgodnie z amerykańskim znaczeniem liczebnika *billion*), a także „ppt” (*parts per trillion*), czyli liczba cząsteczek na bilion (10^{12}). Rzadziej stosowaną odmianą tej miary zgodną z systemem SI, jest $\mu\text{mol/mol}$, gdzie mol jest liczbą Avogadra cząsteczek ($6,02 \cdot 10^{23}$). Zaletą sposobu objętościowego jest niewrażliwość podanego w ten sposób stężenia na zmiany ciśnienia i temperatury.

Zgodnie ze sposobem masowym podajemy masę substancji przypadającą na metr sześcienny powietrza. Jednostkami są mg/m^3 , $\mu\text{g/m}^3$, ewentualnie ng/m^3 w odniesieniu do substancji o znaczącym wpływie na zdrowie lub środowisko już w bardzo niskich stężeniach. Inaczej niż w przypadku sposobu objętościowego, sposób masowy nadaje się do wyrażania zarówno stężenia cząstek stałych (pyłów) zawartych w powietrzu, jak i gazów. Ma też drugą zaletę – jeżeli istotne są skutki zdrowotne

stężenia, to dla celów medycznych niezbędne jest podawanie masy substancji, którą wchłania człowiek.

Warunki standardowe i warunki normalne. Wartość stężenia masowo-objętościowego zmienia się z temperaturą i ciśnieniem. Aby więc wyniki pomiarów były porównywalne, zmierzone wartości należy korygować do takich, które byłyby otrzymane w wyniku pomiaru w warunkach standardowych. Niestety, używa się trzech zestawów takich warunków i ich nazwy nie są jednoznaczne. W niniejszej pracy przyjęto, że warunki **standardowe**, nazywane też umownymi, w literaturze określone skrótem STP (*standard temperature and pressure*) to:

- temperatura 273,15 K = 0 °C,
- ciśnienie 1013,25 hPa;

natomiast warunki **normalne**, zgodnie z najczęściej używanym w badaniach jako odwoływanym powietrza standardem NIST (*National Institute of Standards and Technology*), określone są skrótem NTP to:

- temperatura 293,15 K = 20 °C,
- ciśnienie 1013,25 hPa (jak wyżej);

amerykańska agencja ochrony środowiska EPA (*Environmental Protection Agency*) używa standardu, w którym temperatura wynosi 25 °C.

Przeliczenie jednostek. Na podstawie prawa Avogadra można przeliczać stężenia gazów wyrażone tymi dwoma sposobami. Skoro 1 mol każdego gazu w warunkach normalnych ma objętość $V = 0,024055 \text{ m}^3$ i znane jest stężenie objętościowe danego gazu w powietrzu ϕ_g , to stężenie tego gazu wyrażone jako stosunek masy do objętości jest równe:

$$\gamma_g = \frac{\phi_g M_g}{V} \quad (2.1)$$

gdzie:

γ_g – stężenie masowo-objętościowe, g/m³,

M_g – masa molowa gazu, g.

Przykład 2.1. Stężenie objętościowe dwutlenku węgla wynoszące 0,041% odpowiada w warunkach normalnych następującemu stężeniu masowemu $0,00041 \cdot (12+2 \cdot 16)/0,024 = 0,75 \text{ g/m}^3$.

Różnice między warunkami standardowymi a normalnymi są istotne. W powyższym przykładzie, przy założeniu warunków standardowych wynik jest nieco inny. Objętość 1 mola gazu V_n wynosi 0,022414 m³ i stąd stężenie masowo-objętościowe CO₂ wynosi 0,805 g/m³.

W internecie łatwo można znaleźć kalkulatory do wzajemnego przeliczania obu rodzajów stężeń. Trzeba jednak zwrócić uwagę, czy w kalkulatorze przyjęto warunki standardowe czy normalne.

Emisja zanieczyszczeń (łac. *emissio* – uwolnienie, wypuszczenie, wyrzucenie) to ich wypuszczanie do środowiska.

Miary emisji. Wartość emisji wyraża się jako masę emitowanej substancji, odnoszoną do różnych wielkości. Są nimi:

- objętość gazów odlotowych emitowanych w danym procesie, jednostka emisji: mg/m³,
- jednostka wyprodukowanej energii albo mocy, jednostka emisji: g/GJ, g/kWh,
- czas, jednostka emisji: g/h, g/rok,
- jednostka wytworzonego produktu lub usługi, na przykład mg/kg produktu, mg/m² polakierowanej powierzchni, g/km przejechanej drogi.

Imisja to zanieczyszczenia, które dotarły do odbiornika, czyli punktu, w którym następuje ich oddziaływanie. Może nim być dowolny element środowiska, również powietrze, które wdychamy.

Miary imisji. Termin ten jest używany często jako synonim stężenia zanieczyszczeń powietrza w punkcie oddziaływania. Miarą imisji jest wtedy wartość stężenia.

Imisję można też mierzyć jako masę zanieczyszczeń osiadających w danym czasie na powierzchni podłoża, zarówno w wyniku tak zwanego suchego, jak i mokrego osiadania. Typową jednostką jest wtedy g/(km²·rok).

2.2. Naturalne powietrze, czyli czym powinniśmy oddychać

W historii Ziemi skład atmosfery ulegał wielkim zmianom. W czasach, gdy nie było organizmów żywych, w atmosferze były śladowe ilości tlenu. Pojawienie się tych organizmów spowodowało przyrost tlenu i jednocześnie spadek zawartości dwutlenku węgla, co było rezultatem procesu fotosyntezy. Przyrost tlenu był jednak przez całe epoki spowalniany procesem utleniania skał, które absorbowały znaczne jego ilości. Obecny skład atmosfery ukształtował się prawdopodobnie 400-200 mln lat temu. Nie jest jasne, jaki mechanizm utrzymuje od dawna zawartość tlenu na niezmiennym poziomie, ale wiadomo, że jego ewentualne zachwianie rzędu kilku procent składu atmosfery byłoby katastrofalne dla życia, ale także dla wielu naszych procesów technologicznych. Mniej tlenu to zakłócenie procesów życiowych wszystkich organizmów żywych z wyjątkiem beztlenowych (część bakterii). Więcej tlenu to masowe samoczynne pożary, które zapewne zaczęłyby się od lasów. Zmiana w każdą stronę

to zmiana warunków pracy wszystkich urządzeń i procesów, w których zachodzi spalanie i innych, zależnych od dostarczania tlenu.

Składniki atmosfery można podzielić na dwie grupy. Do pierwszej grupy zaliczamy takie, których procentowy udział w powietrzu jest prawie niezmienny w czasie i przestrzeni, czyli bez względu na lokalizację geograficzną, ani wysokość. Składniki te, z podaniem procentowego udziału w objętości atmosfery podaje tabela 2.1. Proporcje w tej grupie stabilizuje ciągłe mieszanie składników wynikające z ruchów powietrza, a także niska reaktywność większości tych gazów. Argon, neon, hel i ksenon są gazami szlachetnymi. Do drugiej grupy można zaliczyć składniki podane niezależnie od warunków meteorologicznych, lokalizacji, odległości od Ziemi, czasu oraz działalności człowieka. Tę drugą listę przedstawia tabela 2.2.

Para wodna jest czwartym gazem pod względem udziału w objętości powietrza. Jej łączną uśrednioną objętość w atmosferze szacuje się na 0,4%, jednak tej objętości nie ujmuje się w łącznym bilansie objętości składników powietrza podanym w tabeli 2.1. Para wodna wyróżnia się wyjątkową na tle innych składników powietrza zmiennością koncentracji tak w przestrzeni, jak i w czasie. Waha się ona od śladowej do 5% a nawet więcej w ekstremalnie wysokich temperaturach. Na poziomie morza wynosi ona około 1%. Ciśnienie pary wodnej w stanie nasycenia rośnie w przybliżeniu wykładniczo wraz z temperaturą, na przykład w temperaturze $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ wynosi 289 Pa, w temp. $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ – 1223 Pa, a w temp. $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ – 4275 Pa (Tiwary i Colls, 2010). Oznacza to, że przy zachowaniu tej samej wilgotności względnej zawartość pary wodnej w powietrzu wzrasta szybko z temperaturą. Woda występuje w atmosferze także w swoich pozostałych dwóch stanach skupienia, to znaczy skroplonym i lodem.

W większości podręczników i monografi z XX w. uśredniony udział dwutlenku węgla w atmosferze jest określany jako 0,03% (wartość z początku XX w.), a w nowszych jako liczba z zakresu 0,03 – 0,035%. W czasie pisania tej książki zawartość dwutlenku węgla wynosi już 0,041%. Ta rozbieżność wynika z jej gwałtownego wzrostu w ostatnim półwieczu. Pomimo niewielkiego udziału w atmosferze dwutlenek węgla, będąc jednym z tak zwanych gazów cieplarnianych, ma kluczowe znaczenie w utrzymywaniu bezpiecznej temperatury dla obecnej fazy rozwoju życia na Ziemi. Gwałtowny wzrost jego udziału powoduje zjawisko globalnego ocieplenia, które w bliskiej przyszłości może okazać się równie groźne dla ludzkości, jak zamieszczenie powietrza innymi substancjami, szkodliwymi bezpośrednio dla organizmów żywych, ale niekoniecznie dla klimatu.

Obok mieszaniny gazów, naturalna atmosfera Ziemi zawiera unoszącą się w niej zawieszoną cząstkę ciekłych i stałych, nazywaną aerozolem atmosferycznym. Są to krople wody i kryształki tworzące chmury, kryształki soli morskiej powstałe po odparowaniu unoszonych wiatrem kropli wody morskiej, cząstki gleby, piaski pustyne, pyły wulkaniczne, produkty pożarów lasów, pyłki roślinne i zarodniki.

Wraz z odległością od Ziemi zawartość składników atmosfery o stałym udziale z tabeli 2.1 jest prawie niezmienna aż do wysokości około 100 km, czyli tzw. linii Kármána, którą przyjmuje się za umowną granicę atmosfery i przestrzeni kosmicznej. Łączna masa atmosfery wynosi $5,15 \cdot 10^{18}$ kg (Trenberth i Smith, 2005).

Tabela 2.1. Składniki czystego powietrza o niezmiennym udziale, blisko poziomu morza. Udziały w łącznej objętości powietrza podano przy założeniu, że powietrze jest suche (Griffin, 2007, uaktualnione przez autora)

Składnik atmosfery	Symbol chemiczny	Objętościowa miara zawartości (%)	Objętościowa miara zawartości (ppm)
Azot	N ₂	78,084	
Tlen	O ₂	20,946	
Argon	Ar	0,934	
Neon	Ne		18,2
Hel	He		5,2
Krypton	Kr		1,2
Wodór	H ₂		0,58
Podtlenek azotu	N ₂ O		0,33
Ksenon	Xe		0,09

Tabela 2.2. Średnia zawartość składników czystego powietrza o zmiennym udziale, blisko poziomu morza (na podstawie: j.w.)

Składnik atmosfery	Symbol chemiczny	Objętościowa miara zawartości (%)	Objętościowa miara zawartości (ppm)
Para wodna	H ₂ O	1–7	
Dwutlenek węgla	CO ₂		410
Metan	CH ₄		1,7
Tlenek węgla	CO		0,15
Ozon	O ₃		0,1–0,01
Amoniak	NH ₃		0,01–0,0001
Dwutlenek azotu	NO ₂		0,01–0,00001
Dwutlenek siarki	SO ₂		0,0001–0,00001
Siarkowodór	H ₂ S		0,0002–0,000001

2.3. Pionowa struktura atmosfery

Ciśnienie atmosferyczne i gęstość powietrza szybko maleją ze wzrostem wysokości w sposób zbliżony do wykładniczego. Krzywe opisujące zmiany obu tych wielkości mają bardzo zbliżony kształt. Zależność między ciśnieniem atmosferycznym na poziomie morza i na pewnej wysokości nosi nazwę formuły barometrycznej, w uproszczonej postaci przedstawia się następująco:

$$p = p_0 \exp\left(-\frac{Mg_0}{RT} z\right)$$

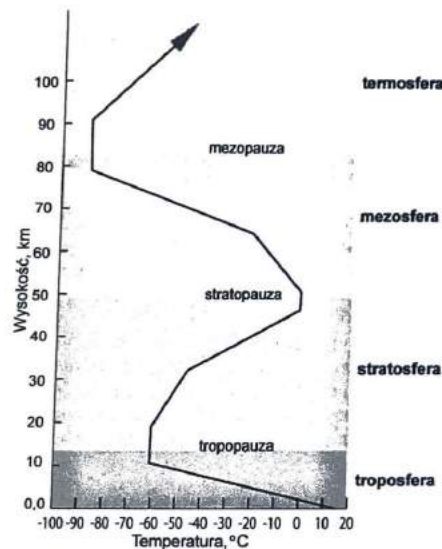
gdzie:

- p_0 – ciśnienie atmosferyczne na poziomie morza, hPa,
- M – masa molowa powietrza, kg/mol,
- g_0 – przyspieszenie ziemskie na poziomie morza, m/s²,
- z – wysokość nad poziomem morza, m,
- R – stała gazowa, 8,31 J/(mol·K),
- T – temperatura, K.

Ta sama formuła opisuje też zależność gęstości powietrza od wysokości. Z uwagi na stałą proporcję głównych składników powietrza w dolnych warstwach atmosfery masa molowa może być uznana za stałą, podobnie jak przyspieszenie ziemskie, ponieważ grubość atmosfery jest niewielka w porównaniu z promieniem Ziemi. Jedyną temperaturą wykazującą silne zmiany z wysokością (patrz rys. 2.1), stąd rzeczywiste wartości ciśnienia i gęstości powietrza mogą znacząco odbiegać od przewidywanych przez formułę barometryczną w postaci (2.2).

Na każde 5 km wysokości od powierzchni Ziemi obie te wartości maleją w przybliżeniu o połowę. Ciśnienie atmosferyczne na wysokości szczytu Mount Everest wynosi już tylko 31% wartości na poziomie morza. Połowa całej masy atmosfery przypada na jej dolne 5,5 km, a 99% masy na dolne 50 km. Wynika stąd ważny wniosek – jeżeli wprowadzamy do atmosfery zanieczyszczenia, to nie liczymy na to, że rozprzószą się one w dziesiątkach kilometrów ponad naszymi głowami. Grubość warstwy powietrza, w której rozpraszają się zanieczyszczenia jest najczęściej rzędu 1–2 kilometrów.

Rozkład temperatury z odległością od powierzchni Ziemi jest złożony, ponieważ jest efektem działania kilku przeciwstawnych czynników. Przedstawia go rys. 2.1. Z rozkładem tym związany jest wyraźny podział atmosfery na warstwy o odmiennych właściwościach. Kolejne widoczne na tym rysunku punkty przebiegania krzywej opisującej zwroty kierunku zmian temperatury z wysokością stanowią naturalne bariery dla transportu mas powietrza pomiędzy warstwami, zatem warstwy są między sobą w pewnej mierze izolowane.



Rys. 2.1. Warstwy atmosfery

Cechy kolejnych warstw są następujące:

1. **Troposfera** rozciągająca się od powierzchni Ziemi do wysokości ok. 7 km nad obszarami podbiegunowymi, ok. 10 km nad umiarkowanymi szerokościami geograficznymi i ok. 18 km nad równikiem. Jeżeli Ziemię reprezentowałby duży globus o średnicy 1 m, to troposfera miałaby średnio zaledwie 0,6 mm grubości. W troposferze temperatura maleje niemal liniowo ze wzrostem wysokości do wartości w zakresie od -50 do -70 °C (Kožuchowski, 1988). Troposferę cechuje mieszanie się mas powietrza, a w konsekwencji jego równomierny skład. W tej warstwie następuje cały obieg wody w powietrzu i zachodzą zjawiska, z których wynika odczuwalna na powierzchni Ziemi pogoda.

Widoczny na rys. 2.1 układ temperatur powoduje, że w troposferze na skutek ruchów konwekcyjnych masy powietrza się mieszają, natomiast nie unoszą się one wyżej do stratosfery. Zapobiega temu odwrócenie kierunku zmian temperatury w stratosferze, zatrzymujące ruch konwekcyjny (więcej w rozdz. 2.7). Warstwa pośrednia między troposferą i stratosferą to tropopauza.

Z punktu widzenia zanieczyszczeń powietrza najważniejsza jest dolna, bezpośrednia przylegająca do powierzchni Ziemi **planetarna warstwa graniczna** (częściowo zwana warstwą graniczną, więcej w rozdz. 2.5). Wdychamy powietrze z tej warstwy i to w niej rozprzestrzeniają się i krążą zanieczyszczenia powietrza. Jej wysokość nad powierzchnią Ziemi, czyli grubość, jest mocno zmienna, ale w najwęższym przybliżeniu można ją określić jako 1 km. W warstwie granicznej mieszczą się mas powietrza jest najintensywniejsze, a ich ruchy są **turbulentne**, czyli skomplikowane i chaotyczne.

2. **Stratosfera** rozciągająca się na wysokości od 8–18 do 45–50 km. W jej dolnej i środkowej części temperatura prawie nie zmienia się z wysokością, a w górnej rośnie aż do 0 °C. W stratosferze, zgodnie z jej nazwą występuje stratyfikacja, czyli stabilne warstwy, pomiędzy którymi przepływy powietrza są ograniczone. W dolnej warstwie stratosfery występują bardzo szybkie poziome prądy strumieniowe o globalnym zasięgu, przemieszczające układy baryczne. W stratosferze praktycznie nie ma pary wodnej. Przedostawanie się zanieczyszczeń powietrza do stratosfery następuje miejscami incydentalnie, na przykład w wyniku huraganów lub gwałtownych burz i erupcji wulkanów czy próbnych eksplozji atomowych. Regularnie mogą przedostawać się tam niewielkie ilości trwałych gazów emitowanych przez człowieka.

3. **Mezosfera** zajmująca obszar od stratosfery do ok. 85 km od Ziemi, w której temperatura ponownie maleje ze wzrostem wysokości, do ok. -90 °C. Gęstość i ciśnienie powietrza mają w mezosferze wartości śladowe. Powyżej mezosfery rozpoczyna się **termosfera**, sięgająca do wysokości 500–600 km, która płynnie przechodzi w przestrzeń międzyplanetarną. Termosfera i położona ponad nią **egzosfera** łącznie stanowią jonosferę, ponieważ wskutek intensywnego promieniowania UV następuje tam rozpad cząsteczek na atomy i ich jonizacja.

Emisje z powierzchni Ziemi, tak naturalne, jak i antropogeniczne oddziałują bezpośrednio na troposferę, a pośrednio na stratosferę. Wyższe warstwy atmosfery są w zasadzie poza zasięgiem źródeł z powierzchni Ziemi.

2.4. Bilans energii Ziemi

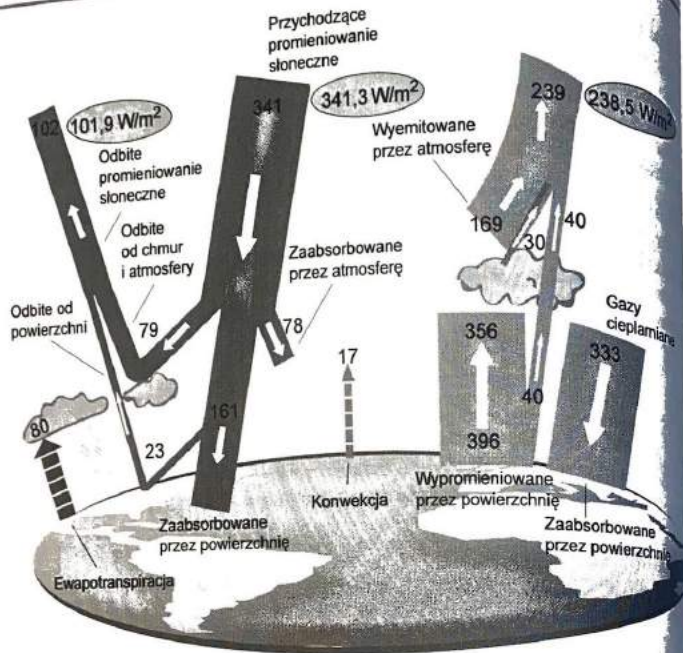
Całą energię Ziemia czerpie ze słonecznego promieniowania elektromagnetycznego (z minimalnym udziałem promieniowania korpuskularnego). Ziemia wraz z atmosferą nieustannie pobierają energię słoneczną oraz ją oddają do przestrzeni kosmicznej. Z równoważona wymiana energii jest warunkiem utrzymywania stałej średniej temperatury na Ziemi. Zakłócenie równowagi musi prowadzić do trwałego ocieplenia lub ochłodzenia się planety. Energia dociera do powierzchni Ziemi poprzez promieniowanie krótkofalowe: widzialne i górny zakres częstotliwości podczerwonych

ponieważ w tym zakresie emituje ją Słońce, mając temperaturę ok. 5500 °C. Ziemia i atmosfera oddają energię promieniowaniem długofalowym, w zakresie dalekiej podczerwieni. Zakres ten zgodnie z prawem Wiena (Kozuchowski, 1998) odpowiada temperaturze Ziemi. Pobieranie energii ma miejsce tylko w aktualnie oświetlonej połowie kuli ziemskiej, oddawanie odbywa się przez całą czas. Procesy te znane są dość dobrze dzięki licznym pomiarom наземным i satelitarnym.

Atmosfera jest w dużym stopniu przezroczysta dla promieniowania w pasmie widzialnym. Dlatego też większość promieniowania dociera do powierzchni Ziemi, która z kolei jest dla niego nieprzezroczysta, stąd silnie się nagrzewa w wąskiej warstwie. Wody, z uwagi na pewną przezroczystość, ogrzewają się do większej głębokości.

Przezroczystość atmosfery dla promieniowania widzialnego i oddawanie ciepła do powietrza przez powierzchnię Ziemi promieniowaniem podczerwonym skutkuje pozornie paradoksalnym efektem – atmosfera w istocie ogrzewana jest nie od góry, ale od dołu. Zjawisko to ma wielkie znaczenie dla kształtowania pogody i ruchów powietrza.

Przepływy energii cieplnej pobieranej i oddawanej przez Ziemię ilustruje rys. 2.2. Z całego strumienia promieniowania słonecznego docierającego do Ziemi, wynoszącego po uśrednieniu ok. 341 W/m² ok. 30% jest odbijane przez atmosferę i powierzchnię Ziemi, 23% jest absorbowane przez atmosferę, a 47% zostaje zaabsorbowane przez powierzchnię Ziemi, czyli zbiorniki wodne i grunty. Ziemia promieniuje ciepło ze średnim strumieniem promieniowania o wartości 396 W/m². Jednak większość tego strumienia, czyli 333 W/m² jest do Ziemi zwracana w wyniku efektu cieplarnianego. Efekt ten występował na Ziemi zawsze. Zjawisko globalnego ocieplenia, jest wynikiem zwiększenia intensywności efektu cieplarnianego w ślad za wzrostem stężenia gazów cieplarnianych w atmosferze. Różnica między strumieniem wypromieniowanym przez Ziemię a zaabsorbowanym powtórnie w wyniku efektu cieplarnianego wynosi 63 W/m² i jest wartością netto wypromieniowanego przez Ziemię strumienia. Stanowi on 39% całkowitego strumienia absorbowanego przez powierzchnię Ziemi. Dla zachowania równowagi energetycznej Ziemi muszą więc istnieć inne niż promieniowanie mechanizmy oddawania ciepła przez Ziemię. Drugim mechanizmem jest ciepło parowania wody. Głównym źródłem parowania są zbiorniki wodne, szczególnie w rejonach tropikalnych, ale parę wodną wydziela też roślinność (tzw. transpiracja) i gleby. Łącznie w ciepłe parowania Ziemia oddaje blisko 50% zaabsorbowanej energii cieplnej. Trzecim mechanizmem jest nagrzewanie stykających się z powierzchnią Ziemi mas powietrza i przenoszenie ciepła do atmosfery za pomocą konwekcji. W ten sposób Ziemia oddaje brakujące do bilansu 11% energii cieplnej.



Rys. 2.2. Przepływy energii cieplnej pobieranej i oddawanej przez Ziemię (na podstawie: Terberth i in., 2009)

Energia słoneczna jest absorbowana przez Ziemię nierównomiernie. Najwięcej energii jest przekazywane na powierzchnię prostopadłą do padania promieni słonecznych, stąd najsilniej są nagrzewane okolice równika i strefa międzyzwrotnikowa. Wraz z wzrostem szerokości geograficznej ilość absorbowanej energii słonecznej maleje. Różnica ta jest dodatkowo wzmacniana przez słabsze oddawanie energii w strefie międzyzwrotnikowej, głównie z powodu efektu cieplarnianego powodowanego przez większą w tej strefie zawartość pary wodnej oraz intensywniejsze oddawanie energii w strefach podbiegunowych. Ocenia się, że w okolicach równika nadwyżka mocy absorbowanej nad mocą oddawaną wynosi ok. 200 W/m², zaś w strefach podbiegunowych podobnej wielkości jest nadwyżka mocy oddawanej nad absorbowanej. W średnich szerokościach geograficznych występuje równowaga. Nierównowaga między mocą pobieraną i oddawaną napędza tak zwany silnik cieplny, który stanowi Ziemię. Elementami wprawianymi w ruch przez ten silnik są parowanie i skraplanie wody, ruchy mas powietrza oraz prądy oceaniczne. W skali globu ok. 60% transportu ciepła odbywa się poprzez powietrze, a ok. 40% poprzez prądy oceaniczne.

Mechanizmy te kompensują nierównowagę, czyli stabilizują średnie temperatury w okolicach równikowych i polarnych.

Nierównowaga występuje również pomiędzy absorpcją energii słonecznej przez wody i lądy. Pojemność cieplna i przewodnictwo wody są znacznie wyższe niż lądu. Nagrzewanie wody jest dodatkowo wspomagane procesem konwekcji. Nasłoneczniona w ciągu jednego dnia woda nagrzewa się powoli do głębokości kilku metrów, podczas gdy nasłoneczniona gleba nagrzewa się szybko i płytko, zaledwie do kilku centymetrów w głąb.

2.5. Planetarna warstwa graniczna i warstwa mieszania

Warstwa graniczna jest pod bezpośrednim wpływem zmiennych warunków panujących na powierzchni planety, szczególnie oddawanej przez nią energii cieplnej i wilgoci. Reaguje ona na te zmiany w skali czasowej rzędu godziny. Oddziaływanie powierzchni Ziemi na powietrze jest termiczne i mechaniczne.

Oddziaływanie termiczne to wyżej opisane oddawanie ciepła w postaci promieniowania podczerwonego. Podgrzewane w ten sposób powietrze zachowuje się podobnie jak woda podgrzewana w garnku. Energia cieplna dociera od dołu i rozchodzi się w naczyniu w wyniku ruchów konwekcyjnych. Podstawowe parametry obu tych zjawisk to wartość strumienia energii cieplnej i zakres (wysokość) konwekcji. Odchodząc od analogii z garnkiem, kluczową cechą ogrzewania warstwy granicznej jest jej zmienność w cyklu dobowym. Konwekcja zachodzi w ciągu dnia, kiedy grunt się nagrzewa. W ciągu nocy ruch konwekcyjny ustaje, co sprzyja stabilizacji pionowej w warstwie granicznej, a nawet jej stratyfikacji. Obecność chmur osłabia dzienne procesy konwekcji, ponieważ chmury absorbują znaczną część energii słonecznej. Gdy konwekcja ma miejsce, zachodzi ona najczęściej w dolnych warstwach troposfery (1–2 km). Zakres konwekcji przyjmuje się zazwyczaj jako grubość (wysokość) warstwy granicznej. Parowanie ze zbiorników wodnych, gleb i roślinności jest też formą emisji energii cieplnej, w postaci ciepła utajonego pary wodnej.

Oddziaływanie mechaniczne powierzchni Ziemi wynika z ukształtowania terenu w małej skali. Znaczenie ma pokrywa roślinna, jej charakter albo brak, zabudowania. Wszelkie nierówności (a nawet gładka powierzchnia) powodują tarcie powietrza o podłoże, a to z kolei skutkuje zmniejszeniem prędkości jego poziomego przepływu. Im bliżej podłoża, tym prędkość wiatru jest mniejsza, najsilniej efekt ten występuje w dolnych dziesiątkach metrów, gdzie prędkość zmniejszona jest kilkakrotnie (więcej w rozdz. 2.8). Tarcie to powoduje turbulencje. Wysokość warstwy granicznej nocą, zwanej też nocną warstwą graniczną, rzadko kiedy przekracza 300 m.

Formalnie warstwa graniczna obejmuje przyległy do Ziemi obszar, w którym strumienie energii cieplnej, w tym wilgoci oraz pędu są przenoszone przez turbulencje

ruchy powietrza, których poziome i pionowe zakresy są porównywalne z głębokością tej warstwy i których czas obiegu jest rzędu godziny. Temperatura i wilgotność powierzchni Ziemi podlegają szybkim zmianom i w efekcie występuje intensywne mieszanie pionowe warstw powietrza. Górną granicę tej warstwy wyznacza często warstwa inwersyjna (więcej w rozdz. 2.7) cieplejszego powietrza, utrudniająca mieszanie mas powietrza warstwy granicznej z masami powyżej niej. W dniach pogodnych górna granica tej warstwy często jest związana z podstawami chmur.

W warstwie tej pozostaje większość pyłowych zanieczyszczeń powietrza, co skutkuje rozpraszaniem światła i w nocy może być wyraźnie widoczne z samolotu. W pogodne dni podczas startu samolotu można często zaobserwować warstwę delikatnej mgiełki – jest to inny widoczny przejaw wierzchu warstwy granicznej. Warstwę graniczną nad doliną obserwowaną ze wzgórz przedstawia rys. 2.3.



Rys. 2.3. Warstwa graniczna nad doliną z widoczną koncentracją zanieczyszczeń powietrza (fot. Jared Richardson/Dreamstime)

Grubość warstwy granicznej zależy od kilku czynników. Najmniejsze wartości przyjmuje ona w pogodne dni w nocy, może wtedy wynosić poniżej 100 m, a największe nad obszarami najsilniej nagrzewanymi przez Słońce; nad pustyniami w środku dnia może sięgać nawet do 5 km. Nad oceanami, które mają wielką zdolność akumulacji ciepła, dzięki czemu panuje tam stabilna temperatura i gdzie przeważają stabilne warstwy chmur *stratus* i *stratocumulus* warstwa graniczna sięga setek metrów. Podobna grubość utrzymuje się na terenach przybrzeżnych (Garratt, 1994).

Warstwa mieszania. Wewnątrz planetarnej warstwy granicznej fizycy atmosfery rozróżniają trzy warstwy: przyziemną, mieszania (zwaną też warstwą dobrze wymieszaną) oraz przejściową. Największe znaczenie dla rozpraszania zanieczyszczeń ma warstwa mieszania, która obejmuje od 35% do 80% warstwy granicznej (Markiewicz, 2004). Niektórzy specjaliści używają jednak terminu warstwa mieszania w takim samym znaczeniu jak warstwa graniczna, ponieważ ich charakterystyki są bardzo podobne. Samo pojęcie warstwy mieszania można zdefiniować w niestabilnym i w neutralnym stanie atmosfery. W stanie stabilnym nie da się jej zdefiniować (Godish i in., 2014). Jest to warstwa, w której występują silne pionowe ruchy powietrza i jego dobre wymieszanie, co powoduje, że wilgotność ma prawie stałą wartość. Mieszanie może być generowane mechanicznie na skutek skrzętu wiatru z wysokością lub konwekcyjnie na skutek działania siły wyporu. Mieszanie ma miejsce głównie w ciągu dnia, gdy aktywne są procesy konwekcji. Maksimum ich intensywności przypada na wczesne godziny popołudniowe. W nocy, jeżeli nie następuje mieszanie mechaniczne, to mieszanie w warstwie zanika.

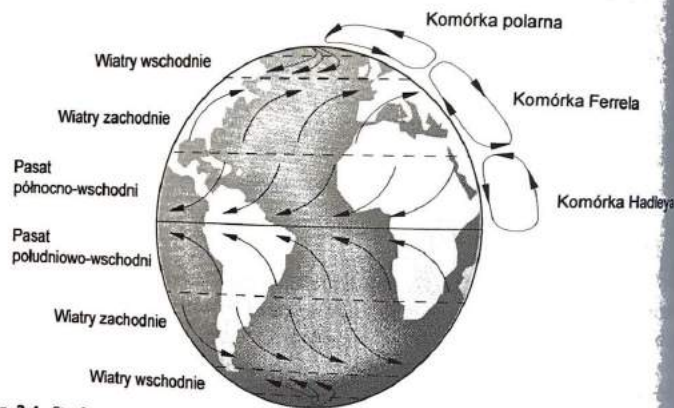
Górna granica tej warstwy jest jednocześnie górną granicą obszaru, w którym mogą rozprasać się zanieczyszczenia powietrza, stąd jej aktualne położenie jest istotnym czynnikiem jakości powietrza w danym obszarze. Często wysokość warstwy mieszania wyznacza górna warstwa inwersyjna. Grubość warstwy mieszania jest też związana z aktywnością mieszania. W ciągu dnia grubość ta osiąga minimum tuż przed świtem i w ciągu dnia rośnie, osiągając maksimum wczesnym popołudniem. Zmienia się ona również sezonowo. Najgrubsza jest latem, a najcieńsza późną jesienią i zimą, w średnich szerokościach geograficznych północnej półkuli. Wśród 11 wielkich miast amerykańskich średnia wysokość warstwy mieszania latem wynosi 1500 m, najwyższe są w Phoenix i Denver położonych w klimacie półpustynnym, a najmniejsze w nadmorskich Los Angeles i Bostonie (1000 m) (Wang i Wang, 2014; Godish i in., 2014).

2.6. Ruchy powietrza w skali globalnej

Gdyby nie występował ruch obrotowy kuli ziemskiej, to kompensujący nierównowagę termiczną ruch powietrza mógłby przebiegać następująco. Masy powietrza silnie nagrzewane przez wody i grunty w zerowych szerokościach geograficznych unosiłyby się siłami konwekcji, a następnie, typowo na wysokościach kilku kilometrów, przemieszczałyby się w stronę chłodniejszych obszarów, czyli w kierunku biegunów. Tam schłodzone powietrze osiadałoby w kierunku powierzchni Ziemi i na niskiej wysokości przemieszczałoby się z powrotem w kierunku równika.

Jednak ruch obrotowy Ziemi powoduje występowanie (pozornej) siły Coriolisa, w wyniku której masy powietrza przemieszczające się wzdłuż południków są stopniowo odchylane w kierunku zachodnim – równoleżnikowym. Zjawisko to wraz

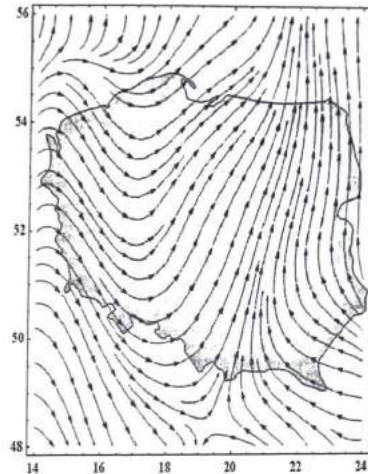
z innymi czynnikami meteorologicznymi powoduje, że transport mas powietrza w skali globalnej jest bardzo złożony i odbywa się głównie w kierunku równoleżnikowym. Transport w kierunku południkowym w każdej z półkul odbywa się w trzech osobnych strefach cyrkulacyjnych, zwanych komórkami. Wyidealizowany schemat obiegu powietrza na jednej półkuli przedstawia rys. 2.4. W komórce przyrównanej do strefy międzyzwrotnikowej (komórka Hadleya) ciepłe i wilgotne powietrze w okolicach równika unosi się i zmierza ku biegunowi w wyższej części troposfery, po opadzie i schłodzeniu powraca w warstwie bliskiej Ziemi, przyjmując postać wiatrów wschodnich, zwanych pasatami. W komórce Ferrela pomiędzy zwrotnikiem a komórką podbiegunową kierunek cyrkulacji jest odwrotny. Powietrze zwrotnikowe a komórką podbiegunową kierunek cyrkulacji jest odwrotny. Powietrze zwrotnikowe unosi się i blisko Ziemi przemieszcza się ku biegunowi, powodując wiatry o przeważającym kierunku zachodnim (południowo-zachodnim na półkuli północnej i północno-zachodnim na półkuli południowej). Bliżej koła podbiegunowego powietrze unosi się i w wyższych rejonach troposfery zawraca ku równikowi. W tej komórce występują intensywne i rozległe zawirowania, powodujące wiatry o największych występkach. Cechuje ją też gwałtowna zmienność i różnice temperatury występujące na krótkich dystansach, czyli fronty atmosferyczne. W komórkach biegunowych kierunki cyrkulacji są podobne do kierunków w komórkach Hadleya. Powietrze unosi się w okolicach biegunów i przyczynia się tam do powstawania zazwyczaj stabilnych układów wyżowych, od których na niskich wysokościach przemieszcza się w stronę kół podbiegunowych, z odchyleniem na zachód.



Rys. 2.4. Strefy globalnej cyrkulacji powietrza

Jak wykazuje obserwacja erupcji wulkanicznych, obieg mas powietrza wzdłuż linii szerokości geograficznej wokół całego globu zajmuje około dwóch tygodni (Graedel i in., 1986).

W Polsce przeważają typowe dla komórki Ferrela wiatry zachodnie i południowo-zachodnie, jednak występują okresowe zmiany cyrkulacji, szczególnie w porze letniej i zimowej, podczas których cyrkulacja zmienia się na wschodnią, trwającą nawet kilka do kilkunastu dni. Mapę najczęściej występujących w Polsce kierunków wiatrów przedstawia rys. 2.5.



Rys. 2.5. Przeważające kierunki wiatrów na terenie Polski. Oś pozioma – długość geograficzna (°), oś pionowa – szerokość geograficzna (°), (dzięki uprzejmości: Wielgoński i Zarzycki, 2018)

2.7. Pionowe ruchy powietrza

2.7.1. Adiabatyczny gradient termiczny

Ciśnienie i temperatura powietrza maleją wraz z poziomem (wysokością nad poziomem morza). Zmianę temperatury z poziomem określa pionowy gradient termiczny:

$$\Gamma = \frac{T_2 - T_1}{z_2 - z_1} \quad (2.3)$$

gdzie:

T_1, T_2 – temperatury zmierzone na poziomach nr 1 i nr 2, K albo °C,

z_1, z_2 – poziomy pomiaru, $z_2 > z_1$, m.

W praktyce wartość gradientu Γ jest wyrażana w przeliczeniu na 100 m albo różnicy poziomu. W troposferze temperatura obniża się wraz ze wzrostem wysokości, stąd gradient Γ zgodnie z (2.3) ma wartość ujemną. Jednakże meteorolodzy najczęściej posługują się wartością bezwzględną tego gradientu, czego nie należy interpretować jako wzrostu temperatury ze wzrostem wysokości.

Jeżeli pewna objętość powietrza, którą dalej będziemy nazywać próbką, ma temperaturę identyczną jak otaczające ją powietrze, to siła wyporu jest równoważona siłą ciężkości i wypadkowa siła pionowa działająca na próbkę wynosi zero. Jeżeli jednak próbka jest cieplejsza, to waży mniej niż taka sama objętość otaczającego ją powietrza, siła ciężkości nie równoważy siły wyporu i na próbkę działająca wypadkowa skierowana ku górze. Jeżeli próbka jest chłodniejsza niż otoczenie, to wypadkowa skierowana na nią siła skierowana w dół.

Aby móc sformułować użyteczne wnioski, musimy tu przyjąć upraszczające założenie, że przemieszczanie próbki powietrza nie pociąga za sobą żadnej wymiany ciepła pomiędzy próbką a jej otoczeniem. Taki proces nazywamy procesem suchoadiabatycznym. Jeżeli próbka powietrza przemieszcza się pionowo, to temperatura otoczenia się zmienia, ale nie wpływa to na zmianę temperatury próbki. Jej temperatura zmienia się na skutek zmiany ciśnienia, czyli według odpowiednio przekształconej zależności (2.2). Zazwyczaj ze wzrostem wysokości ciśnienie i temperatura próbki się obniżają, a jej objętość się zwiększa.

Przy założeniu procesu adiabatycznego możemy obliczyć, jaka jest wielkość gradientu Γ w troposferze. Obliczenia opierają się na pierwszym prawie termodynamiki. Należy tu rozważyć dwa osobne przypadki. W pierwszym przypadku zakładamy, że powietrze jest suche, to znaczy zawiera parę wodną, ale w stanie nienasyconym, czyli, że nie zmienia ona swojego stanu skupienia. W tym przypadku otrzymujemy suchoadiabatyczny gradient termiczny Γ_{sa} (Tiwary i Colls, 2010):

$$\Gamma_{sa} = \frac{g}{c_p} \quad (2.4)$$

gdzie:

g – przyspieszenie ziemskie, m/s^2 ,

c_p – ciepło właściwe powietrza przy niezmiennym ciśnieniu, $J/(kg \cdot K)$.

Wartość Γ_{sa} wynosi $0,98 \text{ } ^\circ\text{C}/100 \text{ m}$, a wzór (2.4) zachowuje wystarczającą dokładność w dolnych 20 km atmosfery.

W drugim przypadku zakładamy, że para wodna jest w stanie nasyconym i w wyniku suchoadiabatycznego sprężania lub rozprężania zachodzi odpowiednio parowanie wody albo skraplanie pary wodnej. Gdy próbka przemieszcza się pionowo i w konsekwencji jej temperatura spada poniżej punktu rosy, następuje skraplanie pary wodnej, któremu towarzyszy wydzielanie ciepła skraplania. Próbka jest mniej chłodna niż otoczenie, więc wypadkowa skierowana na nią siła skierowana w dół, czyli, że temperatura opada z wysokością

wzrostu temperatury powietrza do punktu parowania, zjawisku temu towarzyszy pochłanianie ciepła parowania. Próbka jest mniej ciepła niż wynikałoby z gradientu suchoadiabatycznego. Wynika stąd, że przy odpowiedniej wilgotności próbki efekty skraplania i parowania powodują, że zmiany temperatury wraz z wysokością zachodzą wolniej, niż gdy próbka jest sucha. Zatem wartość gradientu termicznego, który w tym przypadku nazywamy wilgotnoadiabatycznym, jest niższa. Wartość gradientu wilgotnoadiabatycznego Γ_{wa} musi ujmować wielkość ciepła parowania. Zależnie od przyjętego modelu wartość tę opisują różniące się formuły, poniżej podano ją za (Tiwary i Colls, 2010):

$$\Gamma_{wa} = \frac{g}{c_p} \left(\frac{1}{1 + \frac{L}{c_p} \frac{dq_s}{dT}} \right) \quad (2.5)$$

gdzie:

L – ciepło parowania, J/g ,

q_s – stosunek masy pary wodnej do masy suchego powietrza w próbce.

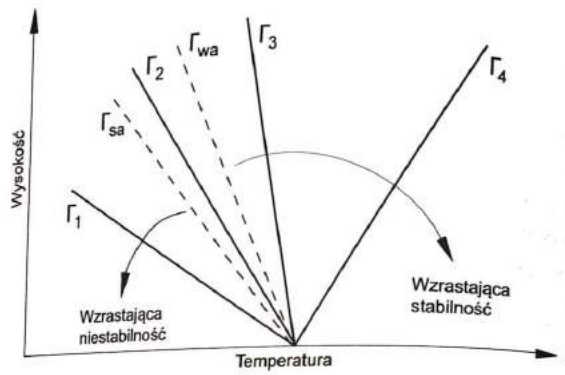
Wartość gradientu wilgotnoadiabatycznego Γ_{wa} w niskich temperaturach (np. -20°C) nie odbiega znacząco od wartości gradientu suchoadiabatycznego Γ_{sa} , jednak w temperaturach wysokich stanowi mniej niż jego połowę. Uśredniona wartość Γ_{wa} dla różnych lokalizacji na Ziemi wynosi $0,65 \text{ } ^\circ\text{C}/100 \text{ m}$.

2.7.2. Atmosfera stabilna i niestabilna

Modele gradientów podane zależnościami (2.4) i (2.5) opisują zmiany temperatury, którym teoretycznie podlega pionowo i adiabatycznie przemieszczana próbka powietrza. Jednak w atmosferze przebieg zmian temperatury z wysokością, czyli pionowy profil temperatury, w danej okolicy i w danym czasie może odbiegać, nawet znacznie, od przewidywanych na podstawie powyższych gradientów. Gradient ten dalej będzie nazywany rzeczywistym, chociaż w polskiej literaturze częściej jest nazywany aktualnym, a w angielskojęzycznej środowiskowym (*environmental*). W zależności od rzeczywistego pionowego rozkładu temperatury, który będziemy dalej oznaczać symbolem Γ_r , występują różne stany atmosfery, od których zależy lokalny ruch mas powietrza, co ma zasadnicze znaczenie dla cyrkulacji zanieczyszczeń zawartych w tych masach. Stany atmosfery, a więc i cyrkulację zanieczyszczeń, można prognozować, porównując rzeczywisty pionowy profil temperatury Γ_r , który może być mierzony za pomocą radiosondy meteorologicznej, z gradientami Γ_{sa} i Γ_{wa} .

Zależność pomiędzy gradientami adiabatycznymi Γ_{sa} , Γ_{wa} oraz przykładowymi gradientami rzeczywistymi przedstawiono na rys. 2.6. Gradient rzeczywisty Γ_r ma wartość większą niż gradienty adiabatyczne, czyli, że temperatura opada z wysokością

szybciej niż teoretycznie. Gradient rzeczywisty Γ_2 ma wartość pośrednią między gradientami Γ_{sa} i Γ_{wa} , czyli, że jest większy albo mniejszy od gradientu adiabatycznego zależnie od stanu wilgotności próbki. Taki stan występuje w atmosferze najczystszej. Gradient Γ_3 ma wartość mniejszą niż gradienty adiabatyczne, czyli, że temperatura opada z wysokością wolniej niż teoretycznie. Wreszcie gradient Γ_4 ma odmienny znak niż wszystkie pozostałe, co oznacza, że temperatura rośnie z wysokością. Układ atmosfery nazywa się inwersją.

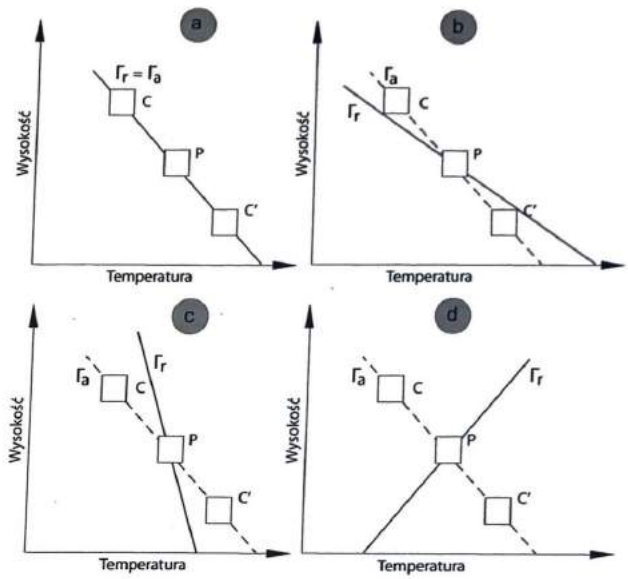


Rys. 2.6. Zależność pomiędzy gradientami adiabatycznymi Γ_{sa} i Γ_{wa} oraz przykładowymi gradientami rzeczywistymi

Na rys. 2.7 przedstawiono podstawowe stany atmosfery, wynikające ze stosunku gradientu rzeczywistego Γ_r do odpowiedniego dla danej próbki powietrza gradientu adiabatycznego Γ_{sa} albo Γ_{wa} , który w dalszym tekście będzie oznaczany wspólnym symbolem Γ_a .

We wszystkich przypadkach na rys. 2.7 założono, że próbka w położeniu początkowym P ma tę samą temperaturę co otaczające ją powietrze i siły wyporu są w równowadze z siłą grawitacji. Na próbkę nie oddziałuje więc żadna siła wypadkowa, która mogłaby ją przemieścić w górę albo w dół.

W przypadku a) przedstawiono stan atmosfery, w którym rzeczywisty gradient temperatury Γ_r jest równy gradientowi adiabatycznemu Γ_a , czyli $\Gamma_r = \Gamma_a$. Odcinki prostych przedstawiające oba gradienty pokrywają się. Jeżeli jakikolwiek czynnik na przykład lokalny ruch powietrza na zboczu wzniesienia albo turbulencje spowoduje, przemieści próbkę powietrza z punktu początkowego P na wysokość, której znajduje się punkt C (cel), to nastąpi zmiana temperatury próbki zgodna z gradientem Γ_a i w punkcie C próbka będzie nadal otoczona powietrzem o tej samej



Rys. 2.7. Podstawowe stany atmosfery. a) atmosfera neutralna, b) atmosfera niestabilna, c) atmosfera stabilna, d) atmosfera ekstrastabilna

temperaturze. Siły wyporu będą nadal w równowadze z siłą grawitacji i nie będzie na nią oddziaływać żadna siła wypadkowa. Z braku innych czynników próbka pozostanie w nowym położeniu C . Gdyby próbka przemieściła się w dół do punktu C' , to w wyższej temperaturze próbka również będzie w równowadze z otaczającym ją powietrzem i pozostanie w tym nowym położeniu. Jeżeli warunek $\Gamma_r = \Gamma_a$ jest spełniony, to atmosfera jest w stanie **równowagi obojętnej** albo **neutralnej**. Taką atmosferę nazywa się **neutralną**.

Jeżeli spełniony jest najczęściej występujący warunek $\Gamma_{sa} > \Gamma_r > \Gamma_{wa}$, to atmosfera jest względnie stabilna (stabilna dla cząstki suchej, niestabilna dla cząstki wilgotnej).

W przypadku b) $\Gamma_r > \Gamma_a$ i rzeczywisty spadek temperatury wraz z wysokością jest szybszy niż podawany przez gradient Γ_a . Jeżeli próbka znajdzie się w punkcie C , to nastąpi zmiana temperatury próbki zgodna z gradientem adiabatycznym i w tym punkcie próbka będzie otoczona powietrzem o niższej temperaturze, którą wskazuje linia ciągła. Siła wyporu będzie miała przewagę nad siłą grawitacji i próbka

zazna przyspieszenia w górę. Gdyby zaś próbka znalazła się w punkcie C' , jej temperatura byłaby niższa od otaczającego powietrza i w takiej sytuacji siła wyporu nie równoważyłaby siły grawitacji. Próbka zaznałaby przyspieszenia w dół. Jest to warunek $\Gamma_r > \Gamma_{sa}$ jest spełniony, to atmosfera jest w stanie **równowagi chwiejnej** i nazywa się ją **niestabilną**.

Jeżeli spełniony jest warunek $\Gamma_r > \Gamma_{sa}$ (czyli również $\Gamma_r > \Gamma_{wa}$), to atmosfera jest względnie niestabilna.

W przypadku c) $\Gamma_r < \Gamma_{sa}$ spadek temperatury wraz z wysokością jest wolniejszy niż podawany przez gradient Γ_{sa} . Próbka powietrza przemieszczona z punktu początkowego P do punktu C zmienia swoją temperaturę zgodnie z gradientem adiabaticznym i znajduje się w otoczeniu powietrza cieplejszego. Siła wyporu nie zrównoważyłaby siły grawitacji i próbka zaczęła opadać ponownie do punktu P . Gdyby czynnik zgaszający ruch skierował próbkę na poziom C' , to jej temperatura się obniżyłaby zgodnie z Γ_r , ale będzie ona otoczona powietrzem jeszcze zimniejszym. Dzięki sile wyporu próbka powróci do swojego pierwotnego poziomu. Taki stan atmosfery nazywamy stanem **równowagi stałej**, a atmosferę **stabilną**.

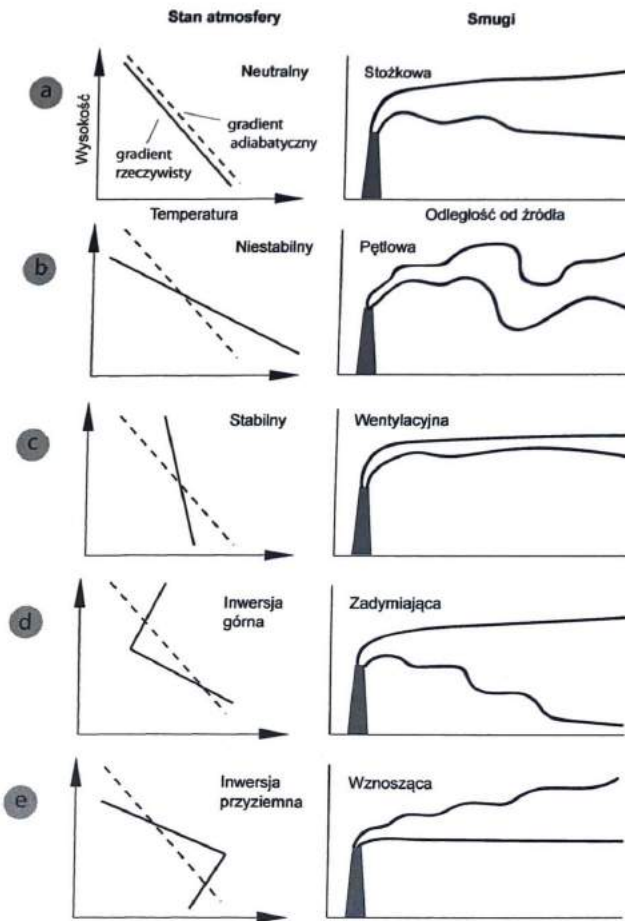
Jeżeli spełniony jest warunek $\Gamma_r < \Gamma_{wa}$ (czyli również $\Gamma_r < \Gamma_{sa}$), to atmosfera jest względnie stabilna.

W przypadku d) $\Gamma_r < 0$. Jest to skrajny przypadek stanu stabilnego, nazywany **trastabilnym**. Ze wzrostem wysokości rzeczywista temperatura wzrasta. Stan ten nazywamy **inwersją temperatury**. Siła zapobiegająca ruchowi próbki powietrza jest wtedy szczególnie wysoka. W konsekwencji zachodzi tak zwana inwersyjna stratyfikacja termiczna, powstają stabilne warstwy powietrza, pomiędzy którymi zachodzi mieszanie.

2.7.3. Stany atmosfery i rozprzestrzenianie się zanieczyszczeń

Stan atmosfery ma zasadnicze znaczenie dla rozpraszania zanieczyszczeń wyciekających na danym terenie. Obowiązuje tu prosta reguła: im atmosfera jest bardziej stabilna, tym lepiej, ponieważ występuje gwałtowne mieszanie pionowe mas powietrza, wspomagające rozpraszanie zanieczyszczeń. Bardzo niekorzystne są warunki inwersji, ponieważ stwarza ona rodzaj pokrywy ograniczającej wynoszenie smugów na wyższe wysokości.

W praktyce sytuacja jest bardziej złożona. W różnych zakresach wysokości atmosfera może być w różnym stanie, wtedy rzeczywisty gradient Γ_r zmienia się z wysokością i nie może być przedstawiony jako jedna liczba, tylko jako funkcja. Na rys. 2.8 a) - e), wraz z ilustracją ich wpływu na rozchodzenie się zanieczyszczenia z kominą źródła przemysłowego. Rysunek ten pokazuje nieliczne



Rys. 2.8. Stany atmosfery i typowe kształty smug zanieczyszczeń rozchodzących się z kominą źródła przemysłowego. W przykładzie smugi d) założono, że wierzchołek kominą znajduje się pod dolną granicą warstwy inwersyjnej, a w przykładzie e), że znajduje się ponad górną granicą nisko położonej warstwy inwersyjnej

od powyższej reguły. Atmosfera niestabilna może powodować „wgniatanie” smogu z zanieczyszczeń z wysokich kominów przemysłowych do powierzchni Ziemi (b). Z kolei, jeżeli komin jest na tyle wysoki, że wystaje ponad warstwę inwersyjną, to zablokuje ona smudze możliwość opadania powietrza suchego w wilgotne, co często

Dodatkową komplikację powoduje zmiana powietrza suchego w wilgotne, co często występuje ze wzrostem wysokości, ponieważ w niższej temperaturze szybko obniża się próg nasycenia pary wodnej. Oznacza to, że po przekroczeniu pewnej wysokości, dla danej próbki powietrza gradient Γ_{sm} zostaje zastąpiony przez gradient Γ_{wg} , co w przykladaх z rys. 2.7 oznacza, że wartość Γ_a maleje a kąt osy nachylenia odpowiednich prostych względem osi poziomej wzrasta.

Zmiany stanów równowagi atmosfery biorą się z przepływów pionowych i poziomych powietrza, zmian jego wilgotności oraz nagrzewania radiacyjnego. W centrach układów niżowych albo wyżowych występują zazwyczaj typowe stany atmosfery.

Niż. Powietrze przemieszcza się ku środkowi układu niżowego, gdzie unosi się ku górze. W samym środku niżej wiewają zazwyczaj spokojne wiatry, których prędkości jednak rośnie wraz z oddalaniem się od środka. Wpływa to korzystnie na wymianę mas powietrza w układzie niżowym. Układom niżowym towarzyszy zachmurzenie, które stabilizuje ten niestabilny stan atmosfery w ciągu doby, ponieważ ogranicza nagrzewanie powierzchni w ciągu dnia i jej schładzanie w nocy. Układy niżowe są raczej krótkotrwałe.

Wyż. Obszary wyżu najczęściej są rozleglejsze od niżów. Wyże są powodowane zagęszczeniem powietrza na pewnej wysokości, na przykład w wyniku zbiegających się wiatrów, co pociąga za sobą powolne osiadanie zagęszczonego powietrza w dół. Jednocześnie poniżej masy powietrza przemieszczają się od środka układu, a ich miejsce zajmuje osiadające powietrze z wyższych warstw troposfery, zwiększając ciśnienie, a tym samym temperaturę. W ten sposób tworzy się warstwa inwersyjna, a więc stan wysokiej stabilności. Czyste niebo skutkuje szybkim nagrzewaniem powierzchni Ziemi w ciągu dnia, a więc wzrostem gradientu rzeczywistego Γ_r i szybkim schładzaniem w nocy, czyli niską wartością Γ_r . W efekcie za dnia atmosfera blisko powierzchni Ziemi jest niestabilna a w nocy stabilna. W obszernej okolicy wokół środka wyżu prędkości wiatrów są niewielkie, co nie sprzyja wymianie mas powietrza. Jeżeli wyż jest rozległy, to ruch powietrza ustaje, powietrze wraz z zanieczyszczeniami pozostaje na miejscu. Występująca w ciągu dnia niestabilność występuje tylko w płytkiej przyziemnej warstwie mieszania.

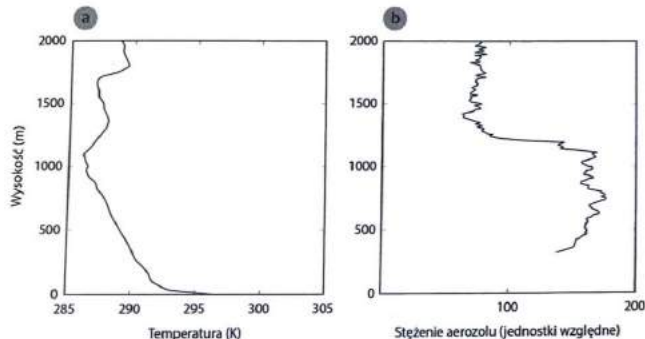
W miarę wzrostu prędkości wiatru następuje pionowe mieszanie powietrza, w wyniku którego gradient rzeczywisty zbliża się do adiabatyicznego i atmosfera przyjmuje stan równowagi neutralnej.

Tereny obniżone. Wyjątkowo niekorzystne warunki mogą powstać, gdy atmosfera stabilna i stagnacja powietrza pojawiają się w terenach obniżonych, na przykład w dolinach rzecznych. W takich warunkach chłodne powietrze zbiera się w dolinie

wprowadzając stan inwersji. Obecność rzeki czy innego zbiornika wodnego sprzyja powstawaniu mgły, która dodatkowo utrwała i pogłębia ten stan stagnacji ruchu powietrza. W ciągu dnia promieniowanie słoneczne, które w warunkach wyżu docierałoby przez atmosferę bez przeszkód, odbijane jest przez zalegającą warstwę mgły i związane z wyżem ogrzewanie powierzchni Ziemi nie następuje. W nocy następuje dalsze schładzanie w wyniku oddawania ciepła za pomocą promieniowania podczerwonego. Ten sam proces powoduje wypromieniowywanie ciepła częściowo zaabsorbowanego przez mgłę w ciągu dnia. Takie właśnie warunki występowały podczas najtragiczniejszych epizodów smogowych w miasteczku Donora w USA (aż trzykrotnie) oraz podczas Wielkiego Smogu Londyńskiego w 1952 r.

2.7.4. Charakterystyka inwersji

Inwersje mają szczególne znaczenie dla transportu i koncentracji zanieczyszczeń. Mogą zaczynać się przy samym gruncie (inwersja przyziemna, rys. 2.8 e) albo na pewnej wysokości (inwersja górna albo podniesiona, rys. 2.8 d). Typowy przykład inwersji górnej oraz jej skutek dla stężenia zanieczyszczeń ilustrują wykresy na rys. 2.9. Na wykresie a) jest widoczny zmierzony nad lądem i w warunkach konwekcyjny rzeczywisty rozkład temperatury z wysokością z uwagą na dużą zmienność określenie gradient nie jest tu całkiem odpowiednie, w którym wyraźnie zarysowuje się warstwa inwersyjna od ok 1100 m. W części b) pokazano wykres zmierzonego jednocześnie stężenia aerozolu atmosferycznego (patrz rozdz. 5.4). Bardzo wyraźnie jest widoczna granica wysokości, do której stężenie aerozolu jest wysokie. Granica ta dokładnie odpowiada dolnej granicy warstwy inwersyjnej. Widać, że powyżej tej



Rys. 2.9. a) Wykres rzeczywistych zmian temperatury z wysokością, b) wykres zmian stężenia aerozolu atmosferycznego (na podstawie: Garratt, 1994; krzywa w panelu a) ma inny kształt niż w pracy oryginalnej, ponieważ wartości zostały przeliczone, aby odpowiadały terminom użytym w niniejszej książce)

granicę stężenie aerozolu raptownie spada – rozpraszanie aerozolu jest tam zatrzymane przez warstwę inwersyjną.

Inwersje mogą mieć kilka przyczyn.

Inwersje radiacyjne są wynikiem schładzania powierzchni Ziemi przez wypromieniowanie ciepła. Ochłodzona powierzchnia schładza przyległe do niej powietrze. Ma to miejsce nocą, stąd zwane są też inwersjami nocnymi. Zazwyczaj są to inwersje przyziemne i zdarzają się tylko podczas pogodnych nocy. Zaczynają się po zachodzie słońca i nasilają się w ciągu nocy, osiągając apogeum przed wschodem, trwają krócej w miesiącach zimowych.

Zanieczyszczenia pochodzące ze źródeł przy powierzchni Ziemi mają z reguły temperaturę wyższą niż otaczające powietrze. Unoszą się one do góry na taką wysokość, na której ich temperatura zrównuje się z temperaturą otoczenia. Zachodzą to zazwyczaj w pobliżu szczytu warstwy inwersyjnej, co powoduje gromadzenie się tam zanieczyszczeń. Inwersja radiacyjna zaczyna się załamywać wraz ze słabnięciem nowego ogrzewaniem gruntu przez słońce. Powstaje początkowo cienka warstwa z ujemnym gradientem temperaturowym (czyli takim jak Γ_{w} i Γ_{w0}), która sięga coraz wyżej, jednocześnie podnosząc dolną granicę warstwy inwersyjnej, która staje się inwersją górną. Powstają coraz większe turbulencje komórkowe unoszące ogrzane powietrze w górę i całkowite przełamanie inwersji następuje w kilka godzin po wschodzie słońca. W tym właśnie czasie mocno zanieczyszczone powietrze ze szczytu warstwy inwersyjnej wraca w pobliże gruntu. Stąd częste odczucie doładowości smogu w godzinach porannych.

Inwersja radiacyjna nad płaskim terenem tworzy cienkie warstwy o grubości kilku do kilkudziesięciu metrów, a nawet tylko 10-20 m, a więc hamuje wnoszenie się zanieczyszczeń tylko z nisko położonych źródeł, czyli transportu i kominów w małych domach. Dotkliwe są za to skutki tej inwersji we wszelkich dolinach. Do dolin spływa znacznie więcej schłodzonego powietrza niż zalega nad płaskim terenem i grubość przyziemnej warstwy inwersyjnej jest tam większa, rzędu 100-200 m. Z kolei na obszarach miast położonych w płaskim terenie duża emisja ciepła powoduje, że powietrze blisko powierzchni nie schładza się znacząco, jest dobrze wymieszane i inwersje tworzą się tylko na wysokościach setek metrów, gromadząc tam rozprzeczane zanieczyszczenia.

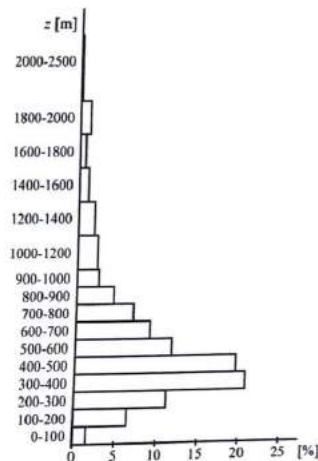
Inwersje mechaniczne powstają na dużych obszarach podczas układów wyżowego. Zagęszczone powietrze, osiadając spręża warstwy położone pod nim i podnosi ich temperaturę. Ogrzana w ten sposób warstwa, a często kilka warstw, staje się stabilniejsza niż warstwami inwersyjnymi. Osiedlenie powietrza nie jest kontynuowane do samej powierzchni ziemi, ponieważ w pobliżu gruntu zawsze występują niewielkie turbulencje powodujące mieszanie powietrza, które przeciwdziałają powolnemu osiadaniu powietrza z wyższych warstw. Dlatego też inwersje mechaniczne zawsze występują na pewnej wysokości. Grubość takiej warstwy jest zmienna, największa w środku układu wyżowego i malejąca ku jego peryferiom. W środku układu jej grubość

wynosi od kilkudziesięciu do kilkuset metrów. Przewlekłe i nasilone epizody tych inwersji na półkuli północnej zdarzają się jesienią.

Inwersje frontowe zdarzają się, gdy ciepłe powietrze z frontu atmosferycznego wpływa nad chłodne powietrze po przeciwnej stronie frontu. Taki układ zawsze jest zachowany po obu stronach frontu, co sprzyja łatwemu powstawaniu inwersji w obszarach frontowych. Inwersja taka jednak nie jest stabilna, przez co nie utrudnia istotnie rozpraszania zanieczyszczeń.

Inwersje adwekcyjne. Adwekcja to poziomy ruch powietrza, który powoduje napływ powietrza o odmiennych właściwościach, niż posiadane przez powietrze obecne w danym obszarze. Takie inwersje polegają na nasuwaniu się masy ciepłego powietrza nad chłodne podłoże lub warstwę zalegającego chłodnego powietrza. Drugie zjawisko przypomina inwersje frontowe, ale przebiega bez zjawiska frontu atmosferycznego.

Na obszarze Polski w skali roku nocne radiacyjne inwersje mają miejsce w 60-70% nocy. Liczba dni z inwersją przyziemną w miesiącach zimowych może przekraczać 20%, a w miesiącach letnich wynosi kilka procent. Inwersje górne występują przez 20-30% dni w roku, z wyraźnym maksimum zimą, kiedy częstość ich występowania może przekraczać 50%. Inwersje górne zalegają na wysokości od kilkuset do 1000 m nad gruntem, a ich grubość wynosi zazwyczaj od kilkudziesięciu do kilkuset metrów (Wielgoński i Zarzycki, 2018). Częstość występowania inwersji na różnych wysokościach w Warszawie przedstawia histogram na rys. 2.10.



Rys. 2.10. Histogram częstości występowania inwersji na różnych wysokościach w Warszawie (dzięki uprzejmości: Wielgoński i Zarzycki, 2018)

2.8. Poziome ruchy powietrza

Pionowe, konwekcyjne prądy powietrza oraz nierównomierne nagrzewanie się powierzchni Ziemi powodują powstawanie różnic ciśnień powietrza. Poziome ruchy powietrza są skutkiem tych różnic.

Poziomy gradient ciśnienia to iloraz różnicy ciśnień w kierunku najszybszego przyspieszenia, w dwóch punktach pomiaru, i odległości pomiędzy nimi: $P_N = (p_2 - p_1)/L$, N – przyspieszenie poziome oddziałujące na masę powietrza (walec o długości L) wynosi

$$G = \frac{P_N}{\rho} \quad (2.4)$$

gdzie: ρ – gęstość powietrza, kg/m^3 .

Przyspieszenie jest więc proporcjonalne do różnicy ciśnień. Przy danej wartości gradientu P_N większemu przyspieszeniu ulega powietrze o mniejszej gęstości, czyli w danej wysokości powietrze o mniejszym ciśnieniu albo powietrze w wyższych warstwach troposfery. Potwierdzają to silne prądy strumieniowe w wyższej troposferze.

Gdyby Ziemia się nie obracała, kierunek wiatru byłby zgodny z gradientem ciśnienia, czyli prostopadły do izobar, linii stałego ciśnienia. Jednak ruch obrotowy Ziemi i wspomniana już siła Coriolisa, największa na biegunach i zerowa na równiku, powodują odchylenie tego kierunku. Odchylenie ma kierunek prostopadły do kierunku wiatru i w efekcie kieruje go równoległe do izobar. Jeżeli nie działają inne czynniki, to taki wiatr nazywamy wiatrem geostroficznym.

Gdy izobary mają kształt okręgów wokół ośrodka niżu albo wyżu, występuje ruch krążący powietrza i model wiatru wymaga dodania siły odśrodkowej. Taki wiatr ma nazwę gradientowego. Z kolei w niskich szerokościach geograficznych, gdzie siła Coriolisa jest bardzo mała, powstały w wyniku gradientu ciśnienia wiatr nazywany cyklostroficznym.

Na wysokościach poniżej 500–1000 m działają siły tarcia powietrza o podłoże, co zakłóca wyżej przedstawione modele wiatrów. Wynikają z tarcia o podłoże zależności prędkości wiatru od wysokości opisuje przybliżona zależność (Tiwary i Colls, 2010)

$$u(z) = u_0 \left(\frac{z}{z_0} \right)^p \quad (2.5)$$

gdzie:
 u – prędkość wiatru, m/s ,
 z – wysokość nad poziomem gruntu, m ,
 u_0 – prędkość wiatru na wysokości z_0 , m/s , w meteorologii standardowa wysokość anemometryczna z_0 wynosi 14 m,
 p – parametr zależny od stabilności atmosfery i typu terenu.

Zależność ta ma charakter paraboli. W dolnych dziesiątkach metrów prędkość jest kilkakrotnie niższa niż na wysokości, na której wpływ siły tarcia przestaje być zauważalny (500–1000 m).

Wartości wykładnika p zmieniają się w szerokim zakresie. W terenie nierównym, czyli szorstkim (z wysoką zabudową) przyjmują wartość od 0,15 dla bardzo niestabilnej atmosfery, do 0,6 dla bardzo stabilnej, w terenie gładkim odpowiednio od 0,07 do 0,4 (Tiwary i Colls, 2010; Vallero, 2014). Wynika stąd, że dużym zmianom prędkości wiatru z wysokością sprzyjają: stabilność atmosfery oraz nierówność terenu. Ta druga zależność wynika z większej siły tarcia wprowadzanej przez nierówny teren.

2.9. Cyrkulacja powietrza w skali lokalnej

2.9.1. Wpływ topografii terenu na cyrkulację powietrza

W skali lokalnej ważną rolę odgrywają ruchy powietrza pomiędzy lądem a morzem. W ciągu dnia, szczególnie przy słonecznej pogodzie, szybkie nagrzewanie się lądu powoduje ogrzewanie sąsiadującej warstwy powietrza, czyli jego rozrzedzenie. Na to miejsce wpływa chłodniejsze powietrze z nad sąsiadującej wody. Na wysokości kilkuset metrów kierunek jest odwrotny – powietrze z nad lądu płynie w stronę morza, zamykając w ten sposób pętlę obiegu powietrza. W nocy proces ten się odwraca – powierzchnia lądu szybciej się schładza, co pociąga za sobą cyrkulację w kierunku odwrotnym – bryzę od lądu do morza. Jednak różnice temperatur w nocy są niższe i stąd niższe są prędkości wiatrów w tej samej lokalnej cyrkulacji.

Nad powierzchnią wyeksponowanego na promienie słoneczne zbocza górskiego w ciągu dnia powietrze się ogrzewa i unosi w górę wzdłuż zbocza i powyżej niego, po czym poziomo oddala się od zbocza i opada. W nocy kierunek cyrkulacji w takim terenie będzie odwrotny. W wyniku radiacyjnego schładzania zbocza chłodne i gęste powietrze osuwa się w dół wzdłuż zbocza. Powietrze przy powierzchni terenu oddalone od zbocza jest mniej schłodzone i ma tendencję unoszenia się w górę, co zamyka pętlę cyrkulacji w kierunku odwrotnym od dziennego. Jeżeli mamy do czynienia z doliną, to sytuacja się komplikuje i można wyróżnić osiem podstawowych typów cyrkulacji, za dnia i w nocy, zależnie od orientacji geograficznej doliny (wschód – zachód czy północ – południe) i zależnie od kierunku wiatru – równoległy czy prostopadły do kierunku doliny.

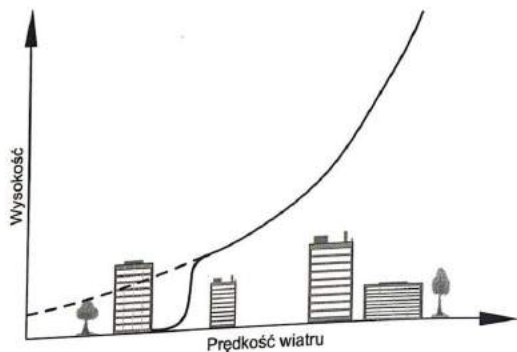
2.9.2. Przepływy powietrza w przestrzeniach zabudowanych

W przestrzeniach zabudowanych mieszka lub przebywa przeważająca większość mieszkańców świata rozwiniętego, a więc to tam następuje ekspozycja ludzi na

zanieczyszczenia. Analiza przepływów w tym środowisku jest więc kluczowa, ale wymaga różnych technik zależnie od skali geograficznej. Można wyróżnić cztery takie skale: regionu, miasta jako całości, dzielnic (rzadziej rozpatrywana) i ulicy.

Duże miasto powoduje zakłócenia przepływu powietrza w skali regionalnej, rzędu 100 km. Wiąże się one z wyższą temperaturą w obszarze miejskim, występuje spowolnienie i odchylenie kierunku wiatru, możliwy jest także wzrost opadów. Masy powietrza przemieszczające się od miasta z kierunkiem wiatru mogą być łatwo osadzone w odległości 100 do 200 km od niego.

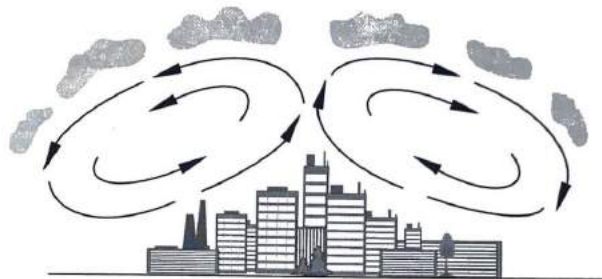
Skala miasta. Przepływ wiatru przez tereny miejskie różni się od przepływu przez tereny niezabudowane lub z mało intensywną zabudową. Opór aerodynamiczny budynków zwiększa łączne tarcie powietrza o podłoże (patrz zależność (2.7)), obniżając średnią prędkość przepływu powietrza. Ilustruje to rys. 2.11.



Rys. 2.11. Uśredniony przestrzennie profil prędkości wiatru nad obszarem miejskim. Z budynkami od strony zawietrznej występują turbulencje i spadek prędkości wiatru

Asfalt, beton, cegła i stal nagrzewają się szybko i magazynują więcej energii cieplnej niż gleba i roślinność w terenach pozamiejskich. Część powierzchni budowlanej jest usytuowana prostopadle do promieni słonecznych wczesnym rankiem albo przed zachodem słońca, co sprawia, że nagrzewanie budynków odbywa się przez cały dzień. Skutkuje to wyższą temperaturą obszarów miejskich względem ich otoczenia w ciągu dnia, ale też w nocy, szczególnie przy umiarkowanych wiatrach, ponieważ zmagazynowana w mieście energia cieplna pozwala na zachowanie podwyższonej temperatury również w nocy, gdy ciepło jest wypromieniowywane. Dodatkowym źródłem ciepła w miastach są spaliny z procesów spalania i procesów przemysłowych, może też mieć miejsce zwiększona emisja pary wodnej. Zjawisko to jest nazywane miejską wyspą ciepła. Stopień ocieplenia tej „wyspy” w stosunku

do terenów pozamiejskich jest znaczny. W literaturze można znaleźć różne wartości, ale najczęściej ocieplenie to szacuje się na 2° do 3°C , a może ono osiągać nawet 10°C (Britten i Hanna, 2003). Jej skutkiem jest zwiększenie wysokości przyziemnej warstwy mieszania. Przy najsłabszych wiatrach powietrze unosi się do góry w najcieplejszym rejonie miasta, zaciągając na to miejsce chłodniejsze powietrze z okolicy, ze wszystkich kierunków. Powietrze uniesione do góry przemieszcza się na zewnątrz od centrum miasta, schładza i osiada w okolicach podmiejskich. Tworzy to zamknięte pętle cyrkulacji, których łączny kształt wokół miasta można porównać do uzwojenia w transformatorze toroidalnym. Gdy poziomy gradient ciśnienia jest na tyle duży, że przemieszcza rozgrzane powietrze z centrum miasta w określonym kierunku, wtedy napływające do miasta niskie warstwy powietrza są unoszone i opływają miasto na pewnej wysokości. Od strony zawietrznej mogą tworzyć się pętle cyrkulacji podobne jak przy słabych wiatrach. Zjawisko miejskiej wyspy ciepła ilustruje rys. 2.12.

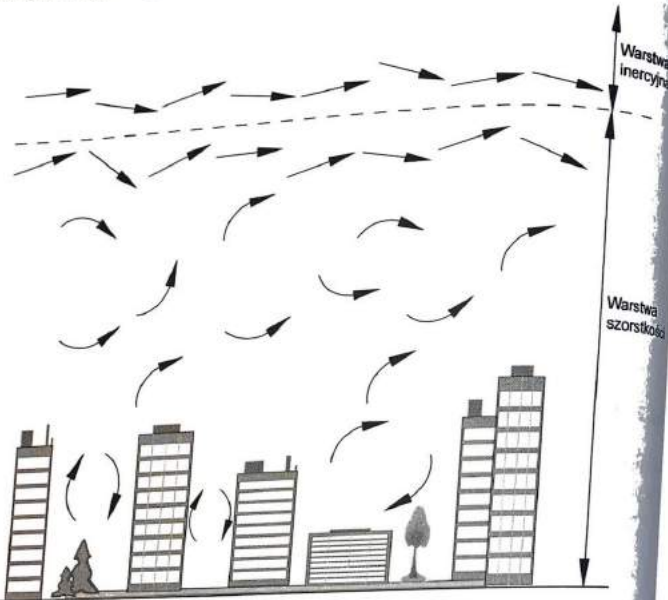


Rys. 2.12. Zjawisko miejskiej wyspy ciepła

Ocenia się (Britten i Hanna, 2003), że prędkość składowych turbulentnych przepływów powietrza w obszarach miejskich w nocy jest około dwukrotnie większa niż w obszarach wiejskich, zaś w dzień jest o 20-30% większa. Z innych badań wynika, że prędkość składowych turbulentnych jest proporcjonalna do rozpraszania zanieczyszczeń. Powyższe czynniki wraz z nieco większą wysokością warstwy mieszania przynajmniej w części kompensują naturalne dla obszarów miejskich zagęszczenie źródeł emisji zanieczyszczeń.

W skali miasta analizuje się uśrednione prędkości przepływów dla całego obszaru miejskiego, pomijając szczegółowe zjawiska występujące pomiędzy budynkami. Skala dzielnicowa obejmuje obszar o rozmiarach 1 – 2 km. Uwzględnia się w niej istotne cechy lokalnej zabudowy. W tej skali możliwe jest już budowanie szczegółowych cyfrowych modeli obliczeniowych.

Skala dzielnicowa. W skali miasta i dzielnicowej istotne są zjawiska turbulencji w tak zwanej warstwie szorstkości (inaczej zwanej warstwą przyziemną). Jest to najniższa część warstwy granicznej, w bezpośrednim kontakcie z gruntem i zabudowaniami. W tej warstwie pozioma prędkość wiatru jest niejednorodna, ponieważ mają na nią wpływ pojedyncze obiekty i ich grupy, powodujące zakłócenia przepływu powietrza. Głębokość warstwy szorstkości jest zależna od średniej wysokości zabudowy i zazwyczaj jest od dwóch do pięciu razy większa. Powyżej warstwy szorstkości leży warstwa inercyjna, w której poziomy kierunek wiatru jest jednorodny, zmienia się tylko jego prędkość wraz z wysokością nad podłożem (patrz na rys. 2.11). Przepływy powietrza w skali dzielnicowej ilustruje rys. 2.13.



Rys. 2.13. Przepływy powietrza w skali dzielnicowej

Skala ulicy, którą z punktu widzenia przepływu powietrza nazywamy kanyonem ulicznym, jest przedmiotem szczególnego zainteresowania. W tej skali bowiem występuje bezpośrednia interakcja źródeł zanieczyszczeń i ich odbiorników. Te pierwsze to pojazdy emitujące zanieczyszczenia na poziomie gruntu, a te drugie to niestwierdzone organizmy żywe. W Polsce znaczący udział w źródłach mają także emisje grzewcze, emitowane na poziomie dachów budynków, co komplikuje analizę

Najszerzej zbadanym obiektem jest kanyon uliczny. Zachodzą tu zupełnie inne zjawiska, gdy wiatr wieje wzdłuż ulicy i inne, gdy wieje prostopadle do niej. Intuicyjnie wydaje się, że wiatr wiejący wzdłuż ulicy lepiej usuwa zanieczyszczenia, jednak nie zawsze tak jest.

Jeżeli wiatr wieje równoległe do kierunku ulicy, to dominuje przepływ zgodny z tym kierunkiem, ale o mniejszej prędkości. Średnia prędkość przepływu wzdłuż ulicy jest silnie zależna od stosunku wysokości budynków H do szerokości ulicy W (rys. 2.14). Jeżeli iloraz H/W mieści się poniżej wartości 0,5, to ulicę można nazwać szeroką i prędkość wiatru jest tylko nieco niższa od prędkości tego samego wiatru w otwartej przestrzeni. Gdy stosunek H/W przekracza 0,5 ulicę, uważa się za wąską i prędkość wiatru szybko maleje ze wzrostem H/W . Przy wartości $H/W = 1$, w środku przekroju kaniону można oczekiwać prędkości zbliżonych do połowy prędkości w otwartej przestrzeni (Soulhac i in, 2008). W tych samych badaniach potwierdzono, że średnia składowa prędkość wzdłuż ulicy, gdy wiatr wieje pod kątem θ , gdzie θ jest kątem pomiędzy osią ulicy a kierunkiem wiatru, wynosi zgodnie z oczekiwaniami:

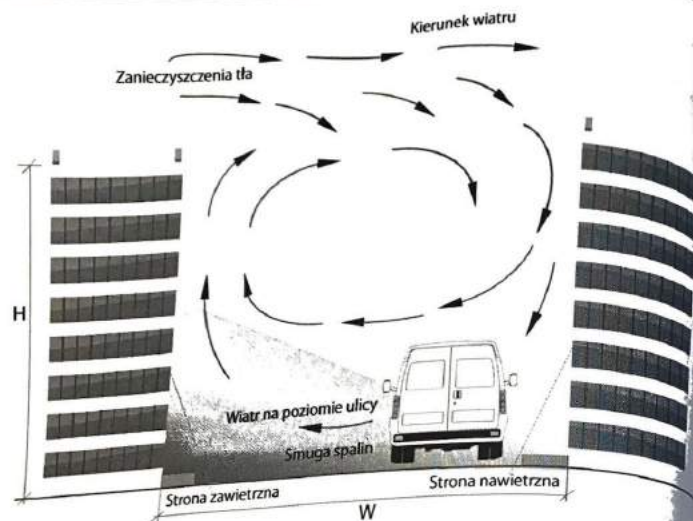
$$V(\theta) = V_0 \cos \theta \quad (2.8)$$

gdzie: V_0 – średnia prędkość przepływu wzdłuż ulicy, gdy kąt wynosi 0, m/s.

Jeżeli wiatr przynosi zanieczyszczenia a ulica jest długa, to następuje ich akumulacja i ich stężenie na zawietrzonym końcu ulicy może być wyższe, niż w przypadku, gdy wiatr wieje prostopadle do ulicy.

Bardziej gruntownie badany był przypadek, gdy wiatr jest prostopadły do osi kaniону ulicznego. Ilustruje to rys. 2.14.

Rozróżnia się tu trzy zakresy stosunku H/W . Gdy $H/W < 0,15$, to ulicę uważa się za bardzo szeroką. Rola budynków jest wtedy podobna do roli pojedynczych obiektów zakłócających przebieg wiatru (podobnie jak na rys. 2.15). Przepływ powietrza w obszarze ulicy jest wtedy podobny do strumienia nadążającego za osobnymi obiektami. W zakresie pośrednich wartości ilorazu H/W (między 0,15 i 0,65) szerokość ulicy jest zbliżona do rozmiaru obszaru recyrkulacji za przeszkodą (rys. 2.15). Zachodzi wtedy interakcja między obiema stronami ulicy. Gdy iloraz $H/W > 0,65$ to ulicę uważamy za wąską. W takich warunkach na poziomach dachów występują turbulencje, zewnętrzny przepływ nie dociera do wnętrza kaniону, ale powoduje powstanie w nim wiru recyrkulacyjnego (rys. 2.14), pod warunkiem, że prędkość wiatru wynosi co najmniej 1,5–2 m/s (Britter i Hanna, 2003). Od strony zawietrznej kaniону powietrze unosi się do góry szerszą i mniej intensywną strugą, a opada po jego stronie nawietrznej, szybszą i bardziej skoncentrowaną strugą, zgodnie z kierunkiem strzałek po prawej stronie rys. 2.14. Średnia prędkość powietrza w wirze recyrkulacyjnym jest zbliżona do 1/2 lub 1/3 prędkości wiatru na poziomie dachów. Jeżeli wysokości budynku po obu stronach ulicy są nierówne lub gdy ulica jest bardzo wąska ($H/W > 1,5$), to mogą powstać dwie komórki wirujące w przeciwnych kierunkach, a wiry recyrkulacyjne



Rys 2.14. Zjawiska aerodynamiczne zachodzące w kanionie ulicznym. H – wysokość budynków, W – szerokość ulicy

mogą nie sięgać powierzchni ulicy. W tym przypadku intensywność przenoszenia zanieczyszczeń z poziomu jezdni na poziom dachów (i odwrotnie) spada radykalnie (Soulhac i in., 2008). Za mało jest danych, aby sformułować ważne ilościowe wnioski co do wymiany powietrza pomiędzy masą cyrkulującą w obrębie kanionu a przepływem nad kanionem. Wiadomo natomiast, że pionowy profil stężenia zanieczyszczenia emitowanego na poziomie ulicy maleje w przybliżeniu wykładniczo, a także, że stężenie to jest w przybliżeniu dwukrotnie wyższe po stronie zewnętrznej kanionu niż po stronie wewnętrznej (Dabberdt i Hoydys, 1991).

Z badań Kastnera-Kleina i in. (2004) wynika, że intensywność recyrkulacji w kanionie ulicznym wzrasta wraz z czterema czynnikami: 1) gdy stosunek wysokości budynków do szerokości ulicy maleje; 2) gdy dachy są płaskie a nie skośne; 3) gdy wysokość budynków od strony wewnętrznej jest niższa niż budynków od strony zewnętrznej; oraz 4) gdy długość kanionu się zmniejsza, przy założeniu, że na końcach kanionu jest przerwa w zabudowie, czyli na przykład poprzeczna ulica.

Prognozy jakości powietrza przy niskich prędkościach wiatru oparte na modelach przepływów budowanych w skali miasta lub dzielnicy zawyżają koncentracje zanieczyszczeń, ponieważ nie ujmują dodatkowych źródeł turbulencji w miastach, jakimi są źródła ciepła albo poruszanie się pojazdów (Thaker i Gokhale, 2015).

Z powyższych własności wynika, że zabudowania zwalniają przepływ powietrza oraz, że w ograniczonych przestrzeniach po ich stronie zewnętrznej występuje bardzo słaby przepływ, co skutkuje pozostawaniem tam zanieczyszczeń. Jest to szczególnie dotkliwe w niewielkich obszarach zabudowanych ze wszystkich stron, jak podwórka kamienic w tradycyjnej miejskiej zabudowie. Korzystna jest za to turbulencja powstająca w przestrzeniach pomiędzy budynkami, sprzyjająca szybszemu rozpraszaniu zanieczyszczeń powstałych lokalnie.

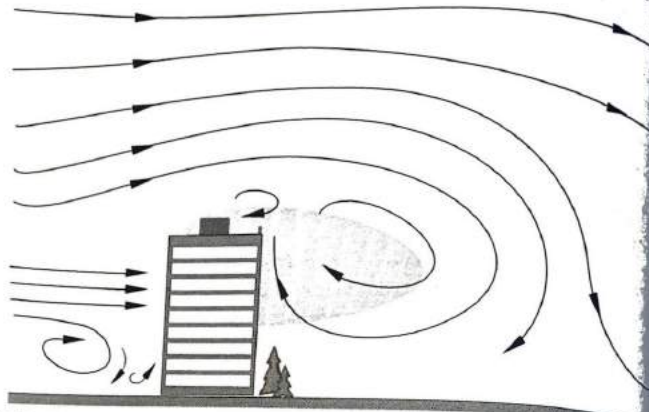
Analiza przeprowadzonej w tunelu aerodynamicznym symulacji przepływu powietrza w prostym układzie wielu identycznych budynków o kształcie sześcianu, rozmieszczonych zgodnie z kwadratową siatką punktów prowadzi do następujących wniosków (Shiau i Lin, 2009):

- Wraz ze wzrostem odległości pomiędzy budynkami średnia prędkość przepływu powietrza wzrasta, ale intensywność turbulencji maleje. Pomiarzy stężenia zanieczyszczeń wskazują, że zagęszczenie sześciennych budynków sprzyja rozproszeniu zanieczyszczeń, jeżeli źródło jest punktowe i umieszczone pomiędzy nimi.
- Pionowe rozproszenie zanieczyszczeń ze źródła punktowego w terenie zabudowanym jest o około 10% większe niż w otwartej przestrzeni, bez względu na odległości pomiędzy budynkami.

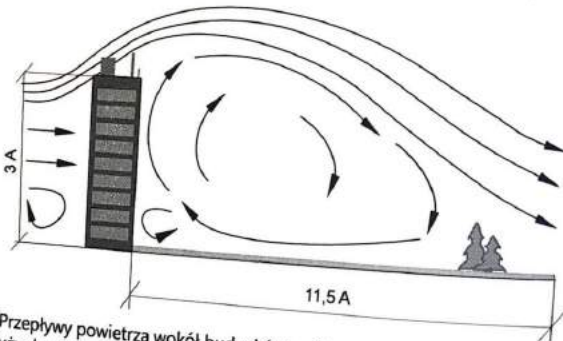
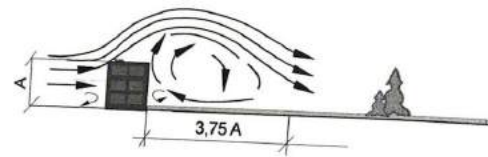
Badania symulacyjne okazały się szczególnie potrzebne po zamachu na gmachy WTC w Nowym Jorku w 2001 r., ponieważ używano ich, aby zanalizować przepływy powstające wtedy chmury pyłu (Huber i in., 2006).

Pojedyncza budowla lub ich kompleks stanowi istotne zakłócenie przepływu wiatru. Występujące wtedy zjawiska są złożone, ale współczesna technika i wiedza z zakresu dynamiki płynów pozwalają na budowanie zaawansowanych modeli teoretycznych, budowanie modeli obiektów wykonanych w skali, umieszczanie ich w tunelach aerodynamicznych i mierzenie przepływów powietrza, a także na tworzenie numerycznych narzędzi symulujących zachodzące zjawiska. Mierzy się też przepływy powietrza wokół rzeczywistych budowli.

Przepływ powietrza wokół pozornie prostego obiektu, jakim jest pojedynczy budynek o kształcie prostopadłościanu wymaga złożonego modelu obliczeniowego. Mimo złożoności zjawiska, można podać jego uniwersalne własności. Przepływ powietrza wokół takiego obiektu powoduje powstanie turbulentnych ruchów powietrza od strony zewnętrznej i wewnętrznej i wokół jego górnej powierzchni, oraz przepływu o przyspieszonej prędkości wzdłuż jego górnej powierzchni i ścian bocznych. Zakłócenia przepływu są łagodniejsze, gdy budowla ma kształt opływowy. W odległości kilkakrotnie większej od rozmiaru budynku pojawia się strumień nadążający (Yassin, 2009; Vallero, 2014), w którym przeważa z powrotem ruch powietrza w kierunku zgodnym z wiatrem. W przypadku wysokiego i wąskiego budynku, czyli wieżowca, kilkakrotnie odnosi się do jego krótszego wymiaru, czyli szerokości. Opływ powietrza wokół



Rys 2.15. Opływ powietrza wokół pojedynczego budynku. Od strony nawietrznej, zawietrznej i nad budynkiem widoczne są wiry turbulencyjne. Zaciéniona smuga ilustruje zanieczyszczenia z komina lub wentylacji



Rys. 2.16. Przepływy powietrza wokół budynków o różnej geometrii. A – względna jednostka długości, służy do porównania wysokości budynku i odległości, w której pojawia się strumień nadążający (na podstawie: Wielgosiński i Zarzycki, 2018)

Z powtarzających się wyników badań modelowych i pomiarów wokół rzeczywistych obiektów wynika, że wpływ wysokiego, czyli na przykład dziesięcioletniego budynku, nawet wtedy, gdy jest on szeroki, staje się nieistotny już w odległości około 120 m od budynku (rys. 2.16). Nie należy obawiać się powstawania budynków szczególnie wysokich, ponieważ ich oddziaływanie na przepływ wiatru jest bardzo ograniczone przestrzennie (obszar o rozmiarach kilkakrotnej szerokości), biorąc dodatkowo pod uwagę, że zbudowanie takiego obiektu czyni zbędnym powstanie wielu innych niższych budynków, których oddziaływanie na przepływy powietrza na niskiej wysokości obejmowałoby znacznie rozleglejszy teren.

Kanały przewietrzania? Powyższa wiedza stawia pod znakiem zapytania przytaczany często argument o konieczności pozostawiania tak zwanych kanałów przewietrzania przy planowaniu nowej zabudowy. Najszerszym, najbardziej efektywnym i zawsze obecnym kanałem przewietrzania jest przestrzeń ponad budynkami. Niezabudowane „kanały” mogą jedynie zwiększać turbulencję u wylotu ulic dochodzących do kanału, a więc poprawiać usuwanie zanieczyszczeń w bardzo ograniczonych odcinkach ulic, rzędu kilkudziesięciu metrów.

2.10. Modelowanie propagacji zanieczyszczeń

Wspomniane powyżej badania symulacyjne i modelowe prowadzone są też w większej skali. Stacji mierzących stężenia zanieczyszczeń jest w Polsce ok. 280 (więcej w rozdz. 7.2), istnieją więc wielkie obszary które są pobawione informacji o jakości powietrza. Do pomiarów w tych obszarach można używać niedrogich czujników pomiarowych, rozmieszczonych na stałe lub przenośnych, jednak ich dokładność jest mniejsza. Potrzebne jest też prognozowanie, na przykład, aby ocenić uciążliwość nowo projektowanego obiektu albo przewidzieć skutki sytuacji nadzwyczajnych, awarii czy wyjątkowo długich epizodów stabilnej atmosfery. W przypadku prognozowania nie wystarczą najdokładniejsze nawet pomiary obecnego stanu.

We wszystkich powyższych zastosowaniach zamiast pomiaru można przeprowadzić przybliżone obliczenia. Konieczną informacją jest wielkość emisji, którą można oszacować na podstawie parametrów źródła. Chcąc uzyskać większą dokładność, trzeba znać zmienne w czasie parametry meteorologiczne, charakterystykę fizyczną i chemiczną substancji, oraz informacje na temat terenu. Wartości stężeń można obliczać w dowolnie wyznaczonych punktach. Matematyczny opis procesów fizycznych zachodzących w atmosferze opiera się na prawach mechaniki płynów i termodynamiki i może być wzbogacony o opis procesów chemicznych.

Obliczenia te są bardzo złożone. Wypracowano kilka różnych modeli. U podstaw każdego z nich leży trochę inny sposób opisu zjawisk. Modele oparte na prawach fizyki nazywane są deterministycznymi. Istnieją też modele statystyczne, w których

nie korzysta się z danych o emisjach. Wykorzystuje się w nich duży zbiór wyników pomiarów, na przykład z jednej stacji pomiarowej i uzupełnia go o informacje o warunkach, w jakich otrzymano każdy wynik, przede wszystkim meteorologicznych, ale również o porze dnia, dniu tygodnia, porze roku. Analiza statystyczna pozwala określić, w jakiej mierze każdy z warunków wpływał na wahania wyników wokół wartości średniej. Pozwala to na prognozowanie stężeń zanieczyszczeń w przyszłości.

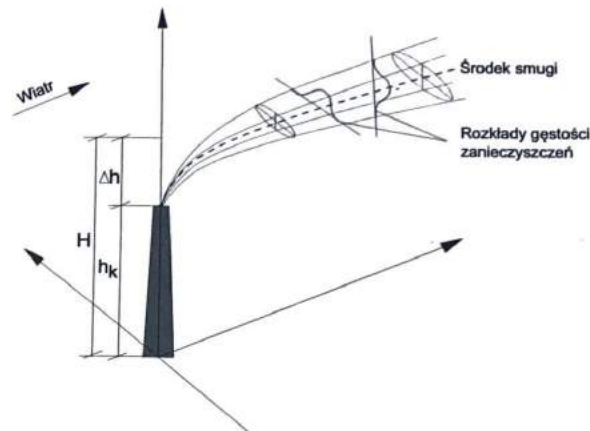
Na podstawie modeli powstają złożone pakiety oprogramowania, za pomocą których dokonuje się obliczeń. Od strony użytkownika modele różnią się zakresem danych wejściowych, które trzeba wprowadzić do programu. Modele podają wyniki obliczeń w geograficznej siatce punktów, którą użytkownik może wybrać w pewnym zakresie wybrać. Obszerną monografię na temat modelowania napisali Markiewicz (2004).

Niestety dokładność informacji otrzymywanych z modelowania wciąż nie jest wystarczająca. Składają się na nią niedokładności danych wejściowych, między innymi wartości emisji oraz uproszczenia modeli, na podstawie których wykonywane są obliczenia. Na przykład w obszernym badaniu zanieczyszczenia powietrza w 50 metropoliach (tak zwanych mega-miastach) porównano wyniki stężeń pyłu ze stacjami pomiarowymi z otrzymanymi z zaawansowanego modelu z udziałem pomiarów satelitarnych. Różnice były najczęściej dwukrotne a w kilku przypadkach 3-4 krotnie (Krzyżanowski i in., 2014b).

Model gaussowski smugi. Najpopularniejszym modelem, dziś uważanym za bardzo prosty, jest tak zwany gaussowski model smugi zanieczyszczeń. Odnosi się on do większości modeli, do przemysłowych, punktowych źródeł emisji. Formalnie model ten stanowi rozwiązanie równania dyfuzji turbulencyjnej. W podstawowych warunkach nie uwzględnia się czasowej i przestrzennej zmienności warunków meteorologicznych ani zmienności emisji. Model ten ogranicza się do obliczenia stężeń zanieczyszczenia w dowolnym punkcie przestrzeni trójwymiarowej, czyli obliczenia wartości $S(x,y,z)$, gdzie S oznacza stężenie, przy założeniu niezmiennych warunków

W modelu gaussowskim zakłada się, że źródło punktowe emituje pojedynczą porcję zanieczyszczenia. Porcja ta przemieszcza się w najczęściej występującym kierunku wiatru, po drodze zwiększając swoją objętość i rozrzedzając, czyli zmniejszając stężenie. Pełny model obejmuje wiele kolejnych próbek emitowanych w krótkich odstępach czasu. Podstawy modelu przedstawiono na rys. 2.17. Podstawowe założenie modelu mówi, że gdyby dokonać pomiaru stężenia w szeregu małych punktów wzdłuż poziomej linii przecinającej środek smugi, oraz wzdłuż pionowej linii przecinającej środek smugi, to oba zmierzone rozkłady stężeń miałyby kształt rozkładu normalnego prawdopodobieństwa, co widać na rys. 2.17. Założenie to jest zgodne z licznymi wynikami badań empirycznych. Ponieważ mierzone

przekroju poprzecznym stężenia wykazują silne wahania losowe, przyjmuje się, że rozkład Gaussa jest uzyskany w wyniku uśredniania w czasie, typowo 1 h.



Rys. 2.17. Podstawowe założenia modelu gaussowskiego smugi zanieczyszczeń. Smuga przemieszcza się zgodnie z kierunkiem wiatru, rozrzedzając się. W każdym przekroju poprzecznym smugi stężenie jest najwyższe w jej geometrycznym środku i wraz z oddalaniem od środka maleje zgodnie z funkcją rozkładu normalnego prawdopodobieństwa

Dodatkowe założenia modelu gaussowskiego są następujące:

- emitowany materiał nie wchodzi w żadne reakcje chemiczne,
- nie zachodzi opadanie materiału na podłoże,
- prędkość wiatru jest niezmienna z wysokością,
- kierunek wiatru jest niezmienny z wysokością.

Założenia te w praktyce nie są spełnione. Drugie z nich wymaga, aby cząstki pyłu nie przekraczały rozmiarów 20 μm , a dwa ostatnie nie są spełnione nigdy.

Wyniesienie smugi. Gazy odtłowe wprowadzane do powietrza z kominów o nieprzesłoniętym wylocie charakteryzuje zjawisko wyniesienia. Wynika ono z działania dwóch mechanizmów. Po pierwsze, gazy te mają energię kinetyczną, proporcjonalną do kwadratu prędkości. Po drugie, mają z reguły temperaturę znacznie wyższą niż powietrze otaczające wylot kominu, co skutkuje znaczną siłą wyporu. Wyniesienie składa się z dwóch faz, w których działają kolejno pierwszy i drugi z wymienionych mechanizmów (Wielgosziński i Zarzycki, 2018). Zjawisko to trwa,

dopóki wymieszanie gazów odlotowych z otaczającym powietrzem nie wyrówna temperatur. Od tego czasu smugę odróżnia od otaczającego powietrza jedynie skład chemiczny. Skutek wyniesienia (patrz rys. 2.17) opisuje proste równanie:

$$H = h_k + \Delta h$$

gdzie:

H – efektywna wysokość kolumny, m,
 h_k – geometryczna wysokość kolumny, m,
 Δh – wyniesienie gazów odlotowych, m.

Wyniesienie rośnie ze wzrostem średnicy kolumny, prędkości spalin i różnicy temperatur spalin i otaczającego powietrza. Wielkość wyniesienia jest duża, w wysokich kolumnach przemysłowych może osiągać 100-200 m.

2.11. Identyfikacja źródeł zanieczyszczeń

Potrąfimy zmierzyć stężenia zanieczyszczeń w punktach pomiaru z dobrą dokładnością. Opis metod i technik pomiaru wykracza poza zakres tej książki, można znaleźć w wielu monografiach (Juda-Rezler i Toczko, 2016; Vallero, 2014; Travnicek i Colls, 2010; Mudakavi, 2016; Godish i in., 2014). Nie mniej ważna jest informacja, jaki jest wkład poszczególnych źródeł zanieczyszczeń do zmierzonych stężeń. Sama wartość zmierzonego stężenia nie daje odpowiedzi na to pytanie.

Z ograniczoną dokładnością do identyfikacji źródeł (*source apportionment*, *source attribution*) można wykorzystać przedstawione powyżej modelowanie. Modelujemy trajektorie i przemiany zanieczyszczeń pochodzących z głównych źródeł, możemy oszacować udział każdego z nich w łącznym zanieczyszczeniu w punkcie pomiaru.

Kosztowniejszym, ale bardziej wiarygodnym sposobem, jest szczegółowa analiza chemiczna pobranych próbek, często połączona z zaawansowaną analizą obliczeniową. Metody te są nazywane modelami receptorowymi. Podejście to może być używane za odwrócenie modelowania propagacji. W modelowaniu propagacji znamy wartości emisji u źródła i śledzimy ich drogę i przemiany na trasie do punktu odbioru (receptora). W modelowaniu receptorowym znamy sumę zanieczyszczeń w punkcie odbioru i na ich podstawie próbujemy określić udział poszczególnych źródeł.

Koncepcyjnie najprostszą metodą identyfikacji jest poszukiwanie w próbce substancji, które mogą być uważane za znaczniki. Najlepszymi znacznikami są pierwiastki lub substancje, które w środowisku występują w ilościach śladowych, natomiast są emitowane z określonych źródeł. Na przykład oleje opałowe zawierają niewielkie ilości wanadu. Obecność wanadu jest więc mocną przesłanką, że jednym ze źródeł zanieczyszczeń w badanej próbce jest spalanie tego oleju. Więcej informacji możemy uzyskać z jednoczesnego występowania dwóch lub więcej charakterystycznych

substancji. Dobrymi znacznikami są substancje mało aktywne chemicznie, które nie podlegają zmianom na drodze między źródłem a punktem pomiaru, a jednocześnie przemieszczają się wraz z ruchami powietrza tak samo, jak zanieczyszczenia będące przedmiotem analizy.

Doskonałym znacznikiem w analizie związków organicznych, jakimi są wszystkie paliwa węglowodorowe, jest węgiel radioaktywny ^{14}C . Zawierają go biopaliwa, czyli na przykład drewno, ale nie zawiera go węgiel kamienny, co w prosty sposób pozwala odróżnić substancje pochodzące ze spalania tych dwóch paliw.

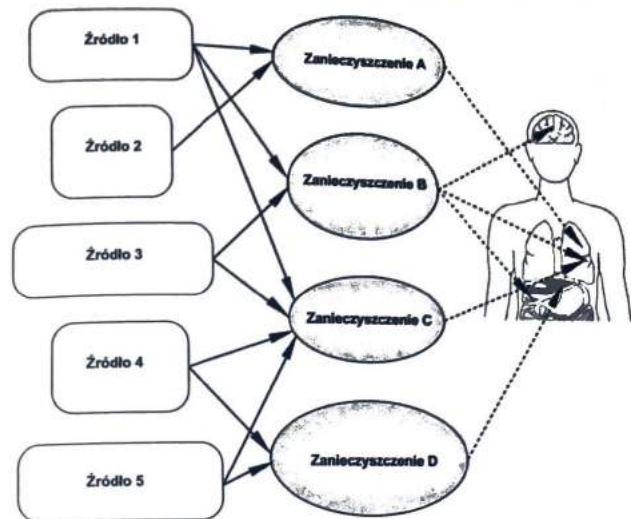
Znacznikami są też gazy etan i propan, są one charakterystyczne dla spalin z pojazdów oraz par paliw płynnych, które ulatniają się ze zbiorników. Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (więcej w rozdz. 3 i 5) są charakterystyczne dla spalania drewna i węgla, toluen dla rozpuszczalników, przydatnymi znacznikami są też jony organiczne.

Bardziej zaawansowaną metodą jest bilans masy chemicznej (Juda-Rezler i Toczko, 2016), w którym porównuje się skład chemiczny próbki powietrza ze składem chemicznym zanieczyszczeń ze znanych źródeł. Jednak uwzględnienie w bilansie masy chemicznej przemian zanieczyszczeń pomiędzy źródłem a odbiornikiem jest trudne i najczęściej zakłada się ich brak. Jeszcze bardziej zaawansowane metody wymagają dużej bazy wyników pomiarowych, na których wykonuje się zaawansowane analizy metodami statystycznymi, jak analiza głównej składowej i inne.

Zanieczyszczenia powietrza to jedno z wielu określeń, które trudno jest zdefiniować jednoznacznie. Jedną z popularniejszych definicji zanieczyszczenia środowiska mówi, że jest to każda substancja stała, ciekła lub gazowa, która znajduje się w tym elemencie środowiska w ilości większej od jej zawartości naturalnej (Jurek-Rezler, 2000). Jest ona precyzyjna, chociaż w przypadku wielu substancji nie jest oczywiste, jaką wartość należy uznać za naturalną i jakie jej przekroczenie powinno być przedmiotem troski. Część definicji odwołuje się do regulacji prawnych, jest wątpliwe, ponieważ są one zmienne i zazwyczaj odbiegają od wartości ustalonych przez specjalistów z dziedziny medycyny i ekologii. Zdaniem autorów zanieczyszczeniem powietrza jest każda substancja, która ma niekorzystny wpływ na ludzi i inne organizmy żywe lub dobra materialne. Termin „smog” stał się potocznie nazwą zanieczyszczeń powietrza i w tym znaczeniu będzie w tej książce używany.

Od czego zacząć prezentację fizykochemicznych podstaw wiedzy o smogu? Możliwe są dwa podejścia, które wynikają z zależności widocznych na rys. 3.1. Pierwsze, w którym najpierw przedstawia się substancje zanieczyszczające (zaciemnienie na rysunku), wskazując ich źródła oraz omawiając ich oddziaływanie na człowieka. W drugim przedstawia się najpierw źródła, podając pochodzące z nich substancje. Wybierzmy drugi sposób, ponieważ pozwala lepiej zrozumieć mechanizmy powstawania smogu. W tym rozdziale skupimy się na opisie zjawisk zachodzących w zanieczyszczeniach. Więcej informacji o samych substancjach w rozdz. 5.

Często dzielimy zanieczyszczenia na różne rodzaje. Najczęściej dzieli się je na naturalne, którym poświęcono rozdz. 3.1, oraz antropogeniczne, czyli powodowane przez człowieka, omówione w rozdz. 3.2 i 3.3. Według innego podziału rozróżnia się zanieczyszczenia pierwotne i wtórne. Pierwotne powstają bezpośrednio w procesie naturalnych lub stworzonych przez człowieka (rozdz. 3.1–3.3), zaś wtórne powstają w atmosferze z zanieczyszczeń pierwotnych (rozdz. 3.1 i 3.4). Zanieczyszczenia pierwotne, zwane są też prekursorami, ponieważ przekształcają się w inne substancje (zanieczyszczenia wtórne). Rozróżniano też smogi typu „Londyn” i „Los Angeles”



Rys. 3.1. Zanieczyszczenia powietrza, ich źródła i oddziaływanie na człowieka

czyli fotochemiczny. Oryginalny smog londyński z dużym udziałem dwutlenku siarki już nie występuje, dziś trafniejszy jest podział na smog zimowy, pochodzący głównie z indywidualnego ogrzewania i smog letni, tworzony w większości przez transport i promieniowanie słoneczne.

Smog a globalne ocieplenie. Ta praca nie obejmuje obszernego tematu globalnego ocieplenia, które jest wielkim zagrożeniem dla współczesnego człowieka i przyszłych pokoleń. Gazy cieplarniane powodujące globalne ocieplenie, to inne związki niż szkodliwe dla zdrowia człowieka zanieczyszczenia powietrza (więcej w rozdz. 5). Jedynym gazem, który należy jednocześnie do obu grup jest ozon. Szkodliwość dla ludzi głównego gazu cieplarnianego, którym jest dwutlenek węgla, rozpoczyna się od stężenia ok. 0,5%, czyli wartości, której gaz ten w zewnętrznym powietrzu nigdy nie osiąga. Jednak ograniczanie spalania paliw kopalnych, zmniejszające smog, jednocześnie zmniejsza emisję CO_2 i powstawanie ozonu w troposferze. Jest jednak możliwe, że podział zanieczyszczeń powietrza na zagrażające zdrowiu i zagrażające klimatowi już wkrótce stanie się nieaktualny. Skutki globalnego ocieplenia, między innymi fale upałów i poszerzanie zakresu geograficznego chorób tropikalnych będą mieć dotkliwy wpływ na nasze zdrowie.

Tabela 3.1. Główne naturalne źródła i składniki emisji zanieczyszczeń powietrza

Źródło emisji	Główne składniki emisji
Naturalne pożary lasów i stepów	pył, węglowodory, dwutlenek siarki, tlenek węgla, tlenki azotu
Rozkład szczątków roślinnych i zwierzęcych	metan, siarkowodór, dwutlenek siarki, tlenki azotu
Wulkany	pył, dwutlenek siarki, siarkowodór, tlenki azotu, tlenek węgla
Erozja gleby, wietrzenie i erozja skał, pyły pustynne i unoszenie ich przez wiatr	pył
Aerozol oceaniczny	sól morską, siarczany, tlenki azotu
Procesy życiowe roślin	lotne związki organiczne, w tym izopren, terpeny, pyłki roślinne
Wylądowania atmosferyczne	tlenki azotu, ozon
Światło słoneczne i naturalne składniki atmosfery	ozon
Przenikanie ze stratosfery	ozon
Rozpad radu zawartego w glebie i skałach	radon
Aerozol biologiczny	wirusy, bakterie, grzyby mikroskopijne, pyłki roślinne, zarodniki, fragmenty organizmów, odchody roztoczy

niewielka część osiada na łąkach. Udział soli morskiej w pyłe jest zauważalny na terenach przybrzeżnych i w Europie jest oceniany na $2-4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ w przypadku pyłu PM_{10} (więcej o klasyfikacji pyłów w rozdz. 5.4.1.) i $0,2-0,8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ w przypadku pyłu $\text{PM}_{2,5}$ (WHO, 2006).

Globalne emisje zanieczyszczeń naturalnych są wielkie. Ich oszacowanie nie jest łatwe, stąd w literaturze można spotkać mocno różniące się dane. W tabeli 3.2 podano porównanie globalnych emisji naturalnych i antropogenicznych.

Te globalne dane mają jednak słaby związek z rzeczywistym zagrożeniem większości ludzkiej populacji. Ogromna ilość naturalnych pyłów pierwotnych to substancja mineralna wywiewana z powierzchni gleb, ale dominujący udział w niej mają pyły pustynne, których zasięg oddziaływania nie obejmuje gęsto zaludnionych obszarów świata. Największy średni opad pyłu pustynnego na świecie obserwuje się w Rijadzie w Arabii Saudyjskiej, $392 \text{ ton}/\text{km}^2/\text{rok}$. Dla porównania warto przytoczyć wyniki obszernych badań przeprowadzonych na całym terenie Zjednoczonego Królestwa (Ayres i in., 2010). Średnioroczne stężenie pyłów drobnych ($\text{PM}_{2,5}$) ze źródeł

3. Jak powstaje smog?

Przedział ufności. W tej książce podanych jest wiele wartości średnich. Jeżeli nie da się zmierzyć wszystkich obiektów, których średnia nas interesuje, to wybiera się spośród nich pewną ilość próbek. Średnia z tych próbek daje nam wtedy informację o średniej z wszystkich obiektów (dokładniej – średniej z pewnej cechy tych obiektów). Jednak nie mamy pewności, o ile nasza średnica z próbek różni się od prawdziwej średnicy. Za pomocą statystyki możemy obliczyć tak zwany margines błędny, czyli możliwą różnicę między naszym oszacowaniem średniej a jej rzeczywistą wielkością. Jeżeli margines błędny oznaczmy jako μ a rzeczywistą średnią jako M , to przedział liczb od $M - \mu$ do $M + \mu$ nazywamy przedziałem ufności. Zazwyczaj μ wyznacza się w taki sposób, aby w 95% przypadków rzeczywista średnia mieściła się w przedziale ufności (nazywa się to poziomem ufności 95%).

Odchylenie standardowe. Jeżeli zbiór wyników danego pomiaru cechuje się małym rozkładem prawdopodobieństwa, to odchyleniem standardowym nazywamy typowe w tym zbiorze odchylenie wyniku od średniej arytmetycznej z wszystkich wyników. Często wyniki pomiarów podaje się w formie: $M \pm s$, gdzie M – średnia arytmetyczna, s – odchylenie standardowe. W zakresie od $M - s$ do $M + s$ mieści się 68% wszystkich wyników. Mała wartość s w stosunku do M oznacza mały rozrzut danych, czyli wysoką wartość informacyjną średniej.

Depozycja. W polskiej literaturze jest stosowany termin depozycja (zaczepnie bezpośrednio z angielskiego *deposition*), w znaczeniu osiadania cząstek zanieczyszczeń na powierzchni podłoża, roślin, obiektów budowlanych, a także w układzie oddechowym. Autor nie widzi potrzeby jego używania i posługuje się rzeczownikami „osiadanie”.

3.1. Źródła naturalne

3.1.1. Podział i charakterystyka źródeł naturalnych

Naturalne procesy zachodzące w środowisku również prowadzą do wytwarzania szkodliwych substancji. Główne naturalne źródła emisji zanieczyszczeń i ich zawartości przedstawia tabela 3.1.

W niektórych przypadkach trudno jest jednoznacznie rozdzielić emisje naturalne i antropogeniczne, ponieważ człowiek może powodować pośrednio dodatkowe emisje naturalne. Przykładami są: nieumyślne powodowanie pożarów lasów; wycięcie lasów, prowadzące do emisji pyłu z gleby; unoszenie przez wiatr osiadłych na powierzchniach cząstek pyłów ze źródeł antropogenicznych. W przypadku aerozolu organicznego emisja naturalna jest jedynym źródłem, konkretnie piana na morskich falach. W skali globalnej jest to największa ze wszystkich emisji, oceniana na 10 mld ton rocznie. W skali lokalnej jest to największa ze wszystkich emisji, oceniana na 10 mld ton rocznie. Jednak jej udział w emisjach jest niewielki, bo w skali globalnej jest to tylko 1 mld ton rocznie. Jednak jej

Tabela 3.2. Oszacowanie rocznych wartości całkowitych emisji głównych zanieczyszczeń powietrza w skali świata, Mt/rok. Gazy na podstawie (Tiwary i Colls, 2010), aerozole na podstawie (Gieré i Querol, 2010; Klimont i in., 2017)

Substancja	Źródła naturalne	Źródła antropogeniczne	Razem
CH ₄	160	375	535
CO	430	1 815	2 245
SO ₂	15	146	161
N ₂ O	26	16	42
NO + NO ₂	24	85	109
NH ₃	15	30	45
H ₂ S	1-2	4	5
Pyły pierwotne	1 900	200	2 100
Pyły wtórne	100	140	240
Sól morską	10 000	-	10 000

naturalnych w obszarze całego państwa wynosiło w 2008 r. 1,42 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ i było bardzo równomierne. Stężenie pyłów tej samej frakcji ze źródeł antropogenicznych silnie wahało się na terenie kraju. Było ono najwyższe w Londynie (bez przedmieść), gdzie wynosiło 12,21 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, zaś najniższe w Szkocji – 4,97 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

Z wielu oszacowań, na przykład (Griffin, 2007; Mudakavi, 2016) wynika, że emisje naturalne wszystkich głównych zanieczyszczeń powietrza przekraczają emisje antropogeniczne. Wielkie wartości emisji naturalnych skrzętnie wykorzystują jako argument osoby kwestionujące konieczność walki ze smogiem. Trzeba jednak zwrócić uwagę na następujące fakty:

- Emisje naturalne są w stanie równowagi z procesami usuwania, a emisje antropogeniczne tę równowagę zakłócają (więcej w rozdz. 3.1.4).
- Poza incydentalnymi pożarami lasów oraz erupcjami wulkanów, emisje naturalne są rozproszone, w przeciwieństwie do emisji antropogenicznych, które są najczęściej silnie skoncentrowane tam, gdzie mieszkają lub przebywają ludzie (patrz dokumentuje omawiany przykład z Wielkiej Brytanii).
- Znaczące ilościowo emisje naturalne nie zawierają substancji szczególnie szkodliwych.

Wprawdzie krzemionka krystaliczna (istotny składnik pyłu pustynnego) ma udowodnione działanie rakotwórcze (kancerogen z grupy 1, więcej w rozdz. 5.4.4.2), ale wśród zbadanych szkodliwych skutków zdrowotnych pyłu pustynnego nie stwierdzono oddziaływań rakotwórczych (Zhang i in., 2016). W Arabii Saudyjskiej, kraju mocno narażonym na pyły pustynne, w latach 1990–2016 łączny odsetek zgonów w wyniku chorób nowotworowych wzrósł z 5 do 12% (2,4 razy), w tym zachorowalność z powodu raka płuca 3,5-krotnie (Althubiti i Nour Eldain, 2018). Jest nader wątpliwe, aby w takiej proporcji wzrosło tam stężenie pyłów pustynnych, jeżeli wzrosło w ogóle.

Źródła naturalne stanowią realne zagrożenie tylko wtedy, jeżeli intensywna naturalna emisja, taka jak pożar lasu, burza piaskowa czy erupcja wulkanu następuje w pobliżu skupisk ludzkich. Gdy nie ma to miejsca, stężenia zanieczyszczeń ze źródeł naturalnych są niskie lub bardzo niskie, co wynika z ich rozproszenia, a w rzadkich przypadkach, gdy ich źródła mają charakter punktowy, są zazwyczaj odległe od skupisk ludzkich.

Ostatnie intensywne pożary lasów wystąpiły w Kanadzie w 2014 r. oraz w Grecji i w Kalifornii w 2018 r., gdzie stężenie pyłu (PM10) sięgało 1500 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, ale w miastach było już niższe (Sacramento – 135 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, San Francisco – 55 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ – w niektórych miastach i miejscowościach w Polsce wyższa jest średnia całoroczna). Znacznie większe stężenia zanotowano w Moskwie, podczas fali pożarów lasów latem 2010 r. – 700 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (Kononov i in., 2011). Nie wiadomo jednak, czy współczesne wielkie pożary lasów można uznać za emisje naturalne, zdaniem wielu specjalistów są one wynikiem globalnego ocieplenia spowodowanego antropogeniczną emisją gazów cieplarnianych.

Najintensywniejsze emisje naturalne występują podczas erupcji wulkanów. Liczbę czynnych wulkanów na Ziemi ocenia się na około 800. Erupcje wulkaniczne przenoszą się na duże odległości w troposferze i na największe odległości w dolnych warstwach stratosfery. Największa odnotowana w historii ludzkości erupcja miała miejsce w 1815 r. Z wulkanu Tambora w Indonezji wydobyło się około 100 km³ materiału wulkanicznego. Pył poprzez stratosferę rozproszył się na całej Ziemi, ograniczając promieniowanie słoneczne, obniżając średnią temperaturę o 3 °C i powodując kryzysowe obniżenie plonów rolnych. Rok 1816 nazywano „rokiem bez lata”.

Warto dodać, że średnią łączną emisję dwutlenku węgla z wszystkich wulkanów na Ziemi szacuje się na 1% łącznej emisji powodowanej przez człowieka. Do połowy XX w. emisję CO₂ z wulkanów szacowano błędnie na około stukrotnie wyższą. Te historyczne szacunki dziś przywołują niektórzy przeciwnicy uznania antropogenicznych powodów globalnego ocieplenia.

3.1.2. Wywiewanie z gleb

Wiatr powoduje wywiewanie wszelkiej drobnej materii stałej z powierzchni gleby i powierzchni utwardzonych i powierzchni elementów roślin. Materia ta może być unoszona na znaczną wysokość i przenoszona na wielkie odległości. Proces ten, zwanym deflacją, jest częścią naturalnych zjawisk, jak burze piaskowe, pustynne i terenów, tworzenie wydm czy lessów. Jest też istotnym naturalnym źródłem zanieczyszczenia powietrza. Z punktu widzenia pojedynczych cząstek procesy te zawierają w sobie trzy etapy: wywiewanie i unoszenie, przenoszenie i ponowne osiadanie.

Głównym źródłem cząstek naturalnie wywiewanych do powietrza jest erozja spowodowana wiatrem. Zjawiska te mają silnie epizodyczny charakter. Najintensywniej zachodzą wtedy, gdy silny wiatr wieje ponad nicosłoniętą glebą, po dłuższym okresie suchej pogody. Typowa prędkość grawitacyjnego opadania cząstki pyłu (w cm/s) w rozdz. 5.4.2.1) o rozmiarze 10 μm wynosi 0,3 cm/s, a cząstki rozmiarze 1 μm – 30 cm/s. Jednak szybkość prądu wznoszącego podczas bardzo silnego wiatru może wynosić kilka m/s, zatem cząstki mogą pozostawać przez długi czas w powietrzu i daleko się przemieszczać. Łączną masę materii wywiewanej w ciągu roku w skali globu ocenia się na ponad miliard ton, z samej Sahary na 100 mln ton. Cząstki większe, o rozmiarach w zakresie od 10 do 200 μm , głównie krzemionka, osiadają blisko źródła. W skład cząstek mniejszych, poniżej 10 μm wchodzi różne substancje mineralne, z których jest zbudowana skorupa ziemska. Procesy wywiewania są intensywne, jak wykazały pomiary, podczas silnego wiatru z 1 cm^2 gleby w ciągu dnia może ubyć warstwa o grubości 1 mm (Tiwary i Colls, 2010).

Wywiewanie pyłów, które wcześniej osiadły na powierzchni jest nazywane resuspensją. Różni się ona od opisanego powyżej procesu erozji i stanowi przykład źródła zanieczyszczenia, w którym trudno rozróżnić emisję naturalną od antropogeniczną, ponieważ ponownie są unoszone zarówno osiadłe cząstki naturalne, jak i antropogeniczne.

Pyły pustynne są najbardziej spektakularnym przykładem tego zjawiska. Wywołują one spore zainteresowanie, na ich znaczącą rolę w pyłe obecny w Polsce powoływał się nawet pewien minister ochrony środowiska. W skali świata wyróżnia się kilka głównych obszarów, z których pochodzą: Afryka Północna i Afryka Południowa, Półwysep Arabski, Azja środkowa, wschodnie i zachodnie Chiny (UNEP, 2010). Według symulacji, 58% światowych emisji pyłu pustynnego pochodzi z Sahary. W Europie docierają te właśnie pyły, są one przenoszone na wysokości od 1 do 10 km ze średnim masy na wysokościach 3–4 km. Epizody pyłowe trwają od jednego do kilku dni, rzadko do 10 dni i występują głównie między późną wiosną a wczesną jesienią. Znacznie częściej są obserwowane w Europie Południowej i Europie Południowo-Wschodniej niż w innych jej częściach (Papayannis i in., 2008). Wynika to nie tylko z odległości od centrum tych epizodów, lecz także z niskiej ilości opadów.

w rejonie Morza Śródziemnego, dzięki czemu pyły utrzymują się tam dłużej w atmosferze. Główne składniki pyłu saharijskiego i ich stężenia podczas przykładowych epizodów przedstawiono w tabeli 3.3. Drobinę pyłu pustynnego mogą też adsorbować na swojej powierzchni zanieczyszczenia wtórne, takie jak: O_3 , SO_4 , NO_3 , NH_4 .

Tabela 3.3. Stężenia głównych składników pyłu pochodzącego z Sahary zmierzone na Wyspach Kanaryjskich podczas dwóch epizodów pyłowych; CO_3^{2-} - anion węglanowy (na podstawie: Viana i in., 2002)

Składnik	CO_3^{2-}	SiO_2	Al_2O_3	Ca	Fe	K	Na	Mg	Cl
Stężenie ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	19-35	60-82	20-27	8-15	5-8	3-4	4-6	3-5	7,6-12

W tabeli 3.4 przedstawiono wyniki badań pyłu pochodzenia saharijskiego w kilkunastu miastach Europy Południowej. Pokazany jest średni przyrost stężenia pyłu w dniach ze stwierdzonym transportem tego materiału z Sahary, względem dni, kiedy pył saharijski nie napływał (Staffoggia i in., 2016). Przyrost ten w przybliżeniu wskazuje stężenie pyłu saharijskiego. Średnio w badanych miastach zarejestrowano 15% dni z mierzalnym stężeniem pyłu pustynnego.

Tabela 3.4. Średni przyrost stężenia pyłu w dniach z transportem pyłu saharijskiego w miastach Europy Południowej ($\mu\text{g}/\text{m}^3$, wartość średnia \pm odchylenie standardowe), kolejność miast według lokalizacji od północy na południe. Objasnienie skrótów PM10 itd. w rozdz. 5.4.1.

Miasto / aglomeracja	PM10	PM2,5	PM10-2,5
Mediolan	10.0 \pm 2.0	6.1 \pm 1.7	2.7 \pm 0.8
Turyń	11.6 \pm 2.4	8.7 \pm 1.7	—
Emilia-Romagna	11.0 \pm 2.7	5.1 \pm 1.3	5.8 \pm 0.6
Bolonia	12.3 \pm 1.4	7.3 \pm 1.2	—
Marsylia	9.4 \pm 0.8	4.6 \pm 1.0	2.7 \pm 0.7
Rzym	8.8 \pm 0.8	2.8 \pm 0.6	5.9 \pm 0.4
Barcelona	13.8 \pm 0.9	9.7 \pm 0.6	4.2 \pm 0.6
Saloniki	10.0 \pm 1.8	6.6 \pm 1.1	3.9 \pm 0.9
Madryt	21.2 \pm 1.0	9.8 \pm 0.7	11.6 \pm 0.8
Palermo	16.7 \pm 0.9	—	—
Ateny	21.7 \pm 1.3	8.4 \pm 0.7	13.2 \pm 1.0

Zgodnie z wiedzą autora podobne badania w Polsce nie były prowadzone. Wskazywało tylko z przeprowadzonych w Polsce za pomocą lidarów pomiarów (Kardas 2010), że średni rozmiar cząstek pyłu pustynnego nad Warszawą w okresie epoki lodowcowej pyłowego znanego z Sahary wynosił ok. $0,5 \mu\text{m}$.

Biorąc pod uwagę wartości stężeń z tabeli 3.4, rozproszenie pyłów w trakcie transportu do Polski, oraz sporadyczność ich występowania, można sformułować wniosek, że pyły pustynne nie są w Polsce istotnym zanieczyszczeniem powietrza.

W skali świata należy zwrócić uwagę, że w rezultacie globalnego ocieplenia i cieniienia lasów prawdopodobnie nastąpi wzrost emisji pyłów pustynnych, z powodu stopniowego pustoszenia wielu terenów. Emisję powyżej średnich wartości globalnego ocieplenia trzeba więc zaliczyć do zanieczyszczeń antropogenicznych.

W literaturze światowej efekt pyłów pustynnych uważa się głównie za problem klimatu, ze względu na ograniczenie dostępu energii słonecznej i wpływ na skraplanie pary wodnej w atmosferze.

3.1.3. Bioaerozole

Stanowią one ważną grupą naturalnych zanieczyszczeń powietrza. Składają się z zawieszonych w powietrzu drobin o rozmiarach od $0,01$ do $100 \mu\text{m}$. W ich skład wchodzi:

- żywe albo martwe mikroorganizmy (wirusy, bakterie, grzyby),
- pojedyncze komórki lub strzępy roślin i tkanek zwierząt,
- zarodniki,
- kawałki odchodów,
- drobniki skóry zwierzęcej,
- mokre lub suche wydzieliny zwierzęce.

Wiele bioaerozoli ma znikome znaczenie dla naszego zdrowia, jednak niektóre mogą być zakaźne, alergiczne, drażniące lub nawet toksyczne. Są one obecne we wszystkich elementach środowiska, z którymi mamy kontakt: na wolnym powietrzu i wewnątrz budynków, w wodzie i glebie oraz w żywności. Składniki bioaerozoli to wydzielają rośliny, owady i zwierzęta, na przykład ze skóry człowieka w ciągu jednej godziny odpadają dziesiątki tysięcy martwych komórek. Bioaerozole mogą przemieszczać się na dalekie odległości tysięcy kilometrów.

Stężenie zarodników grzybów przy powierzchni gruntu ocenia się na ok. $2,5 \cdot 10^4$ sztuk na m^3 na kontynentach w średnich szerokościach geograficznych i ok. $1 \cdot 10^5$ w lasach tropikalnych. Stężenia bakterii szacuje się podobnie na ok. $2,5 \cdot 10^4$ na większość obszarów kontynentalnych i $5 \cdot 10^4$ / m^3 na łąkach środkowej Azji i Ameryki Północnej. Wyniki te pochodzą z symulacji, ale wykazują zgodność z nielicznymi wynikami pomiarów (Spracklen i Heald, 2014).

Wysokie szkodliwe bioaerozole ze źródeł naturalnych to rakotwórcze aflatoksyny wytwarzane przez pleśń. Znajdują się w orzechach ziemnych, zbożu, migdałach, głównie w strefie tropikalnej i są unoszone przez powietrze. Na kontakt z nimi mogą być narażone osoby pracujące w rolnictwie w ciepłym klimacie (Vallero, 2014).

Innym naturalnym zanieczyszczeniem o wysokiej szkodliwości są cząstki występującego naturalnie azbestu. Jednak zmierzone stężenia azbestu w powietrzu są o jeden lub dwa rzędy wielkości wyższe w miastach niż na obszarach wiejskich (Vallero, 2014), co wskazuje na jego dominujące antropogeniczne pochodzenie. Kolejnym jest gaz radon, który jest gazem szlachetnym, więc nie powoduje reakcji biochemicznych w naszym organizmie, ale jest promieniotwórczy. Może przenikać przez mury. Jest ciężki, więc w budynkach gromadzi się na niskich poziomach.

3.1.4. Stan równowagi

Powyższy przegląd emisji naturalnych nie powinien pozostawić wrażenia, że stan powietrza się pogarsza, ponieważ bez względu na to, co robi człowiek, sama natura nieustannie pompuje do powietrza liczne niekorzystne dla nas substancje. Tak rzeczywiście jest, ale w środowisku naturalnym panuje równowaga. Wszystkim procesom emisji substancji do powietrza towarzyszą procesy ich usuwania, w wyniku suchego lub mokrego (czyli wraz z deszczem i śniegiem) opadania, albo w wyniku przekształceń chemicznych w atmosferze. Równowaga ta prowadzi do zachowania stałego składu atmosfery. W wyniku różnych czynników skład ten się bardzo powoli zmieniał, ale zmiany te następowały w skali czasowej epok geologicznych.

Część zanieczyszczeń wprowadzanych do powietrza przez człowieka jest również usuwana w wyniku procesów naturalnych, z punktu widzenia ekonomii środowiska nazywa się to usługami środowiska. Jeżeli zanieczyszczeń tych nie jest zbyt dużo, to środowisko jest w stanie zachować stan równowagi. Jednak skala zanieczyszczenia środowiska przez człowieka jest tak wielka, że w przypadku wielu substancji emisje przekraczają możliwości ich naturalnego usuwania i powstaje nierównowaga. W skali globalnej najbardziej jaskrawymi przykładami są emisje dwutlenku węgla i metanu, które od rewolucji przemysłowej spowodowały już wzrost stężeń tych gazów w atmosferze ziemskiej odpowiednio o 50 i 250%, powodując bardzo groźne zjawisko globalnego ocieplenia.

O ile w skali globalnej skutki nierównowagi w składzie powietrza ograniczają się głównie do globalnego ocieplenia, to są one bardzo dotkliwe w rejonie skupisk ludzkich; w skali świata głównie w dużych, w Polsce nawet w niewielkich, z uwagi na naszą specyfikę emisji.

Historie sukcesu. Trzeba z całą mocą podkreślić, że zrozumienie problemu i odpowiedzialna wola polityczna mogą zdziałać bardzo dużo. Ludzkości udało się już powstrzymać dwa wielkie niebezpieczeństwa – niszczenie warstwy ozonowej oraz skażenie łośmiem z benzyny łośmowej.

3.2. Spalanie paliw

Cały rozwój cywilizacji oparty był na czerpaniu energii ze spalania. Przez długi czas spalano biomasę, a gdy zapotrzebowanie na nią przekroczyło podaż, zaczęto spalać paliwa kopalne. Do dziś jest to na całym świecie zdecydowanie największe antropogeniczne źródło zanieczyszczenia powietrza.

3.2.1. Węgiel i węglowodory

Węgiel jest pierwiastkiem wyjątkowym. Nie bez powodu jego udział w związkach chemicznych leży u podłoża podziału chemii na dwa wielkie działy – chemię organiczną i nieorganiczną. Procesy biologiczne, w których energia jest gromadzona i zużywana przez organizmy żywe, przede wszystkim fotosynteza i oddychanie, odbywają się pośrednictwem węgla.

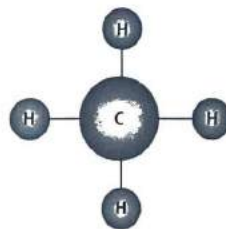
Węgiel jako pierwiastek ma szczególne właściwości, rzadko spotykane w innych pierwiastkach, mianowicie łatwość łączenia się z innymi atomami węgla. Każdy atom węgla, dzięki czterem elektronom walencyjnym może łączyć się z czterema innymi atomami wiązaniami kowalencyjnymi, czyli takimi, w których para elektronowa jest współdzielona przez oba atomy tworzące wiązanie. Atom węgla może tworzyć wiązania pojedyncze, podwójne lub potrójne także z atomami innych pierwiastków, dzięki czemu możliwe jest powstawanie praktycznie nieograniczonej liczby rozmaitych związków – zwanych związkami organicznymi. Jeżeli związek zawiera jeden atom węgla, to wiązania między nimi są jednakowo długie i powstała struktura cechuje się symetrią i może odznaczać się wyjątkowo wysoką wytrzymałością mechaniczną. Przykładem takiej struktury przestrzennej jest diament (wiązania pojedyncze), a płaskiej – grafit, a także sztucznie wytwarzany grafen.

Łańcuchy tworzone przez węgiel mogą zawierać pierścienie (małe zamknięte łańcuchy) i rozgałęzienia i mogą łączyć nawet dziesiątki tysięcy atomów. W układach biologicznych znajdujemy związki węgla z innymi pierwiastkami – przede wszystkim z wodorem, tlenem, azotem i siarką). Najbardziej rozpowszechnioną w naturze reakcją w wyniku której powstają związki węgla, wodoru i tlenu, na przykład glukozę, jest fotosynteza zachodząca w roślinach. Węgiel jest podstawowym elementem wszystkich cząsteczek tworzących strukturę żywych komórek – białek, węglowodanów, lipidów i kwasów nukleinowych. Paliwa kopalne są efektem przemian szczytów roślinnych, występują więc w nich te same pierwiastki, które były budulcem roślin.

Wszelkie procesy zachodzące w żywych organizmach przebiegają z udziałem związków węgla, które poza rolą strukturalną są dla komórek źródłem energii uwalnianą w procesach metabolicznych oraz pełnią funkcje regulacyjne. Jednak nie wszystkie związki węgla są nam przyjazne. Związkami węgla są także liczne toksyczne zwa-

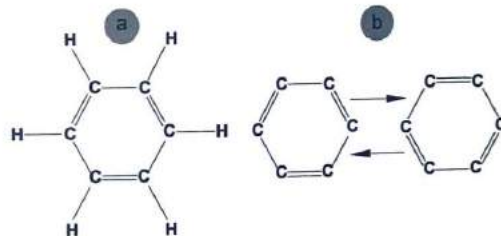
ki organiczne, obficie występujące w zanieczyszczonym powietrzu, które mogą zaburzać funkcje komórek, na przykład reagując z białkami lub z materiałem genetycznym (DNA), zwiększając ryzyko nowotworów i wielu innych schorzeń.

Węgiel wraz z wodorem tworzy ogromną liczbę związków – węglowodorów, które mogą mieć prostą albo złożoną strukturę. Najprostszym węglowodorem jest metan (CH_4), w którym atom węgla tworzy wiązania kowalencyjne z czterema atomami wodoru co przedstawiono na rys. 3.2. Wraz ze wzrostem liczby atomów węgla w cząsteczce węglowodoru szybko rośnie liczba możliwych związków, ponieważ przy danej liczbie atomów węgla (począwszy od czterech) i danej liczbie atomów wodoru cząsteczki mogą mieć różne struktury, a w ślad za tym różne właściwości.



Rys. 3.2. Struktura cząsteczki metanu

Ważnym związkiem jest benzen (C_6H_6), w którym atomy węgla tworzą charakterystyczny sześciokątny pierścień, jak na rys. 3.3 a). Przedstawienie wiązań na tym rysunku jest tradycyjnym uproszczeniem, ponieważ w rzeczywistości elektrony w cząsteczce benzenu są zdelokalizowane, a wiązania można nazwać częściowo podwójnymi. Cechę tę przedstawia rys. 3.3 b), ilustrujący tak zwane graniczne struktury rezonansowe. Benzen jest najprostszym z węglowodorów aromatycznych, posiadających zdelokalizowane elektrony i płaską strukturę przestrzenną.



Rys. 3.3. Struktura cząsteczki benzenu

Nazwa grupy węglowodorów aromatycznych pochodzi od charakterystycznego słodkawego i raczej przyjemnego zapachu. Mogą one być zbudowane z wielu połączonych pierścieni sześciokątnych. Wiele węglowodorów aromatycznych to zwiastujące toksyczne lub rakotwórcze.

3.2.2. Gaz ziemny

Surowy gaz ziemny średnio w około 90% składa się z metanu. Ten najprostszy węglowódor ma szczególnie wysoką wartość ciepła spalania na jednostkę masy – 50 do 55 MJ/kg, wyższy ma tylko butylobenzen ($C_{10}H_{14}$) – 105 MJ/kg. Pozostałe składniki gazu ziemnego są azot, etan (C_2H_6), propan (C_3H_8), butan (C_4H_{10}), pentan (C_5H_{12}) – dwa ostatnie węglowodory mogą mieć różne struktury i w związku z tym nieco inne nazwy. Gaz ziemny zawiera także: parę wodną, hel, siarkę, siarkowodór oraz CO_2 . Gaz z niektórych złóż może być znacznie uboższy w metan, który mogą uzupełniać pozostałe węglowodory a czasem inne gazy, np. H_2S , N_2 , albo CO (Kordylewski, 2008). Gaz ziemny dostarczany do sieci gazowej to tak zwany gaz wysokometanowy, który oddziela się od innych frakcji węglowodorów i uwalnia zanieczyszczeń, przede wszystkim cząstek stałych, pary wodnej i związków siarki. Typowy skład gazu wysokometanowego to:

- metan – 97,8%,
- etan, propan, butan – 1%,
- azot (N_2) – 1%,
- dwutlenek węgla i reszta składników – 0,2%.

W przemyśle jako paliwa są wykorzystywane też tak zwane gazy techniczne, z których będące produktami ubocznymi spalania węgla, o wartości opałowej niższej niż ma gaz ziemny. Są to na przykład: gaz wielkopieczowy, gdzie nośnikiem energii jest tlenek węgla, zawierający dużo niepalnego azotu; gaz koksowniczy zawierający metan i tlenek węgla; oraz gaz kopalniany, powstały przez odsysanie metanu ze złóż węgla, złożony z metanu i powietrza.

Biogazy. Jeszcze inne paliwa gazowe złożone z węglowodorów to biogazy, otrzymywane w wyniku fermentacji organicznych odpadów z produkcji rolniczej, fermentacji zachodzącej na składowiskach odpadów albo zachodzącej w wydzielonych kompostownikach fermentacyjnych w oczyszczalniach ścieków. Zawierają one 50–75% metanu, 25–37% CO_2 i mają one niższą wartość opałową niż gaz ziemny (Błaszczak-Piasteczka i Żukowski, 2007). Jest to paliwo uważane za w pełni ekologiczne, ponieważ jego spalanie prowadzi do zamiany emisji metanu do atmosfery, która następuje samoczynnie, na emisję CO_2 , który ma 25-krotnie niższy potencjał powodowania efektu cieplarnianego niż metan. Jest przy tym odnawialne i ekonomiczne – kosztuje ograniczonych nakładów zużywamy odpady. Jednak spalanie biogazów powoduje emisje zanieczyszczeń. Akceptowalne są emisje z biogazów rolniczych, są to głównie

nie dwutlenek siarki i tlenki azotu. Emisję tych ostatnich z silników spalinowych zasilanych biogazem ocenia się jako trzykrotnie wyższą niż z gazu LPG. Emisje lotnych związków organicznych (LZO, ang. VOC) są zbliżone do emisji ze spalania gazu ziemnego (Paolini i in, 2018). Jednak spalanie biogazów ze spalarni odpadów i oczyszczalni ścieków jest obciążone wysokim ryzykiem emisji najbardziej toksycznych związków chloru, z uwagi na obecność tego pierwiastka w obu tych grupach odpadów.

3.2.3. Paliwa płynne

Ropa naftowa ma skład zmienny, zależny od miejsca wydobycia i pokładu. Składa się z węglowodorów zawierających łańcuchy o średniej długości, im cięższy gatunek ropy, tym dłuższych. Udziały głównych pierwiastków w składzie ropy naftowej podano w tabeli 3.6. Paliwo to zawiera tysiące różnych węglowodorów, które dzieli się na następujące grupy: węglowodory nasycone – parafinowe, izoparafinowe, nafenowe (cykloalkany); węglowodory aromatyczne; żywice – zawierające w rdzeniu węglowodorowymi atomy siarki, tlenu, azotu lub innych pierwiastków; asfaltyny – wielkocząsteczkowe związki powstałe na skutek polimeryzacji i polikondensacji żywic. Zawiera też inne związki organiczne z udziałem siarki, azotu i tlenu, oraz związki nieorganiczne, w tym liczne pierwiastki śladowe.

Surową ropę naftową poddaje się destylacji, aby uzyskać paliwa i materiały o różnych, odpowiednich dla danych zastosowań własnościach. W procesie destylacji wykorzystuje się własność zróżnicowanej temperatury wrzenia poszczególnych frakcji ropy naftowej. Najniższe temperatury wrzenia mają najlżejsze frakcje, zbudowane z najkrótszych łańcuchów, najwyższe temperatury mają frakcje najcięższe. Z najlżejszych frakcji otrzymuje się gaz płynny LPG (propan i butan). Z cięższych frakcji można też pozyskiwać lżejsze, wykorzystując procesy krakingu, polegające na rozbijaniu długich łańcuchów cząsteczek węglowodorów, dzięki czemu powstają z nich węglowodory o krótszych łańcuchach węglowych i niższych temperaturach wrzenia. Po destylacji frakcje benzynowe stanowią od 15% do 25% wszystkich wytworzonych produktów, zależnie od jakości ropy. Dzięki krakingowi udział benzyn rośnie do 40–50%.

Podstawowe paliwa ciekłe otrzymywane z ropy naftowej, od lżejszych do cięższych frakcji, to:

- benzyna (lotnicza, samochodowa),
- nafta,
- olej napędowy,
- olej opałowy lekki,
- olej opałowy ciężki.

Paliwa płynne otrzymywać można też z węglowodorów z dołączoną hydroksylową grupą funkcyjną – OH*. Metanol (CH₃OH) jest otrzymywany syntetycznie z tlenku węgla i wodoru. Etanol (C₂H₅OH) w praktyce otrzymuje się z fermentacji biomasy (bioetanol). Alkohole mają wprawdzie znacznie mniejszą wartość opałową niż benzyna, ale przy ich spalaniu wytwarza się mniej węglowodorów i tlenków niż benzyna, jak pokazano w tabeli 3.5. Lepszym ekologicznie z tych dwóch paliw jest etanol, ponieważ charakteryzuje się mniejszą niż metanol emisją aldehydów, w tym toksycznego formaldehydu. Również paliwa ciekłe na bazie olejów roślinnych, typowo rzepuszek cechuje niższa emisja pyłów i tlenków siarki niż z oleju napędowego.

Tabela 3.5. Emisje podstawowych zanieczyszczeń z silnika zasilanego benzyną i mieszkanką 85% metanol + 15% benzyna (Baczewski i Kałdoński, 2005)

Paliwo	Zawartość toksycznych składników w spalinach, g/kWh		
	CO	HC (węglowodory)	NO + NO ₂
Benzyna	50,24	4,97	11,48
Mieszanina	41,36	1,52	4,97

3.2.4. Stałe paliwa kopalne

Rozróżnia się cztery substancje będące stałymi paliwami kopalnymi. Są one zbudowane z kolejnymi etapami przemian tej samej materii organicznej zachodzącymi w warunkach geologicznych: torf, o zawartości węgla pierwiastkowego poniżej 60%, węgiel brunatny, węgiel kamienny oraz wysokiej jakości antracyt, którego polskie zasoby są już wyczerpane, a łączne zasoby światowe ocenia się na 1% całości zasobów węgla. Węgłe składają się z różnorodnych pod względem fizycznym i chemicznym składników.

Budowa fizyczna węgla jest niejednorodna i złożona. Istnieją różne modele budowy (Czapliński, 1994; Jasieńko, 1995). Wszystkie zakładają istnienie mikroporów o specyficznych właściwościach, które są porównywane do zbudowanych z fizyki lameli bądź miceli. Ich rozmiary są rzędu nanometra. Mają one płaskie ścianki i warstwowe ułożenie, przy czym im bardziej materiał jest uwęglony (najbardziej uwęglony jest antracyt, najmniej węgiel brunatny), tym wyższa jest regularność struktury tworzonej przez te jednostki. Duży rozrzut średnic warstw i niejednorodność podstawowych jednostek powodują, że węgiel jest materiałem o znacznej porowatości. Występują mikropory o rozmiarach poniżej 2 nm, mezopory o rozmiarach od 2 do 50 nm i makropory, powyżej 50 nm. Łączna powierzchnia porów nosi nazwę powierzchni wewnętrznej, przy czym ponad 90% tej powierzchni należy do makroporów (Jarosiński, 1996).

Pod względem chemicznym składniki węgla można podzielić na substancję organiczną, mineralną i wodę. Składniki organiczne, zwane też macerałami, są zbudowane głównie z węgla, wodoru i tlenu, w mniejszym udziale z siarki i azotu. Zawartość tych pierwiastków podano w tabeli 3.6. Występują tam też chlor, fosfor i fluor oraz inne pierwiastki w śladowych ilościach. Budowa substancji organicznej jest wysoce złożona i jest ona nadal przedmiotem badań. Struktura chemiczna węgla kopalnych to przestrzenne rozmieszczenie atomów wraz z rodzajami łączących je wiązań. Struktura ta wykazuje podobieństwa do polimeru, czyli substancji o bardzo dużej masie cząsteczkowej, która składa się z wielokrotnie powtórzonych jednostek zwanych merami. Te powtarzalne jednostki to w przypadku węgla sześciokątne pierścienie, uformowane tak jak cząsteczka benzenu. Cząsteczki zawarte w węglu kopalnym mają złożoną i nieregularną budowę przestrzenną. Jest to budowa łańcuchowa wraz z licznymi rozgałęzieniami, zawierająca atomy wymienionych powyżej pierwiastków. Proponowane są różne modele struktury węgla. W jednym z modeli zakłada się, że w tak zwanym węglu bitumicznym, przeważającym obecnie jako źródło energii, dystrybucja pierwiastków w strukturze jest określona wzorem sumarycznym: C₆₆H₃₆O₂N₁₁S₆ (Czapliński, 1994). Nie znaczy to, że właśnie taka cząsteczka rzeczywiście występuje, ale taka jednostka odpowiada wielu doświadczalnie wyznaczonym parametrom fizycznym i chemicznym węgla bitumicznego.

Tabela 3.6. Główne pierwiastki tworzące ropę naftową, węgiel kamienny i węgiel brunatny (%), wartości graniczne na podstawie licznych źródeł

	Węgiel	Wodór	Tlen	Azot	Siarka	Popiół
Ropa naftowa	82–87	10–14	0,05–4	0,01–2	0,01–8	0,03–0,2
Węgiel kamienny	75–92	2–6	1,5–17	0,5–2,8	0,1–11	2–45
Węgiel brunatny	58–78	4,8–7	12–30	0,5–2,5	0,3–6	1–50

Substancja mineralna w węglu jest niejednorodną mieszaniną związków chemicznych, mocno zmienną zależnie od miejsca wydobycia a nawet pokładu. Pochodzi ona zarówno z pierwotnego materiału roślinnego, jak i z materiału skalnego i piasku. W skład substancji mineralnej, w różnych proporcjach zależnych od lokalnych warunków geologicznych wchodzi między innymi: węglany, krzemiany i glinokrzemiany, tlenki, siarczki, siarczany i chlorki, łącznie znaleziono w węglu 125 minerałów (Kordylewski, 2008). W ich budowie mają głównie udział krzem, glin, wapń i sód. Minerale w węglu mają formę ziaren, płatków i grudek, występujących w niejednorodnych skupieniach, często w rozdrobieniu czy w warstwach. Substancja mineralna w węglu jest niekorzystna, ponieważ zmniejsza jego wartość opałową, utrudnia spalanie i powoduje emisję pyłu.

Z części mineralnej po całkowitym spaleniu paliwa powstaje popiół i jego część tuje się jako składnik węgla i jeden z jego głównych parametrów (patrz tabela 3.7).

Zarówno w części organicznej, jak i mineralnej występują szkodliwe dla ludzi metale ciężkie. Ich łączna masa w węglu jest niewielka, ale z powodu kilku do kilkadziesiąt g/Mg. Większa część metali ciężkich zawarta jest w częściach mineralnych, dzięki czemu ich znacząca część może być usunięta w procesach tak zwanego wzbogacania węgla (od 40 do 60% w rozdz. 4.5.2). W przypadku węgla kamiennego miedź, cynk, kadm i ołów występują w ponad 91% z substancją mineralną, nikiel i kobalt są związane w części organicznej (Dubiniński, Turek i in., 2005), a rtęć jest zawarta w tej części w 65-70% (Dubiniński, Turek i in., 2007). Zawartość metali ciężkich cechuje wielki rozrzut możliwych wartości. Występowanie pierwiastków toksycznych i śladowych w polskim węglu kamiennym, których średnia zawartość wynosi co najmniej 1 g/Mg przedstawia tabela 3.7. W tabeli ujęto też rtęć, z uwagi na jej bardzo wysoką toksyczność. Zawartość w węglu brunatnym jest wyższa, wynosi ok. 45 g/Mg. Analizując dane w tabeli, można widać, że średnia arytmetyczna nie leży w połowie podanych w kolumnie „Średnia arytmetyczna” przedziałów. Jest tak dlatego, że rozkład zawartości pierwiastków jest skośny, najczęściej występują wartości bliższe dolnej granicy zakresów, bliższej występują incydentalnie.

Tabela 3.7. Zawartość pierwiastków toksycznych i śladowych w polskim węglu kamiennym (g/Mg) (na podstawie: Ney i in., 1996)

Pierwiastek	Zakres wartości	Średnia arytmetyczna	Pierwiastek	Zakres wartości	Najczęściej	Średnia arytmetyczna
Chlor	60-18870	830-5500	Miedź	8-150	25	
Fosfor	0-5000	412	Kobalt	0-144		21,6
Bar	10-4235	267	Bor	10-50	10	
Stront	1-1543	156	Lit	5-50	10	
Fluor	0-590	124	Arsen	0-172		5,3
Cynk	2-3578	73	Beryl	0-151		5,0
Wanad	2-209	43	Tor	0-29		3,6
Nikiel	0-134	36	German	0-239		3,1
Ołów	2-372	33	Uran	0-26		1
Chrom	0-129	25,4	Rtęć	0,01-1,78	0,1-0,2	

Znaczącą część masy węgla stanowi woda. Jej zawartość utrudnia zapłon, zmniejsza wartość opałową i zwiększa koszty transportu. Dlatego wilgotność jest jednym z podstawowych parametrów węgla.

Jakość węgla jako paliwa podaje się w postaci czterech podstawowych parametrów użytkowych: wartość opałową, zawartość wilgoci, zawartość siarki i zawartość popiołu (więcej w rozdz. 4.5.1). Porównanie zakresów wartości tych parametrów dla obu rodzajów węgla oraz biomasy przedstawia tabela 3.8. Dodano tam również nie podawaną jako parametr handlowy zawartość chloru, który ma drugorzędne znaczenie ze względu na przydatność do spalania, ale pierwszorzędne znaczenie dla emisji zanieczyszczeń.

Tabela 3.8. Parametry węgla kamiennego i brunatnego oraz biomasy (na podstawie: Jagustyn i in., 2011)

Parametr (zawartości popiołu, S i Cl w stanie suchym)	Węgiel kamienny	Węgiel brunatny	Biomasa drzewna	Biomasa „agro”
Wartość opałowa, MJ/kg	21,1-27,7	7,8-18,4	4,4-18,4	1,1-24,5
Zawartość wilgoci całkowitej w stanie roboczym, %	3,2-19,1	10,9-54,6	4,9-68,5	6,1-82,2
Zawartość popiołu, %	3,5-27,9	7,8-20,3	0,3-6,9	0,5-44,4
Zawartość siarki, %	0,32-1,17	0,69-1,10	< 0,02-0,08	0,03-0,67
Zawartość chloru, %	0,020-0,159	< 0,005-0,029	< 0,005-0,057	< 0,005-1,168

W Polsce wydobywano więcej węgla kamiennego niż brunatnego, ale w ostatnich latach proporcja ta się wyrównuje, obecnie węgla brunatnego wydobywa się już prawie taką samą ilość jak węgla kamiennego. Niedobór tego ostatniego jest uzupełniany rosnącym importem, głównie z Rosji. Węgiel brunatny jest zużywany prawie wyłącznie w energetyce.

Istnieje ukierunkowana technologicznie klasyfikacja gatunków węgla kamiennego, w której najważniejszy jest podział na węgle energetyczne i węgle koksowe. Podział ten był zaprojektowany dla wyznaczenia własności koksowniczych, ale jest on skorelowany z jakością węgla, związaną z emisją zanieczyszczeń powietrza. Węgale koksowe są wyższej jakości, ale nie nadają się do spalania w kotłach domowych.

3.2.5. Biomasa

Biomasa, najstarsze paliwo ludzkości, to przede wszystkim drewno albo powstały z niego w wyniku pirolizy (więcej w rozdz. 3.2.8) węgiel drzewny. Bardziej nowoczesne i ekonomiczne rodzaje biomasy to: trociny, wióry, zrębki, kora, słoma ze zbiorów zbóż i rzepaku, pozostałość po produkcji cukru z trzciny cukrowej (tzw. bagassa), ale też na przykład czarny ług – produkt uboczny z produkcji papierniczej. Są też plantacje roślin energetycznych, jak wierzba krzewiasta, miskant olbrzymi czy słonecznik bulwiasty, które mają niskie wymagania glebowe i klimatyczne i uprawiane są tylko z przeznaczeniem na opał. Przez prasowanie pod wysokim ciśnieniem bez materiałów sklejających trocin, wiórów, czy zrębek otrzymuje się tak zwane pelety, w postaci kilkunastocentymetrowych kółków. Zaletą ekonomiczną peletów jest wysoka gęstość i wartość energetyczna, co obniża koszty transportu. Innym rodzajem przetworzonych odpadów drzewnych są brykiety. Biomasa jest też osad organiczny z oczyszczalni ścieków. Z biomasy, w szczególności z roślin uprawnych, takich jak: rzepak, kukurydza, trzcina cukrowa czy buraki cukrowe, są także produkowane paliwa płynne i gazowe. Charakterystyka ich spalania jest wtedy bliższa charakterystyce spalania kopalnych paliw płynnych i gazowych. Przedmiotem tego podrozdziału jest więc tylko stała biomasa.

Stosowanie biomasy jako paliwa jest zalecane i wspierane przez politykę energetyczną Unii Europejskiej. Biomasa jest uważana za odnawialne źródło energii (OZE), i jej stosowanie w Polsce jest również silnie promowane, ponieważ w ten sposób spełniamy wymagania unijne dotyczące minimalnego udziału energii ze źródeł odnawialnych. W 2017 r. udział energii z OZE w Polsce wyniósł 13%, jednak większość tej energii pochodziła właśnie ze współspalania biomasy. Z biomasy stałej pochodziło 68% energii odnawialnej, z biopaliw ciekłych 10%, z energii wiatrowej 14%, z hydroelektrowni 8% (GUS, 2018). Dokładnie taki sam udział biomasy w łącznej puli paliw odnawialnych jest w skali świata, trzeba jednak wziąć pod uwagę, że w krajach rozwiniętych jest on z reguły niższy. Udział energii z OZE w Polsce ostatnio się obniża i prawdopodobnie nie osiągniemy ustalonego przez UE celu na 2020 r. wynoszącego 15%. W tabeli 3.15 podano wykaz źródeł energii w 2018 r. na podstawie danych Agencji Rynku Energii, istotnie różniący się od powyższego w proporcjach źródeł odnawialnych.

Powszechnie podkreśla się dwie zalety biomasy jako źródła energii.

- Jest to energia odnawialna, ponieważ istnieje ciągła podaż odpadów z przemysłu drzewnego i produkcji rolniczej, można też uprawiać odpowiednie rośliny, czyli odnawiać zasoby tej energii.
- Emisja dwutlenku węgla ze spalania biomasy jest zerowa, ponieważ cały wyemitowany CO_2 był w fazie wzrostu rośliny pobrany z powietrza w procesie fotosyntezy, jako źródło niezbędne dla budowania tkanek roślinnych węgla.

Powyższa kalkulacja nie ujmuje emisji CO_2 podczas zbioru roślin, ich zagęszczania, transportu i przetwarzania lub przygotowywania do spalania, typowo suszenia. Jeżeli biomasa są odpady, wtedy nie dochodzą emisje związane ze zbiorem. W przypadku uprawy roślin może dochodzić jeszcze dodatkowe obciążenie środowiska w wyniku oprysków lub sztucznego nawożenia.

Poparcie dla biopaliw jest wynikiem sposobu myślenia dominującego pod koniec XX w., kiedy to narastała świadomość wielkiego zagrożenia, jakim jest globalne ocieplenie. Zwiększeniem tego procesu było podpisanie protokołu z Kyoto w 1997 r. Zapobieganie globalnemu ociepleniu było priorytetem, spychając na drugi plan również powszechną już wtedy świadomość bezpośrednich skutków zdrowotnych innych niż gazy cieplarniane zanieczyszczeń powietrza.

Drewno składa się w większości z polimerów cukrów. Około 51% masy to celuloza, czyli nie rozgałęzione polimery glukozy, które są podstawowym budulcem ścian komórkowych, a około 23% to hemicelulozy, niejednorodna grupa polimerów cukrów prostych tworzących łańcuchy rozgałęzione. Pod względem budowy chemicznej i strukturalnej hemicelulozy są zbliżone do celulozy. Trzecim z głównych składników drewna jest lignina, która stanowi około 22% masy drewna. Tworzą ją polimery aromatyczne. Pozostałe 4% masy drewna to inne związki organiczne – woski, tłuszcze, taniny i żywice, a także śladowe ilości związków nieorganicznych.

Porównanie podstawowych parametrów węgla kamiennego i brunatnego oraz biomasy przedstawia tabela 3.8. Biomasa „agro”, zgodnie z interpretacją Urzędu Regulacji Energetyki pochodzi z upraw energetycznych lub stanowi odpad lub pozostałość z produkcji rolnej, potocznie jest nazywana „niedrzewną” albo „nieleśną”.

W tabeli 3.8 widoczna jest duża zmienność parametrów biomasy, może ona zachodzić nawet dla różnych dostaw biomasy tego samego typu. Jest to podstawową wadą biomasy „agro”, ponieważ nie jest możliwe budowanie wielu typów palenisk, dostosowanych do cech różnych paliw. Dużą trudność technologiczną sprawia zawartość chloru, ponieważ powoduje on korodowanie instalacji technologicznych. Dlatego też podstawowym sposobem wykorzystania biomasy „agro” jest współspalanie wraz z węglem. Do węgla dodaje się do 10% biomasy. Nawet ta ilość powoduje jednak wiele problemów technologicznych, między innymi:

- wzrost masy części palnych w odpadach,
- trudność wymieszania biomasy z węglem, skutkująca niestabilnym procesem spalania,
- negatywny wpływ biomasy na proces odsiarczania,
- przyleganie drobin biomasy do elektrod w elektrofiltrach,

co przyczynia się do wzrostu emisji zanieczyszczeń. Emisje te zwiększają również dalekie od optymalnych warunki spalania biomasy. Znaczną poprawę właściwości użytkowych biomasy pochodzącej z upraw energetycznych można osiągnąć poprzez

wyprodukowanie z niej peletu, co poprawia jej jednorodność i obniża zawartość wilgoci.

W porównaniu z węglem kamiennym, biomasa ma niższą wartość opałową i wyższą wilgotność w stanie surowym (niewysuszonym). Wielokrotnie niższa niż w przypadku węgla jest zawartość siarki i popiołu. Biomasa „agro” może zawierać więcej chloru, co jest bardzo niekorzystne, bo przy spalaniu skutkuje wydzieleniem się najbardziej toksycznych ze wszystkich produktów spalania – dioksyn (więcej w rozdz. 5.4.4.4).

Warto podkreślić syntetycznie cechy biomasy: **jest to paliwo odnawialne**, ale wbrew powszechnemu pogładowi, **nie jest to paliwo ekologiczne**. Z wyjątkiem dobrej jakości peletu emisje zanieczyszczeń powietrza ze spalania biomasy są nawet większe niż ze spalania węgla.

Na zakończenie tego podrozdziału warto zwrócić uwagę na ogólną zasadę odnoszącą się do paliw węglowodorowych. Im dłuższe łańcuchy tworzą dane paliwo i im bardziej złożony jest jego skład chemiczny, tym więcej zanieczyszczeń powietrza wydzielą się podczas jego spalania. Ta zasada ma dwa źródła. Po pierwsze, im bardziej złożony jest skład chemiczny paliwa, tym więcej produktów ubocznych powstanie podczas jego spalania. Po drugie, złożoność paliwa a tym samym reakcji zachodzących przy jego spalaniu znacząco utrudnia projektowanie urządzeń do spalania w taki sposób, aby minimalizować emisje zanieczyszczeń.

3.2.6. Podstawy procesu spalania

Podczas spalania paliw gazowych, ciekłych i stałych zachodzi wiele złożonych i nie całkiem poznanych procesów fizycznych i chemicznych, które będą tu sprowadzone jedynie do elementarnych zjawisk. Najbardziej skomplikowane jest spalanie paliw stałych.

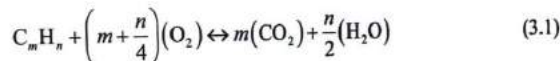
Spalanie to szybka reakcja chemiczna paliwa i utleniacza, podczas której zachodzi wydzielanie ciepła, jest to więc reakcja egzotermiczna.

Pierwsze wyjaśnienie tego procesu zawdzięczamy Antoine Lavoisierowi, który w 1777 r. stwierdził, że w spalaniu bierze udział „czystsze powietrze”, które co najwyżej stanowi 1/5 część powietrza. Przy okazji zdefiniował pojęcie pierwiastka i dla „czystsze powietrza” zaproponował nazwę *oxygenium* (kwasoród). Lavoisier został stracony przez Trybunał Rewolucyjny pod fałszywymi zarzutami. Jego prośba o krótkie odroczenie egzekucji dla dokończenia bieżących badań została odrzucona, ponieważ „rewolucja nie potrzebuje uczonych”.

Doskonałym paliwem jest wodór, być może będzie to paliwo przyszłości. Jego ciepło spalania wynosi 141,5 MJ/kg i jest najwyższe wśród wszystkich substancji. Ta własność wodoru ma związek z zasadą, że wartość opałowa węglowodorów jest

proporcjonalna do stosunku H/C w paliwie, stąd najwyższą wartość opałową ma gaz ziemny, niższą pochodne ropy naftowej a najniższą węgiel. Produktem procesu spalania wodoru jest jedynie woda, jeżeli przebiega on w otoczeniu czystego tlenu, a jeżeli przebiega w powietrzu, jego produktem ubocznym są niewielkie ilości tlenków azotu. Z punktu widzenia bezpieczeństwa jego wadą jest wysoka łatwopalność i wybuchowość, ale w razie awarii zbiornika ulatnia się do atmosfery, nie powodując zagrożeń. Jednak koszty jego uzyskiwania są na razie wysokie. Obecnie najbardziej ekonomiczne jest pozyskiwanie go z węglowodorów. W tych procesach koszt wyprodukowania wodoru przekracza koszt produkcji gazu ziemnego od trzech do piętnastu razy, a produkcji benzyny średnio pięć razy. Wodór może być też uzyskiwany na inne sposoby, które z czasem mogą stać się bardziej atrakcyjne. Z uwagi na jego najniższą gęstość spośród wszystkich substancji, jego transport i przechowywanie wymagają sprężania albo skraplania. Ta druga możliwość wymaga bardzo niskich temperatur. Atrakcyjna jest opcja wykorzystania wodoru do bezpośredniego wytwarzania energii elektrycznej w tak zwanych ogniwach paliwowych (Taubman, 2013). Szkoda, że w Polsce do niedawna badania nad wykorzystaniem wodoru w ogóle nie były wspierane.

W obecnej rzeczywistości technicznej wszystkie materiały używane jako paliwa zawierają węglowodory. Bez względu na rodzaj węglowodoru jego spalanie to reakcja, w której reaguje on z tlenem, a produktami tej reakcji są dwutlenek węgla, woda i ciepło. Aby reakcja została zainicjowana, niezbędne jest dostarczenie energii potrzebnej do zerwania wiązań w cząsteczce węglowodoru, jednak jest ona znacznie mniejsza od energii wydzielanej przy tworzeniu wiązań w cząsteczkach dwutlenku węgla i wody. Stąd reakcja ta jest źródłem znaczącej ilości energii cieplnej. Ogólne równanie reakcji całkowitego spalania węglowodoru można przedstawić następująco:



gdzie:

m – liczba atomów węgla w węglowodorze,

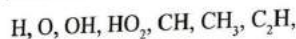
n – liczba atomów wodoru w węglowodorze.

Ponieważ poszczególne węglowodory charakteryzuje określony stosunek zawartości wodoru do zawartości węgla, ich spalanie wytwarza dwutlenek węgla i wodę w odpowiednich proporcjach. Stąd spalanie tej samej masy różnych węglowodorów prowadzi do emisji różnych mas CO_2 . Im cząsteczka węglowodoru jest dłuższa i bardziej skomplikowana, tym stosunek H/C ma niższą wartość. Największe cząsteczki ma węgiel, stąd emisja CO_2 z tego paliwa jest największa. W tabeli 3.9 podano emisje CO_2 ze spalania głównych paliw kopalnych. Inne niż CO_2 produkty spalania mogą być częściowo wyeliminowane za pomocą odpowiednich technologii. Obszerny opis tych technologii można znaleźć w monografii Wielgosiańskiego i Zarzyckiego (2018).

Tabela 3.9. Emisje CO₂ przypadające na wytworzenie 1 mln Btu energii (patrz rozdz. 3.2) z różnych paliw kopalnych (U.S. EIA, 2018b)

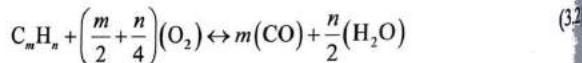
Paliwo	Emisja CO ₂ (kg)	Paliwo	Emisja CO ₂ (kg)
Koks	114,12	Benzyna	71,3
Węgiel brunatny	97,2–97,7	Paliwo lotnicze	70,9
Węgiel kamienny	93,3	Propan/butan	64,01
Ciężki olej opałowy	78,79	Gaz ziemny	53,07
Lekki olej opałowy, olej napędowy	73,16	Energia geotermalna (średnio)	7,71

Opis spalania przedstawiony równaniem (3.1) jest bardzo uproszczony. Spalanie jest nadzwyczaj złożonym procesem. Nawet przypadek idealny całkowitego spalania czystego węglowodoru przy wystarczającej ilości tlenu w rzeczywistości nie zachodzi zgodnie ze wzorem (3.1), ponieważ nie jest możliwe jednoczesne przerwanie wielu wiązań i powstanie wielu nowych. Proces przedstawiony równaniem składa się zazwyczaj z wielu reakcji elementarnych, w których zwykle biorą udział wolne rodniki – wolne atomy i związki, które mają niesparowane elektrony w powłoce walencyjnej, przez co są wysoce niestabilne i łatwo wchodzą w reakcje. W płomieniach węglowodorów są obecne rodniki:



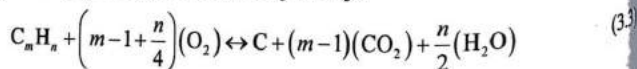
i liczne inne, bardziej złożone (Kordylewski, 2008). Proces spalania jest tak skomplikowany, że nawet w instalacji spalania czystego metanu w atmosferze tlenu zainstalowano złożone cząsteczki organiczne (Vallero, 2014).

Nie da się też zapewnić idealnych warunków spalania, w których dochodzi do reakcji wszystkich cząsteczek paliwa z odpowiednią ilością tlenu. Przy niewystarczającej ilości tlenu występuje półspalanie, którego głównym produktem jest toksyczny tlenek węgla. Proces ten przebiega zgodnie z równaniem:



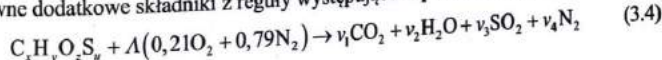
W prawidłowych procesach spalania tlenek węgla jest produktem pośrednim, powstaje, a następnie jest utleniany do dwutlenku węgla.

Innym produktem niecałkowitego spalania przy niedoborze tlenu jest węgiel pierwiastkowy tworzący sadzę, zachodzi wtedy reakcja:



Z równania (3.1) można dokładnie obliczyć masę tlenu, która jest potrzebna do całkowitego spalania danej masy paliwa $C_m H_n$, a na tej podstawie wymaganą masę powietrza. Tę masę powietrza nazywa się stechiometryczną. Jednak w praktycznych warunkach spalania masa stechiometryczna nigdy nie jest wystarczająca, ponieważ paliwo nie jest idealnie wymieszane z powietrzem, szczególnie dlatego, że w końcowej fazie spalania cząsteczki paliwa i tlenu są rozdzielone przez powstałą już masę produktów spalania i nie dochodzi do ich kontaktu. Wtedy pewna część paliwa miałaby niedomiar powietrza – równanie (3.1) nie byłoby spełnione. Dlatego też w obszarze spalania zawsze musi być więcej powietrza niż wynika z równania (3.1). Nadmiar powietrza nie bierze udziału w reakcji i przechodzi do spalin. Nadmiar ten, czyli stosunek rzeczywistej masy powietrza, w której paliwo jest spalane do masy stechiometrycznej, nazywa się współczynnikiem nadmiaru powietrza i oznacza symbolem λ . Jest to kluczowy parametr w każdym procesie spalania, zależy on od rodzaju paliwa i technologii spalania. Jeżeli $\lambda > 1$, to mieszanekę paliwa i powietrza nazywa się ubogą (ubogą w paliwo, względem proporcji stechiometrycznej). Jeżeli $\lambda < 1$, to jest to mieszanina bogata. Te dwa terminy są najczęściej używane w opisach procesów spalania w silnikach. W silnikach z zapłonem iskrowym, ze względu na pracę katalizatorów spalin wartość λ musi mieścić się w wąskim przedziale od 0,997 do 1,003. W kotłach i piecach wartość λ powinna z reguły być większa od jedności. Przy spalaniu gazu ziemnego λ wynosi od 1,05 do 1,2, przy spalaniu oleju opałowego od 1,1 do 1,2, a spalanie węgla kamiennego, drewna i biomasy może wymagać nadmiaru powietrza w szerokim zakresie od 1,3 do nawet 2,2. Zbyt niska wartość λ zwiększa udział spalania niecałkowitego a w ślad za tym wzrost emisji zanieczyszczeń i niewykorzystanie części paliwa, zbyt duża wartość λ powoduje straty ciepła na ogrzanie dodatkowej ilości powietrza, ale również wzrost emisji w wyniku pogorszenia warunków spalania poprzez ochłodzenie obszaru spalania.

Inne odstępstwo od modelu przedstawionego równaniem (3.1) bierze się stąd, że każde paliwo węglowodorowe zawsze zawiera inne pierwiastki, w reakcji bierze też udział azot zawarty w powietrzu. Równanie (3.4) jest inną odmianą równania (3.1). Podobnie jak równania (3.1–3.3) jest to równanie stechiometryczne, w którym liczby przed symbolami związków określają proporcje molowe, w jakich związki te reagują, tak aby liczba i rodzaj atomów występujących w substratach (lewa strona równania) zgadzała się z liczbą atomów występujących w produktach (jego prawa strona). W równaniu (3.4) również zakłada się spalanie całkowite, ale bierze się pod uwagę główne dodatkowe składniki z reguły występujące w paliwach węglowodorowych:



gdzie:

x, y, z, u – liczby atomów w umownej cząsteczce paliwa,
 λ – stosunek liczby moli powietrza do liczby moli paliwa,
 v_i – współczynniki określające liczby moli produktów.

Wartości współczynników stechiometrycznych ν_i można obliczyć z układu równań na podstawie związków pomiędzy współczynnikami x, y, z, u i ν_i wynikających z bilansu atomów substratów i produktów (Kowalewicz, 2000).

Podczas spalania w warunkach rzeczywistych zachodzą liczne reakcje rozkładu i syntezy; powstaje wiele dodatkowych produktów spalania, w większości niepożądanych. Pochodzą one nie tylko z pierwiastków podanych w równaniu (3.4), lecz także z licznych innych związków, które dodatkowo występują w paliwach, szczególnie w węglach (por. tab. 3.6 i tab. 3.7).

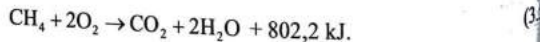
Przebieg reakcji, a tym samym zawartość zanieczyszczeń w spalinach, zależy w dużym stopniu od temperatury. Zależność ta jest również złożona, ponieważ różne zanieczyszczenia powstają w różnych zakresach temperatury. Na przykład, w niskich temperaturach znaczna jest emisja tlenku węgla i niespalonych węglowodorów, która spada wraz ze wzrostem temperatury. Emisja tlenków azotu silnie rośnie wraz ze wzrostem temperatury. Z kolei emisja pyłów zmniejsza się nieznacznie wraz ze wzrostem temperatury, a emisja tlenków siarki jest niezależna od temperatury (Vallero, 2014).

Obok temperatury, podstawowymi czynnikami wpływającymi na przebieg spalania są czas przebywania paliwa w obszarze spalania i charakter przepływu powietrza.

3.2.7. Spalanie paliw gazowych i ciekłych

Najprostszym procesem spalania gazu następuje wtedy, gdy przed rozpoczęciem spalania jest przygotowana jednolita mieszanina palna paliwa i powietrza, z pewnym nadmiarem powietrza. Typowo, mieszanina ta jest doprowadzana wspólną dyszą do obszaru spalania, w którym jest obecny płomień. Spalanie takie odbywa się w krótkim, przezroczystym płomieniu. Nie następuje wtedy termiczny rozpad węglowodorów (piroliza) objawiający się żółtym płomieniem i powstawanie cząstek sadzy. Płomień można opisać jako obszar transformacji pomiędzy mieszkanką palną a produktami spalania. Istnieją proste reguły obliczania szerokości tego obszaru, jak i czasu przebywania w nim reagujących czynników (Szkarsowski, 2014; Jarośniński, 1996). Spalanie takie nazywamy kinetycznym, czyli zależnym od szybkości reakcji chemicznej utleniania, na którą wpływ mają między innymi stężenia reagentów i temperatura. Gdy występuje niedomiar powietrza ($\lambda < 1$), lub paliwo i powietrze nie są dobrze wymieszane, wtedy szybkość spalania zależy od dyfuzji cząsteczek paliwa i tlenu.

Modelowa reakcja spalania czystego metanu w strefie utleniania przy nadmiarze tlenu, gdzie zachodzi spalanie całkowite jest opisana prostym równaniem (Szkarsowski, 2014):



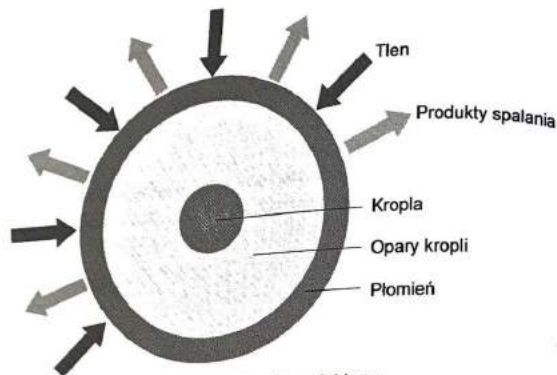
W rzeczywistości proces ten ma znacznie bardziej złożony charakter łańcuchowy, przebiegający z powstaniem atomowego wodoru, atomowego tlenu, wielu innych wolnych rodników (por. rozdz. 3.2.6) i kilkudziesięciu związków chemicznych (Kordylewski, 2008); wśród nich prostych węglowodorów, grupy aldehydowej CHO, cyjanowodoru. Na przykład, produktem kilku początkowych reakcji w łańcuchu jest rodnik CH_3 .

Przy niedoskonale zorganizowanym spalaniu gazu, czyli przy spalaniu z niewystarczającą ilością powietrza, przy niedoskonałym wymieszaniu paliwa i powietrza, lub przy nadmiernym schładzaniu płomienia przed zakończeniem spalania, w spalinach paliw węglowodorowych występują: tlenek węgla, wodór, węglowodory i cząstki sadzy, będące produktami niecałkowitego spalania, oraz tlenki azotu. Powstają też wielopierscieniowe węglowodory aromatyczne, na przykład 3,4-benzopiren, piren, perylen, 1,2-benzoantracen, 1,2-benzopiren.

Spalanie paliw ciekłych przebiega jako spalanie ich części lotnych. Dlatego też właściwy proces spalania musi być poprzedzony rozpyleniem paliwa ciekłego w komorze spalania. Rozdrobnienie na krople jest niezbędne, aby parowanie cieczy zachodziło z dużą intensywnością. Rozpylone paliwo ulega odparowaniu, następuje jego wymieszanie z powietrzem i w odpowiednio podwyższonej temperaturze lub ciśnieniu następuje zapłon. Aby osiągnąć jak najlepsze przetworzenie energii chemicznej zawartej w paliwie na energię cieplną, a także zminimalizować wydzielanie niepożądanych produktów procesu, spalanie powinno być całkowite.

Najczęściej stosowanym rodzajem spalania jest spalanie dyfuzyjne, w którym paliwo i utleniacz występują początkowo osobno i mieszają się na skutek dyfuzji. Najprościej można je opisać na przykładzie spalania pojedynczej kropli paliwa ciekłego. Kropla cieczy w nieograniczonym ośrodku gazowym przy parowaniu zmniejsza swoją objętość aż do całkowitego przejścia w stan lotny. Spalanie kropli obejmuje dwa procesy – odparowanie paliwa wspomaganie ciepłem od płomienia oraz reakcja spalania zachodząca w wyniku dyfuzji par paliwa i tlenu. Model spalania kropli przedstawiono na rysunku 3.4. Wokół kropli tworzy się sferyczny płomień, z którego do kropli jest przekazywane ciepło, zarówno poprzez promieniowanie, jak i przewodzenie. Do płomienia od strony kropli dopływają pary paliwa, a od strony zewnętrznej dyfunduje tlen z otoczenia. Prędkość zachodzenia reakcji utleniania, która ma miejsce w temperaturze ok. 2000 K, jest znacznie wyższa od prędkości dyfuzji substratów, dlatego też w przestrzeni między kroplą a płomieniem praktycznie brak jest utleniacza, natomiast na zewnątrz płomienia nie ma paliwa. Stężenia składników reakcji w obszarze płomienia są bardzo niskie (Jarośniński, 1996; Kordylewski, 2008).

Powyższy model ma zastosowanie do lżejszych frakcji paliw płynnych, czyli zbudowanych z krótszych, łatwiej parujących łańcuchów węglowodorowych i do ograniczonego zakresu średnicy kropli, gdzie d mieści się w przedziale od 10^{-5} do 10^{-3} m (Kordylewski, 2008). W modelu sferycznym z rysunku 3.4 zakłada się, że kropla



Rys. 3.4. Model dyfuzyjnego spalania kropli paliwa ciekłego

nie przemieszcza się względem otaczającego ją powietrza. Założenie takie można przyjąć dla małych kropli ($d < 10^{-4}$ m). Dla większych ruch występuje, w wyniku konwekcji bądź posiadania przez kroplę pewnej energii kinetycznej. Wtedy płomień względem kuli przyjmuje niesymetryczny kształt zbliżony do elipsoidy. Krople o średnicy $d < 10^{-5}$ m tworzą z powietrzem jednorodną mieszaninę i proces ich spalania upodabnia się do spalania gazów. Spalanie większych kropli ($d > 10^{-3}$ m) jest bardziej złożone i podatne na wytwarzanie sadzy.

Parowanie i spalanie cięższych frakcji, na przykład ciężkiego oleju opałowego, przebiega inaczej. Krople nagrzewają się nierównomiernie, dochodzi też do termicznego rozkładu najcięższych frakcji – żywicy i smół, powstaje pozostałość koksowa. Produkty rozkładu dyfundują razem z parami do strefy spalania. Wspomniana wyżej wysoka prędkość procesu utleniania sprawia, że w przypadku paliw ciężkich każda kropla nie zdąży termicznie rozłożyć się na produkty gazowe. Zatem w wyniku spalania ciężkich frakcji do spalin przenikają cząstki koksu i aerozol niespalonych części ciekłych. Wchodzące w skład ciężkich frakcji żywice ulegają wtórnie kondensacji do wyższych węglowodorów aromatycznych – benzo(a)pirenu i benzo(e)pirenu, czyli związków o wysokiej temperaturze wrzenia. Te rakotwórcze substancje również wchodzą w skład spalin.

Warto dodać, że jakość paliw płynnych silnie przekłada się na emisję zanieczyszczeń. Porównując benzyny rodzaju „95” i „98”, te drugie zawierają o ok. połowę mniej węglowodorów olefinowych, które tworzą żywice i osady w układzie dolotowym silnika, przez co wzrasta toksyczność spalin. Szkodliwe jest też przedostawanie się niespalonych węglowodorów olefinowych do powietrza, bowiem sprzyjają one tworzeniu się ozonu fotochemicznego. W droższej benzynie „98” podwyższona zdolność do bezstukowego spalania osiąga się częściowo przez duży udział rozga-

łęzionych węglowodorów alifatycznych, co umożliwia stosowanie mniejszej ilości szkodliwych dodatków przeciwstukowych. Benzyny „98” zawierają też dwukrotnie więcej dodatku o nazwie MTBE, nawet do 15% składu, który zastępuje węglowodory aromatyczne w benzynie, tym samym zmniejszając toksyczność jej spalin (Baczewski i Kałdoński, 2005).

3.2.8. Spalanie węgla

Węgiel podany do paleniska przechodzi przez cykl zjawisk, ponieważ nagrzewa się stopniowo. W temperaturze 105–110 °C następuje odparowanie wody, przy czym, gdyby temperatura pozostała na tej wartości, to całkowite osuszenie węgla nastąpiłoby po około dwóch godzinach. Z dalszym wzrostem temperatury wydzielają się ciekłe węglowodory (smoła), tę fazę nazywa się karbonizacją pierwotną, po której następuje karbonizacja wtórna, w której od temperatury 300–400 °C wydzielają się głównie gazy. W tych temperaturach nie występuje jeszcze zapłon i taki proces rozkładu w wysokiej temperaturze bez udziału tlenu nosi nazwę pirolizy. Gazy te ulegają zapłonowi przy temperaturach 500–600 °C (Tomeczek, 1992; Jaroński, 1996). Przebiegi tych procesów zależą nie tylko od temperatury, lecz także od szybkości nagrzewania. Skład części lotnych w przykładowych próbkach laboratoryjnych węgla przedstawia tabela 3.10.

Tabela 3.10. Przykładowy skład części lotnych węgla brunatnego i kamiennego (na podstawie: Kordylewski, 2008)

Składnik	Udział w węglu brunatnym o wartości opalowej 11,6 MJ/kg (%)	Udział w węglu kamiennym o wartości opalowej 20,7 MJ/kg (%)
Węglowodory różne (C _n H _m)	28,8	35,9
Dwutlenek węgla	27,6	22,9
Woda	10	22,9
Tlenek węgla	18,5	10,5
Metan	5	5,87
Siarkowódor	3,27	1,83
Etan (C ₂ H ₆)	0,77	0,89
Eten (C ₂ H ₄)	0,69	0,55
Propen (C ₃ H ₆)	0,2	0,32
Propan (C ₃ H ₈)	0,33	0,18

Spalone niecałkowicie lub niespalone substancje lotne wydostają się jako spaliny. Składowe lotne podczas niecałkowitego spalania tworzą liczne nowe związki. Uwalnianie gazów z węgla kamiennego może też być podstawą osobnej technologii przetwarzania tego paliwa, tak zwanego zgazowania węgla, w wyniku którego otrzymujemy na przykład gaz syntezowy, złożony z CO i H₂ (Taubman, 2013).

Pozostałe po wydzieleniu części lotnych części stałe są nazywane pozostałościami koksową. Temperatura zapłonu pozostałości koksowej wynosi około 700 °C. Aby zaszła reakcja spalania cząstki pozostałości koksowej, niezbędna jest dyfuzja tlenu do jej powierzchni, a następnie dyfuzja produktów do głównej objętości gazu. Jeżeli temperatura cząstki nie jest zbyt wysoka, to reakcja zachodzi powoli i stężenie tlenu nie różni się od stężenia w otoczeniu. Jeżeli temperatura cząstki jest wysoka (rzędu 1500 °C), to przebieg reakcji staje się tak szybki, że stężenie tlenu na powierzchni cząstki spadnie, a spalanie będzie limitowane dopływem tlenu z otoczenia (Janosiński, 1996). Dlatego też w wyższych temperaturach rośnie stosunek CO do CO₂ w produktach procesu spalania. W przypadku pierwszym szybkość spalania zależy od stałych kinetycznych, czyli stężenia reagentów, temperatury i ciśnienia. W drugim przypadku będzie w większej mierze zależę od procesów dyfuzji na zewnątrz cząstki. Ponieważ proces spalania przebiega na powierzchni cząstki, kluczowe znaczenie ma wysoka porowatość pozostałości koksowej i wynika z niej duża powierzchnia wewnętrzna. Porowatość pozostałości koksowej jest trzy lub cztery razy większa od porowatości naturalnego węgla. Spalanie pozostałości koksowej trwa o rząd wielkości dłużej niż spalanie części lotnych.

W powyżej przedstawionych etapach spalania węgla zachodzi różne zapotrzebowanie na dopływ powietrza, co dodatkowo komplikuje projektowanie urządzeń. W fazie suszenia zapotrzebowanie jest niewielkie, staje się ono bardzo wysokie w fazie dogazowania i spalania lotnych produktów, po czym obniża się do umiarkowanego poziomu w fazie spalania pozostałości koksowej (Roga i Tomków, 1971).

Pozostałość koksowa może być osobnym produktem, czyli koksem. Jeżeli taki jest cel przetwarzania węgla, to nie spala się go, tylko poddaje procesowi pirolizy przed ogrzewaniem do wysokiej temperatury bez dostępu tlenu, w wyniku którego następuje rozkład węgla kamiennego. Wysoka temperatura powoduje rozkład termiczny kowalencyjnych wiązań w obrębie łańcuchów węglowych. Termiczny rozkład złożonego materiału, jakim jest węgiel kamienny nie da się przedstawić w postaci jednej, nawet uogólnionej reakcji chemicznej. W procesie tym powstają znaczne ilości wysoce reaktywnych wolnych rodników (Czapliński, 1994; Ney i in., 1996). Całość procesu jest nazywana też suchą destylacją węgla kamiennego i zachodzi w temp. 1000–1100 °C.

Zaletą koksu jest brak części lotnych i ciekłych i wyższa kaloryczność. Dodatkowe cechy procesu spalania koksu powodują, że nadaje się on doskonale do procesów metalurgicznych, dla których produkuje się różne gatunki koksu: wielkopieczny

odlewniczy, do wytopu metali nieżelaznych, czy do procesów elektrotermicznych. Nieco inne parametry ma koks opałowy, nadający się do bezpośredniego spalania w instalacjach grzewczych.

Produkty spalania. Podczas spalania węgla są emitowane tysiące związków chemicznych. W pierwszej fazie nagrzewania wydzielają się cyjanowodór i amoniak, w dalszych podtlenek i tlenek azotu. Dwutlenek azotu powstaje w wyniku utleniania NO w reakcjach wtórnych, głównie z rodnikiem HO₂ (Kordylewski, 2008). Reakcje utleniania można rozpatrywać jako cztery równoległe ścieżki, których produktami są zarówno gazy niepalne – CO₂, H₂O, SO₂, czy tlenki azotu, jak i gazy palne – CO i CH₄ i inne proste węglowodory, ale także bardziej złożone węglowodory alifatyczne, aromatyczne i wiele innych, wraz z wielopierścieniowymi węglowodorami aromatycznymi (WWA), a z udziałem zawartego w węglu chloru również niezwykle reaktywne i wysoce toksyczne polichlorowane dibenzodioksyny i dibenzofurany, (PCDD i PCDF, potocznie dioksyny), oraz polichlorowane bifenyle (PCB), oraz metale ciężkie, szczególnie rtęć (Uruski i in., 2015).

Siarka w węglu jest zawarta zarówno w substancji organicznej, jak i nieorganicznej. W węglu kamiennym większość siarki jest w pirycie (FeS₂), a więc w części nieorganicznej. Węgiel brunatny zawiera głównie siarkę organiczną. Zawarta w obu substancjach siarka podczas spalania jest w 95% utleniana do dwutlenku siarki. W powietrzu SO₂ utlenia się do SO₃, przede wszystkim z udziałem wolnych rodników. Zatem SO₂ jest pierwotnym, a SO₃ wtórnym zanieczyszczeniem powietrza, chociaż w spalinach znajduje się też niewielka ilość SO₃, około 0,5% objętości SO₂ (Kordylewski, 2008).

Tlenek węgla powstaje w wyniku niecałkowitego spalania, spowodowanego niedomiarem tlenu i zbyt krótkim czasem przebywania paliwa w palenisku. Warunki takie powstają szczególnie w małych kotłach grzewczych opalanych węglem, ale także w dużych kotłach w energetyce, gdzie w wyniku dążenia do obniżenia emisji tlenków azotu stosuje się spalanie z niedomiarem powietrza.

Wyjątkowo szkodliwymi związkami są wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA, patrz rozdz. 5.4.4.2). Główne procesy, w wyniku których WWA przedostają się do powietrza, to (Wilk, 2001):

- piroliza węgla, szczególnie jeżeli jej produkty nie przechodzą przez główną strefę utleniania paliwa,
- emisja niespalonych części paliw, jeżeli zawierały one WWA,
- procesy zachodzące w trakcie spalania wewnątrz płomienia w głównej strefie utleniania.

Z pierwszego punktu wynika, że znaczącym źródłem WWA są koksownie. Smoła wydzielająca się w pierwszym etapie podgrzewania węgla zawiera ponad 200 związków aromatycznych. Znaczącym źródłem emisji są też paleniska domowe i wszelkie małe kotły węglowe, które biorąc pod uwagę ich liczbę, są zdecydowanie największym

źródłem (patrz rozdz. 7.7). Emisja z dużych kotłów stosowanych w energetyce, w krótkich okresach rozruchu, jest bardzo mała. WWA opuszczają palenisko w postaci par. Po ich schłodzeniu następuje skraplanie i powstały acrozol jest adsorbowany na dużej (w stosunku do masy) powierzchni drobin sadzy i popiołu.

Węgiel zawiera chlor, w substancji organicznej i nieorganicznej. Zazwyczaj ilość to ułamek jednego procenta masy paliwa. W procesie spalania organiczne związki chloru ulegają spalaniu, a nieorganiczne rozkładają się, przechodzą średnio z fazy stałej do gazowej (sublimacja), a także się topią. W spalinach występuje jako chlorowodor. Przy niekorzystnych warunkach spalania, czyli temperaturze między 400 a 600 °C i niedoborze tlenu następuje reakcja chlorowodoru z WWA i w jej wyniku powstają najgroźniejsze ze wszystkich zanieczyszczeń powietrza – dioksyny. Mogą one też powstać w wyniku reakcji katalitycznej. Jeżeli spalin zawierają nośnik chloru, na przykład chlorowodor, wtedy w temperaturze spalania powyżej 300 °C dioksyny mogą powstawać na cząstkach popiołu zawierającego związki metali (Kordylewski, 2008). Podobnie jak w przypadku WWA, dioksyny mogą powstawać w domowych kotłach, jednak przy spalaniu węgla emisja nie jest znacząca. Rośnie ona ogromnie, jeżeli do paliwa dodaje się jakiegokolwiek odpadu zawierającego chlor, a jest on w odpadach wszechobecny, szczególnie w tworzywach sztucznych. Innym źródłem tych związków są procesy spiekania w hutnictwie i oczywiście w gospodarstwie domowym, pomimo technologicznych starań, aby emisję dioksyn wyeliminować. W temperaturze powyżej 600 °C dioksyny ulegają spalaniu, dlatego też w paleniskach energetycznych, gdzie czas przebywania paliwa w wysokiej temperaturze jest długi, prawdopodobieństwo powstania tych związków jest znikome.

Sadza. Części lotne wydzielone z węgla, a także oleje napędowe i lekkie oleje opałowe, podczas spalania tworzą sadzę płomieniową. Sadza powstaje w przebiegu spalania ($\lambda < 1$) miejscach płomienia, gdzie temperatura wynosi 1000-1800 °C. Jest to czarna, pylista substancja złożona z kryształków węgla oraz z węgla bezpostaciowego. Sadza jest węglowodorem aromatycznym, o budowie C_6H lub C_6H_2 . Masowy udział pierwiastka C w sadzy wynosi 94-99%, a wodoru 0,5-3% (Wilk, 2001). Sadza zawiera też śladowe ilości tlenu, azotu i siarki.

W początkowej fazie w procesie pirolizy z substancji gazowych powstają najmniejsze cząstki zbudowane z sześciokątnych aromatycznych pierścieni węgla o rozmiarach ułamka 1 nm. W jednej z hipotez zakłada się, że tworzenie się tych prekursorów sadzy jest ostatnim etapem powstawania WWA. Wokół tych prekursorów w wyniku zjawiska nukleacji (por. rozdz. 3.4.3) tworzą się kryształki sadzy o strukturze zbliżonej do struktury grafitu i o wymiarach do kilku nm. Struktura ta jest mniej regularna niż grafitu, skąd wynika całkowity brak wytrzymałości mechanicznej, która w dużym stopniu ma grafit. Proces wzrostu cząstek jest kontynuowany przez agregację, cząstki sadzy nabierają rozmiarów 10-50 nm. Cząstki te w procesie agregacji mogą dalej łączyć się w długie łańcuchy. Część powstałej w płomieniu sadzy ulega utlenianiu, a część uchodzi wraz ze spalinami.

Zależnie od warunków spalania, drobiny sadzy w spalinach mogą mieć rozmiary od 1 do 1000 nm i łatwo unoszą się w powietrzu. Cząstki sadzy mają dość dużą powierzchnię w przeliczeniu na jednostkę masy, wynoszącą 50-150 m²/g. Sprzyja to adsorpcji ciężkich węglowodorów, nieorganicznych soli i tlenków, kwasu siarkowego, wody i cenosfer (zwanymi też mikrosferami) – specyficznej frakcji popiołów, którą stanowią glinokrzemianowe ziarna wypełnione wewnątrz gazami. Udział WWA sięga 30% masy tak zbudowanej sadzy.

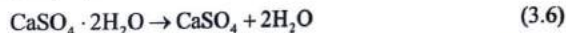
Powyżej opisaną sadzę płomieniową należy odróżnić od sadzy technicznej, wytwarzanej sztucznie jako surowiec dla przemysłów gumowego i farbiarskiego. Sadza techniczna dzięki obróbce cieplnej nie zawiera niepożądanych lotnych składników.

Najczęściej podawanym parametrem jakości powietrza jest stężenie pyłów. Czym różni się pył od sadzy? Sadza, zgodnie z powyższą charakterystyką, zawiera związki organiczne. Pył może zawierać zarówno substancje organiczne, jak i nieorganiczne, jest więc określeniem szerszym.

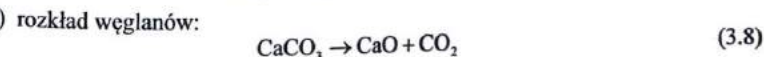
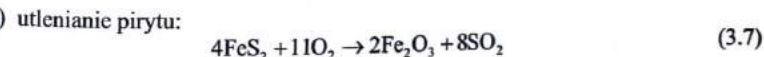
Zawartość sadzy w pyłach jest często określana skrótem BC (od *black carbon*). Jednak ten ostatni termin nie jest jednoznacznie zdefiniowany.

Innym produktem spalania węgla jest tak zwany koksik. Są to subminiaturowe cząstki niespalonej pozostałości koksowej, powstające w wyniku szybkiego odgazowania węgla. Wydobywające się pod wielkim ciśnieniem z palących się ziaren węgla gazy pirolityczne nadają im wielką prędkość obrotową. Działające na te cząstki siły odśrodkowe są tak duże, że cząstki rozpadają się. Drugi mechanizm powstawania koksiku polega na rozpadaniu się ziaren pozostałości koksowej z powodu ich rosnącej w procesie spalania porowatości, która obniża wytrzymałość mechaniczną. Innym powodem może być ścieranie się cząstek (Kordylewski, 2008).

Przemiany substancji mineralnej. Substancja mineralna węgla w procesie spalania ulega również złożonym przemianom. Przemiany fizyczne to: topnienie, parowanie, sublimacja, kondensacja i powstawanie cenosfer. W wyniku przemian chemicznych powstaje popiół. W temperaturach od 100 do 500 °C następuje utrata wody krystalicznej, czyli cząsteczek wody wbudowanych w sieć krystaliczną minerałów wchodzących w skład węgla, na przykład:



Najważniejsze inne procesy zachodzące podczas spalania substancji mineralnej w węglu, zachodzące od temperatury 750 °C to



- c) powstawanie siarczanów z soli wapnia przez związanie SO_3 powstałego z utleniania siarki piritowej lub organicznej
- d) utlenianie chlorków metali alkalicznych (Roga i Tomków, 1971; Kordylewski, 2008).

Związki metaloorganiczne utleniają się do tlenków metali.

Cząstki popiołu o rozmiarach mniejszych niż $0,1 \mu\text{m}$ są na ogół wynikiem kondensacji składników występujących w płomieniu w postaci lotnej. Jednak w składzie popiołu wydostającego się wraz ze spalinami do powietrza dominujący udział (60–90%) mają cząstki o rozmiarach w zakresie od 2 do $50 \mu\text{m}$. Wiele pierwiastków, w tym metale ciężkie, podczas spalania ulegają sublimacji, czyli przechodzą wprost do fazy gazowej. Są to m.in.: arsen, lit, ołów, bor, beryl, cynk, kadm i rtęć.

Główne składniki popiołu lotnego z węgla kamiennego i węgla brunatnego z polskich kopalni przedstawia tabela 3.11.

Tabela 3.11. Główne składniki popiołu lotnego w węglu. W przypadku węgla kamiennego wartości średnie z kopalni górnośląskich, w przypadku węgla brunatnego graniczne wartości spotykane w Polsce (na podstawie: Roga i Tomków, 1971; Blaschke, 2009)

Związek	Węgiel kamienny (GZW) – udział (od – do, najczęściej, %)	Węgiel brunatny (KWB) – udział (%)
SiO_2	7–70, 40	18,02–51,33
Al_2O_3	5–30, 25	1,03–36,78
Fe_2O_3	5–30, 15	8,14–18,42
CaO	2–25, 7,5	2,26–53,1
MgO	0–12, 1,5	1,4–11,32
K_2O	2*	0,5**
Na_2O	1*	0,1**
TiO_2	1*	0,3**
SO_3	2–22, 10	1,37–19,5

* dane z jednej kopalni z Górnośląskiego Zagłębia Węglowego (GZW)

** dane z Kopalni Węgla Brunatnego (KWB) Bełchatów (źródło: Kordylewski, 2008)

3.2.9. Spalanie biomasy

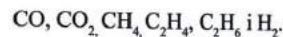
Cechą drewna jako paliwa jest duża zawartość wilgoci i części lotnych. Można wyróżnić cztery fazy spalania drewna:

- nagrzewanie i suszenie (60–100 °C),
- rozkład termiczny (300–400 °C),
- spalanie produktów rozkładu (700–1500 °C),
- spalanie pozostałości koksowej (węgla drzewnego) (700–1500 °C).

Odgazowanie drewna rozpoczyna się w temperaturze około 200 °C. Poniższe główne substancje mają różne temperatury, w których rozpoczyna się ich rozkład termiczny (Olsson, 2006):

- hemicelulozy 200–260 °C,
- celuloza 240–350 °C,
- lignina 280–500 °C.

Ten etap jest szczególnie ważny, z powodu znacznie wyższej zawartości substancji lotnych w drewnie niż w węglu, wynosi ona około 75%. Wysoka temperatura procesu, czyli spalanie płomieniowe i dobry dopływ tlenu sprzyjają szybszemu wydzielaniu części lotnych, a w warunkach niższej temperatury i niedostatku tlenu pozostaje więcej pozostałości koksowej. Duża zawartość pary wodnej w częściach lotnych sprawia, że temperatura ich spalania jest niższa niż spalania tej samej pozostałości z węgla, ze względu na jej wyższą reaktywność. Główne składniki lotne to:



Ilość sadzy powstającej podczas spalania części lotnych jest znacznie mniejsza niż przy spalaniu węgla, pod warunkiem, że drewno nie jest wilgotne. Ważniejsze składniki ciekłe rozkładu termicznego drewna to woda, metanol, kwas octowy, aldehyd octowy i smoła.

Podobnie jak przy spalaniu węgla, podczas spalania drewna emitowana jest wielka liczba związków chemicznych, w tym ponad sto toksycznych lub rakotwórczych, przy czym skład spalin jest bardzo zróżnicowany w zależności od paliwa i warunków spalania. Jest wśród nich znaczna ilość tlenu węgla, ponadto tlenki azotu i węglowodory. Wśród węglowodorów są: WWA oraz inne aromatyczne, jak benzen i styren, oraz 1,3-butadien i n-heksan. Są też tlenowe związki organiczne, aldehydy – akroleina i formaldehyd, metanol, fenole, nitrofenole i chinony. Spośród związków z udziałem chloru mogą występować dioksyny i chlorek metylu. Ponadto, znaczna jest emisja pyłu – cząstki koksu i sadza, aerozole części ciekłych.

Pelety są paliwem o wyższej jakości niż surowe drewno. Mają o wiele niższą zawartość wilgoci (do 9% zgodnie z normą szwedzką) i drobny regularny kształt,

co ułatwia projektowanie optymalnej konstrukcji kotłów, ale ich najważniejszą zaletą jest wysoki stopień porowatości materiału, co podnosi efektywność procesów dyfuzji podczas spalania. W efekcie wartość opałowa jest wyższa, a emisja substancji organicznych znacząco niższa niż w przypadku surowego drewna i innych stałych biopaliw.

Badania przeprowadzone w Szwecji (Olsson, 2006) wykazały dużą zależność emisji od fazy spalania peletu. W warunkach laboratoryjnych w fazie rozkładu termicznego i spalania części lotnych emisja substancji organicznych była wyższa, w składnikach przeważały metoksyfenole, a w fazie spalania pozostałości koksowej była ogólnie niższa z przewagą benzeny oraz udziałem niewielkiej ilości WWA. Najniższe emisje wykazuje pelet z drewna z drzew iglastych, ale emisje ze spalania peletu ze słomy oraz mieszanki torfu i drewna nie są znacząco wyższe. W tabeli 3.12 przedstawiono porównanie emisji zanieczyszczeń powietrza przy spalaniu peletu oraz drewna opałowego, w czterech różnych rzeczywistych domowych urządzeniach grzewczych małej mocy. Emisje były mierzone bezpośrednio przy wylocie komina. Wyniki te potwierdzają inne uzyskane przez Johansson i in. (2004), w których stwierdzono, że całkowita emisja pyłu z tradycyjnego, zasilanego powietrzem od dołu kotła na drewno była 180 razy większa od emisji z najnowocześniejszego (w 2003 r.) kotła na pelet, przy czym różnica ta była jeszcze wyższa we frakcji pyłu o najmniejszych rozmiarach (do 100 nm), czyli najbardziej szkodliwych (Johansson i in., 2004).

W danych w tabeli 3.12 zwraca uwagę wielokrotny wzrost emisji CO, metanu i benzeny przy zmniejszeniu mocy pieca do peletu, które jednak ciągle pozostają znacznie niższe od emisji z tradycyjnego pieca.

Tabela 3.12. Stężenia wybranych zanieczyszczeń z czterech domowych pieców na pelet i drewno mierzone przy wylocie komina (mg/m³, „-” – wynik poniżej progu czułości pomiaru)

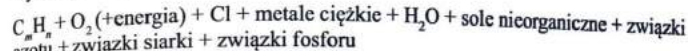
Paliwo	Pelety			Drewno opałowe	
	wkład grzewczy do spalania peletu		piec do spalania peletu	kocioł do drewna spełniający normy emisji	tradycyjny piec do spalania drewna
Wydzielana moc kotła (kW)	20	10	7	30	20
Dwutlenek węgla	110 000	39 000	57 000	120 000	120 000
Tlenek węgla	23	530	610	200	4 100
Metan	0,3	3,3	5,3	3,6	120
Benzen	0,01	0,46	0,57	0,5	13
Piren	-	0,02	-	0,05	0,35
Metoksyfenol	-	-	0,5	-	44

W innych badaniach stwierdzono, że spalanie peletu w nowoczesnych kotłach przyczynia się do bardzo znacznego ograniczenia powstawania wtórnego acrozolu organicznego (więcej w rozdz. 3.4.3), jeżeli porówna się ten rodzaj spalania ze spalaniem drewna kawałkowego w prostych piecach na drewno. Ograniczenie to jest zaskakująco duże, wynosi między jeden a trzy rzędy wielkości (Czech i in., 2017).

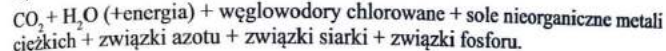
3.2.10. Spalanie odpadów

Spalanie odpadów jest niewątpliwie najbardziej szkodliwym dla środowiska spośród wszystkich procesów spalania. Odzyskiwanie energii z tego procesu, zresztą nie zawsze mu towarzyszące, w żadnym stopniu nie równoważy strat ekologicznych. Wyjątkiem jest spalanie odpadów o składzie wyłącznie organicznym, które teoretycznie mogą zostać w całości utlenione.

Ogólne równanie spalania odpadów wygodnie jest zapisać w mieszanej, słowno-symbolicznej formie (Vallero, 2014):



→



W powyższym procesie możliwe jest unicestwienie szkodliwych substancji wchodzących w skład masy odpadów, przede wszystkim lotnych związków organicznych, lecz zawsze towarzyszy mu generowanie jeszcze bardziej szkodliwych związków, takich jak dioksyny czy heksachlorobenzen i niekontrolowane przedostawanie się metali ciężkich do atmosfery.

W miarę bezpieczne spalanie odpadów wymaga zaawansowanej technologii samego procesu spalania, w tym odpowiednio długiego czasu przetrzymywania spalin w wysokiej temperaturze, jak i dodatkowych procesów oczyszczających pozostałe spaliny przed ich wyemitowaniem do atmosfery. Jednak nie jest możliwe zaprojektowanie uniwersalnej instalacji pozwalającej na bezpieczne spalanie dowolnych odpadów. Spalanie odpadów zawierających chlor jest zawsze ryzykowne i lepiej jest go unikać. Obniżenie toksyczności spalin w tym wypadku wymaga zastosowania specjalnych materiałów do budowy paleniska, długiego czasu przetrzymywania tam odpadów, wysokiej temperatury, co najmniej 1600 °C i ciągłego mieszania materiału (Vallero, 2014). Materiały zawierające metale ciężkie nie powinny być w ogóle spalane.

Nie wspomniano tu o częstych niestety w Polsce praktykach niekontrolowanego spalania odpadów w zwykłych kotłach małej mocy albo wręcz na wolnym powietrzu. Emisje te uykają statystykom. Jednak z chemicznych podstaw tych procesów wiadomo, że przynoszą one tak katastrofalne emisje zanieczyszczeń (więcej

w rozdz. 5.4.4), że powinny być traktowane wyłącznie jako działalność kryminalna, nie zaś jako źródło emisji zasługujące na analizę. Fala pożarów wysypisk odpadów, która przetoczyła się przez Polskę w 2018 r. stanowiła serię katastrof ekologicznych. Zachodzi tam kumulacja najgorszych czynników – substancje tworzące podczas spalania toksyczne produkty oraz niewysoka temperatura i słaby dopływ tlenu. Jest prawdopodobne, że pożary wysypisk śmieci są największym w skali światła źródłem emisji najgroźniejszych zanieczyszczeń – dioksyn. Z uwagi na krążące zanieczyszczenia w środowisku pożary te pozostawiły trwałe skutki. Ich oddziaływanie bezpośrednio podczas tych katastrof nie jest znane i nie jest możliwe nawet ich oszacowanie, ponieważ nie była znana prawdziwa zawartość wysypisk ani masa spalonych odpadów.

Pewne jest wyłącznie to, że państwo wykazało całkowitą bezradność i niezdolność do zapewnienia mieszkańcom ochrony przed tymi bardzo poważnymi zagrożeniami zdrowia.

3.2.11. Ocena cyklu życia źródeł energii

Pojęcie oceny cyklu życia (*Life Cycle Assessment, LCA*) wprowadzono w latach 90. ubiegłego stulecia, w nawiązaniu do rozwiniętej znacznie wcześniej polityki *Life Cycle Thinking*, której celem była minimalizacja ekologicznego wpływu na każdym etapie życia produktu. Celem *LCA* jest ujęcie wszystkich czynników wpływających na środowisko podczas całego cyklu życia produktu, procesu lub systemu. W ocenie cyklu życia wyznacza się zarówno zasoby pobierane ze środowiska, jak i zanieczyszczenia odprowadzane do atmosfery, wód czy gleby. Końcowy bilans jest grupowany w kilka kategorii wpływów na środowisko, np. globalne ocieplenie, toksyczność dla ludzi, zubożenie warstwy ozonowej, zakwaszenie, zubożenie zasobów naturalnych. Analiza cyklu życia obejmuje etapy od wydobycia surowców, poprzez ich przerobę na materiały produkcyjne, wytwarzanie samego produktu, dystrybucję, transport, użytkowanie, powtórne użycie, recykling i końcowe unieszkodliwianie odpadów (Kleczkowska i Kleczkowski, 2013).

Analizując emisje zanieczyszczeń powietrza powodowane spalaniem paliw, do omówionych powyżej emisji generowanych bezpośrednio podczas spalania musimy dodać emisje wynikłe z analizy *LCA*. Każde paliwo kopalne musi być wydobyte, co pociąga za sobą znaczące zużycie energii i związane z tym emisje. Do tego etapu należy też doliczyć emisje, które były niezbędne dla wyprodukowania sprzętu. W kategoriach ekonomicznych wszystkie straty powodowane emisjami to koszty zewnętrzne produkcji energii.

Szczególnie wysokie są koszty zewnętrzne degradacji środowiska powodowane przez wydobycie najtańszego paliwa kopalnego, jakim jest węgiel brunatny. Realne uwzględnienie tych kosztów zapewne znacząco ograniczyłoby pozorną atrakcyj-

ność cenową tego nośnika energii. Wydobycie to powoduje przekształcenia geomechaniczne, hydrologiczne i chemiczne. W głównych obszarach eksploatacji węgla brunatnego w Polsce – w rejonach Bełchatowa, Konina i Turoszowa nastąpiło przekształcenie powierzchni ziemi i hydrosfery na taką skalę, że są one uznane za obszary klęski ekologicznej. Suma bezpośrednio zajętych przez wyrobiska, zwałowiska i infrastrukturę terenów wynosi łącznie kilkanaście tysięcy hektarów, a obszar w różnym stopniu zdegradowany jest większy. Szczególnie rozległy jest obszar degradacji hydrosfery, gdzie podstawowym problemem jest znaczne obniżenie zwierciadła wód podziemnych, prowadzące do przesuszenia gleb, a tym samym zmian ciadła wód roślinności. Innym problemem są zrzuty wód zanieczyszczonych mechanicznie i chemicznie. Na zanieczyszczenia atmosfery składają się emisje pyłowe z wydobycia i sortowania węgla i okresowe samopalenie się węgla w wyrobiskach, jednak ich zasięg jest niewielki (Ney, 1996).

Wydobycie węgla kamiennego zanieczyszcza atmosferę w znacznie większym stopniu. Z szybów kopalnianych wydobywają się pyły węglowe i krzemionkowe, metan i gazy z robót strzałowych. Źródłami emisji są też kotłownie kopalniane, procesy wzbogacania węgla (więcej w rozdz. 4.5.2) i zwałowiska odpadów. Wszelkie manipulacje węglem powodują emisje pyłu złożonego z jego części organicznych lub mineralnych. Górnictwo emituje również do atmosfery izotopy promieniotwórcze, na przykład ²²⁶Ra, a także powoduje niekorzystną jonizację powietrza w okolicach kopalń.

Odpady z procesów wydobycia i przeróbki węgla stanowią znaczącą część łącznej masy odpadów stałych wytwarzanych w Polsce. W 2017 r. łącznie wytworzyliśmy ich 126 mln ton, z czego odpady komunalne stanowiły tylko 9,5%, cała reszta to odpady przemysłowe. Jednak aż 49% to odpady z górnictwa i wydobywania, a kolejne 13,5% to odpady z wytwarzania energii elektrycznej i gorącej wody (GUS OŚ, 2018), z czego większość to również wynik spalania węgla. Część tych odpadów jest wykorzystywana do wypełniania wyrobisk górniczych i w pracach infrastrukturalnych, ale większość zalega na hałdach. Hałdy w Polsce zajmują ok. 2500 ha, zanieczyszczając wody powierzchniowe i podziemne substancjami chemicznymi wymywanymi przez opady, zanieczyszczając też powietrze pyłami unoszonymi przez wiatr a także emisjami z samozapłonu hałd, zawierającymi CO, CO₂ i SO₂.

Górnictwo zużywa i odprowadza ogromne ilości wód. Ilość wypompowywanej z kopalń zasolonej wody przekracza 0,4 km³ rocznie, a zrzucanej bezpośrednio do cieków rzek – ok. 0,3 km³, podczas gdy całe roczne zużycie wody w gospodarce komunalnej to 2,03 km³. Oznacza to wprowadzanie do rzek 3,3 mln ton soli, co skutkuje zasoleniem Wisły na 350 km jej biegu. Straty z tego wynika ocenia się na 400 mln do 1 mld PLN (Ney i in., 1996). Wody kopalniane również zawierają rad.

Składowanie węgla na hałdach i składowiskach to kolejne źródło emisji, ponieważ następuje tam powolne odgazowanie węgla. Brak jest danych liczbowych o tym

zjawisku. Wreszcie odpady stałe będące produktami procesu spalania, czyli popioły i żużle, ale też pyły i inne substancje zgromadzone w przemysłowych urządzeniach ograniczających emisję zanieczyszczeń do powietrza stanowią masę odpadów, która musi być zagospodarowana, z reguły przy użyciu znaczących nakładów energii.

W przypadku ropy naftowej, wydobyciu i transportowi towarzyszy ryzyko szkód ekologicznych o wielkim zasięgu. Spektakularne przykłady to katastrofy tankowców, na przykład Amoco Cadiz (1978 r.), Atlantic Empress (1979 r., największa pod względem masy rozlanej ropy) czy Exxon Valdez (1989 r.), wybuch platformy wiertniczej Deepwater Horizon firmy BP w Zatoce Meksykańskiej (2010 r.), czy świadome podpalenie przez Irak w celach militarnych szybów naftowych w Kuwejcie i rozlanie wielkich zapasów ropy w Zatoce Perskiej podczas wojny w 1991 r. Wszelkie takie i inne katastrofy, obok szkód dla ekosystemów powodowanych zalaniem ropy, wytwarzały emisje ogromnych ilości zanieczyszczeń powietrza. Inny koszt ekologiczny towarzyszący wydobyciu gazu ziemnego i ropy naftowej, to wprowadzanie pod ziemię związków chemicznych ułatwiających wydobycie. Nie powodują one zanieczyszczeń powietrza, ale mogą łatwo zanieczyszczać podziemne złoża wody pitnej.

Szczególnie energochłonne jest przetwarzanie ropy naftowej, podczas którego następuje też nieunikniona znacząca emisja zanieczyszczeń powietrza (więcej w rozdz. 3.3.1). W procesie rafinacji zużywa się wielkie ilości wody, wytwarzając do 5 m³ ścieków na każdą tonę ropy, nawet w zamkniętym obiegu wody. Ścieki te wprowadzone do zbiorników wodnych znacząco obniżają zawartość tlenu rozpuszczonego w wodzie, zagrażając żyjącym w niej organizmom. Rudy uranu, zasilającego naszą omawianą powyżej produkcję energii jądrowej, również wymagają energochłonnych procesów wydobycia i przetwarzania. Badania wód wykazują wzrost ich radioaktywności i zawartości radu, charakteryzującego się szczególnie wysokim współczynnikiem migracji wodnej (Ney i in., 1996).

Kolejny etap wnoszący znaczące emisje zanieczyszczeń to transport paliw. Wymaga on znaczącego zużycia energii, również czerpanej z paliw.

3.2.12. Energia energii nierówna

Rozwój technologii, w tym efektywności energetycznej, spowodował, że w krajach rozwiniętych zużycie energii na osobę ustabilizowało się z początkiem XXI w. a obecnie nawet spada (w Polsce ciągła rośnie).

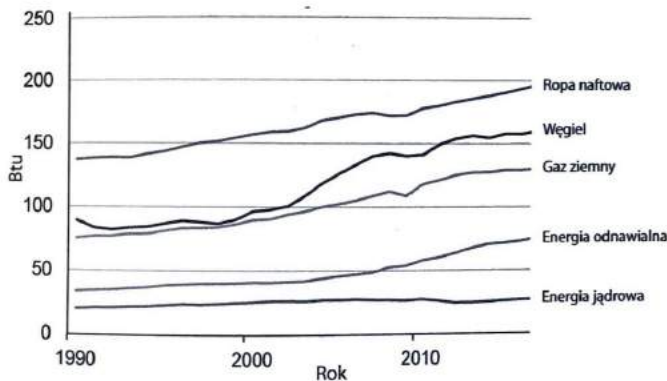
Całkowite światowe zużycie energii pierwotnej, czyli pozyskiwanej bezpośrednio z zasobów naturalnych, w 2017 r. wyniosło 13 511 mln ton ekwiwalentu ropy naftowej (BP, 2018), czyli tzw. „toe” (tona oleju ekwiwalentnego, *tonne of oil equivalent*). Jest to średnia ilość energii wydzielonej podczas spalania jednej tony ropy naftowej. Jedna toe ma wartość energetyczną równą 10 Gcal albo 41,868 GJ, co odpowiada

11 630 kWh energii elektrycznej. Zużycie to było o 2,2% wyższe niż w 2016 r. Średni przyrost całkowitego rocznego zużycia energii w latach 2008–2017 wyniósł 1,7%. Nadzwyczaj szybko względem poprzedniego roku wzrosło zużycie paliw odnawialnych – aż o 17%, potem gazu ziemnego – 2,7%, następnie ropy naftowej – 1,4%. Udział poszczególnych podstawowych źródeł energii w łącznym zużyciu w 2017 r. przedstawiono w tabeli 3.13. Zestawienie to nie obejmuje biopaliw. W skali świata znaczna część zużycia biopaliw odbywa się poza rejestrowaną działalnością handlową, trudno jest więc o miarodajne dane. Ocenia się, że łączny udział biopaliw w energii pierwotnej w skali świata wynosi ok. 10% (World Energy Council, 2016). W wielu innych zestawieniach biopaliwa bywają włączane do grupy paliw odnawialnych.

Tabela 3.13. Udział poszczególnych źródeł w łącznym zużyciu energii pierwotnej na świecie w 2017 r. (%)

Rodzaj paliwa	Ropa naftowa	Gaz ziemny	Węgiel	Energia jądrowa	Hydroelektrownie	Energia odnawialna
Udział	34,2	23,3	27,6	4,4	6,8	3,6

Tendencje zmian tego udziału w latach 1990–2017 pokazuje wykres na rysunku 3.5. Dane pochodzą z innego źródła i tym razem hydroelektrownie włączono do grupy energii odnawialnych. Od połowy pierwszej dekady XXI w. zaznacza się najszybszy wzrost udziału energii odnawialnych.



Rys. 3.5. Światowe zużycie energii pierwotnej z różnych źródeł w latach 1990–2017. Jednostka – Btu (British thermal unit), 1 toe = 39 683 207,2 Btu (na podstawie: U.S. EIA, 2018a)

Z każdym z powyższych źródeł jest związana emisja różnych zanieczyszczeń. Emisja zanieczyszczeń na jednostkę wyprodukowanej energii jest bardzo dobrym wskaźnikiem informacyjnym, potocznie nazywanym emisyjnością.

Tabela 3.14 przedstawia oszacowanie liczby przedwczesnych zgonów w wyniku z użytkowania energii z różnych źródeł do produkcji energii elektrycznej w Europie, na podstawie badań przeprowadzonych z początkiem obecnego stulecia (Bickel i Friedrich, 2005; Markandya i Wilkinson, 2007). W tabeli podano liczbę zgonów w tysiącach z wyprodukowania 1 mld kWh energii elektrycznej z danego źródła.

Tabela 3.14. Liczba przedwczesnych zgonów w Europie w wyniku używania różnych źródeł energii do produkcji energii elektrycznej, w przeliczeniu na 1 mld kWh

Źródło energii	Liczba przedwczesnych zgonów (przedział ufności 95%)
Węgiel brunatny	32,6 (8,2–130)
Węgiel kamienny	24,5 (6,1–98)
Ropa naftowa	18,4 (4,6–73,6)
Biomasa	4,63 (1,16–18,5)
Gaz ziemny	2,8 (0,7–11,2)
Energia jądrowa	0,052

Udziały źródeł energii w łącznej mocy elektrycznej wyprodukowanej w Polsce w 2018 r. przedstawia tabela 3.15. Łączny udział źródeł emitujących CO₂ wynosi 88,6%. Łączny udział źródeł emitujących pozostałe zanieczyszczenia powietrza wynosi 81,4%. W zestawieniu brak elektrowni przemysłowych, łącznie 1,7%.

Tabela 3.15. Wykaz udziału źródeł energii w łącznej mocy elektrycznej wyprodukowanej w Polsce w 2018 r. (na podstawie: Agencja Rynku Energii)

Źródło energii	Węgiel kamienny	Węgiel brunatny	Wiatr	Gaz ziemny	Biomasa	Hydroelektrownie
Udział w mocy wyprodukowanej (%)	49,1	29,1	7,6	7,2	3,2	1,4

3.2.13. Transport drogowy

3.2.13.1. Technologie i normy

Spalanie paliwa w silniku stanowiło od lat wyzwanie dla konstruktorów, ponieważ proces ten musi jednocześnie spełniać wiele warunków, nierzadko ze sobą sprzecznych. Pomimo wielkiego postępu, jaki nastąpił, nie da się z niego wyeliminować emisji szkodliwych substancji.

Mieszanka paliwa węglowodorowego z powietrzem nigdy nie jest równomierna, stąd część paliwa pozostaje niespalona. Innym powodem niezupełnego spalania może być wypadanie zapłonów. Niezupełne spalanie skutkuje emisją niespalonego paliwa, czyli węglowodorów. Niedobór tlenu w procesie spalania powoduje powstawanie tlenku węgla – szczególnie w fazie rozgrzewania silnika i przy zwiększaniu mocy. Wysoka temperatura i ciśnienie w cylindrach powodują utlenianie azotu, w wyniku którego powstaje NO (ok. 98% emisji związków azotu). Większość emisji tlenków azotu (NO_x) ma miejsce w zakresie od umiarkowanych do dużych obciążeń silnika. Przebieg spalania w silniku jest silnie zależny od współczynnika nadmiaru powietrza λ. Ze względu na pracę katalizatorów spalin powinien on być bardzo bliski jedności. Przy tej wartości emisje CO i węglowodorów są bliskie minimalnym, ale emisja NO_x właśnie przy tej wartości λ jest największa. Pokazuje to, jak trudnym zadaniem jest dalsze doskonalenie silnika spalinowego, przy konieczności jednoczesnego zachowania jak najniższego zużycia paliwa i utrzymania jak największej mocy. Jak w każdym procesie spalania paliw kopalnych, powstają wielkie ilości CO₂.

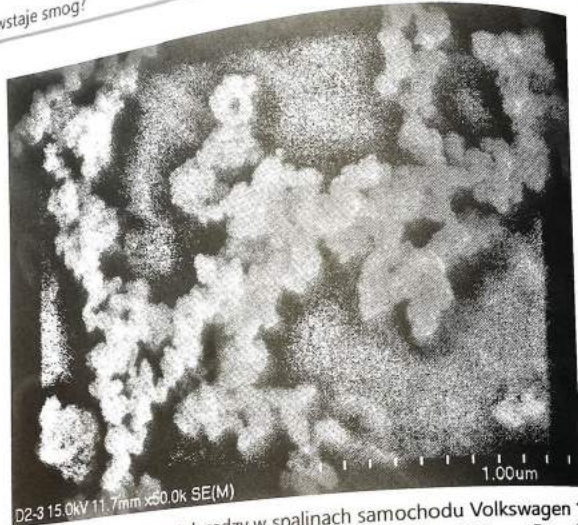
Dwa rodzaje silników – z zapłonem samoczynnym (ZS), czyli Diesla, oraz z zapłonem iskrowym (ZI), czyli benzynowe, różnią się składem emitowanych zanieczyszczeń powietrza. Skład spalin z silników Diesla jest bardziej złożony niż z silników benzynowych. Spaliny z silników ZS zawierają pyły, substancje ciekłe – WWA, H₂SO₄ oraz gazy – węglowodory, CO, NO_x i SO₂.

Pył występuje w spalinach obu silników, ale znacznie więcej emitują go silniki ZS.

Pył z silników spalinowych ma nieco inny skład od pyłu ze spalania paliw stałych. W jego skład wchodzi: sadza silnikowa, cząstki związków siarki i metali, cząstki nieorganiczne oraz cięższe frakcje oleju smarowego i węglowodorów pochodzących z paliwa. Groźną cechą charakterystyczną pyłu z silników ZS jest bardzo mały rozmiar cząstek. Najwięcej masy tego pyłu skupione jest w cząstkach o rozmiarach między 20 i 200 nm. Fotografię cząstek pyłu z silnika ZS zawiera rys. 3.6. Więcej informacji o rozmiarach cząstek i ich szkodliwości znajdzie Czytelnik w rozdz. 5.4.1.

Dzięki wysiłkom konstruktorów udoskonalono sam proces spalania w silnikach, który obecnie jest bardzo precyzyjnie sterowany, ale również opracowano urządzenia do oczyszczania spalin. Reaktory katalityczne, czyli katalizatory spalin do silników z zapłonem iskrowym (ZI) mają dużą powierzchnię z materiału ceramicznego, na

3. Jak powstaje smog?



Rys. 3.6. Fotografia łańcucha cząstek sadzy w spalinach samochodu Volkswagen 1,9 TDI, wykonana mikroskopem skaningowym. Pojedyncza cząstka na skali to 100 nm. Rozmiar cząstek wynosi między 50 a 100 nm (dzięki uprzejmości autorów: Michalik i in., 2016)

którą jest naniesiona warstwa metali szlachetnych – platyny, rodu, irydu i palladu w starannie dobranych proporcjach. Dzięki ich katalitycznemu działaniu następuje wiele reakcji, w wyniku których następuje redukcja NO oraz utlenianie CO i węglowodorów. Końcowymi produktami są azot, CO₂ i para wodna lub wodór. Prawidłowa praca katalizatora wymaga wysokiej temperatury, stąd uzyskuje on pełną wydajność z pewnym opóźnieniem po włączeniu silnika. Jest to jeden z powodów, dla których krótkie przejazdy powodują większe emisje.

Na podobnej zasadzie pracują katalizatory do silników ZS, ale ich budowa jest nieco inna. W tych silnikach najważniejszym urządzeniem oczyszczania spalin jest filtr cząstek stałych (Diesel Particulate Filter, DPF). Zadaniem filtra jest zatrzymanie cząstek ze strumienia spalin a następnie ich wypalenie. Dla prawidłowego wypalenia filtr musi być podgrzewany. Obszerne informacje z tego zakresu zawierają książki Merkisza (1998, 1999) oraz Merkisza i in. (2005, 2009, 2016).

Trwałość tych urządzeń przy odpowiedniej dbałości o stan techniczny pojazdu i właściwej eksploatacji jest długa, może wynosić nawet 200 tys. km przebiegu, jednak nawet drobne uchybienia w stanie technicznym prowadzą do ich szybkiej degradacji.

Normy dopuszczalnej zawartości zanieczyszczeń w spalinach z pojazdów drogowych są dwóch rodzajów. Historycznie pierwszym są normy eksploatacyjne. Są to dopuszczalne zawartości zanieczyszczeń w spalinach mierzone w pojazdach po

czas ich okresowych przeglądów, teoretycznie również podczas kontroli na drodze. W Polsce parametry te są zawarte w Rozporządzeniu Ministra Infrastruktury w sprawie warunków technicznych pojazdów z 2013 r., poz. 951. Normy te są bardzo łagodne, nie regulują zawartości NO_x i dziś wydają się anachroniczne. Rozporządzenie podaje dopuszczalne wartości: emisji CO i emisji węglowodorów (obowiązuje tylko pojazdy wyprodukowane od 1.07.1995 do 30.04.2004), współczynnika nadmiaru powietrza λ (obowiązuje tylko pojazdy wyposażone w sondę), oraz wartość zadymienia spalin, tylko dla pojazdów z silnikiem ZS. Warto dodać, że wartość zadymienia nie jest miarą stężenia pyłu a jedynie miarą zawartości sadzy. Norma zadymienia jest przy tym tak łagodna, że mogą ją spełniać nawet samochody z nielegalnie usuniętym filtrem DPF. Pomiar zadymienia tak zwanym dymomierzem jest technologicznie trudny i przyrządy mają słabą czułość. Norma emisji CO jest tak mało wymagająca, że w kolejnych przeglądach obecnie 12-letni, ale starannie serwisowany samochód autora (o małym przebiegu, jak to u ekologów), zgodny z normą Euro 4 emituje zaledwie 2% dopuszczalnej wartości.

Podobnie mało wymagające są normy eksploatacyjne w całej UE i stąd wzięły się strefy czystego transportu, do których ogranicza się jazd pojazdów, których emisja jest zgodna z prawem, ale zbyt szkodliwa dla zdrowia mieszkańców.

Drugim rodzajem są normy homologacyjne, obowiązujące producentów samochodów. W UE i w Polsce obowiązują normy Euro – od wprowadzonej po raz pierwszy w 1992 r. normy Euro 1 do aktualnej, obowiązującej od września 2015 r. normy Euro 6. Różnice w dopuszczalnych emisjach pomiędzy tymi normami są wielokrotne, dopuszczalną emisję CO zmniejszono ponad pięciokrotnie, a emisję pyłu – 28-krotnie. Nowe normy (Euro 5 i 6) obejmują też więcej substancji: CO, NO_x, węglowodory łącznie, węglowodory niemetanowe oraz pył z silników benzynowych. W przypadku pyłu normowana jest zarówno masa emisji w g/km, jak i dopuszczalna liczba wyemitowanych cząstek na jeden kilometr jazdy.

Pojazdy z silnikiem elektrycznym. Pojazdy te można uznać za bezemisyjne, gdy są zasilane energią elektryczną produkowaną w sposób bezemisyjny. Jest to uproszczenie, ponieważ nie uwzględnia emisji przypadających na ich produkcję, ocenianych jako wyższe niż w przypadku pojazdów konwencjonalnych.

Ocenę taką przeprowadziła firma konsultacyjna Ricardo, biorąc pod uwagę obecną światową strukturę źródeł energii elektrycznej wykorzystywanych w produkcji samochodów i akumulatorów. Łączną emisję CO₂ przypadającą na wyprodukowanie jednego pojazdu benzynowego oszacowano na 5,6 Mg, a w przypadku pojazdu elektrycznego na 8,8 Mg. To duża różnica, która jest równa emisji CO₂ z przejazdu 27 000 km nowoczesnym samochodem osobowym z silnikiem benzynowym. W tym samym raporcie średnią emisję CO₂ w całym cyklu życia pojazdu benzynowego oszacowano na 24 Mg, a z pojazdu elektrycznego na 19 Mg. Oszacowanie to ponownie bierze pod uwagę obecną średnią strukturę źródeł energii elektrycznej.

Dane o emisjach z jazdy umożliwiają bardziej szczegółowe porównanie emisji polskimi. W Niemczech w 2018 r. udział energii produkowanej z węgla (brutto i kamicennego) wynosił 40%. Przy nieznacznie większym udziale tej energii w wcześniejszych latach pośrednią emisję CO₂ z samochodu elektrycznego oceniono na 70–117 g/km (Kolarova i in., 2018). W tym samym czasie średnia emisja z nowych samochodów benzynowych oceniano na 118 g/km. Według szacunków amerykańskich, przy średnim udziale energii elektrycznej z paliw kopalnych w szacującym w USA ok. 64%, emisja CO₂ z samochodów elektrycznych jest w porównaniu taka sama jak z konwencjonalnych. W stanach, gdzie udział ten jest wyższy, uważa się ogólne korzyści ekologiczne z samochodów elektrycznych za dyskusyjne. W warunkach polskich, gdzie udział energii z paliw kopalnych jest ponad dwukrotnie większy niż w Niemczech, emisję CO₂ z samochodu elektrycznego można przegnozować na 140–240 g/km, a więc znacząco więcej niż z nowoczesnych samochodów spalinowych.

Znacznie korzystniej dla samochodów elektrycznych przedstawia się emisja innych niż CO₂ zanieczyszczeń powietrza. Energetyka emituje je poza skupiskami ludzkimi i nawet w Polsce, kraju o dominującym udziale energii ze źródeł emitujących zanieczyszczenia (węgiel i biomasa) udział energetyki w łącznym zagrożeniu zdrowotnym według szacunku autora jest mniejszy niż 10% (więcej w rozdz. 8).

Pojazdy rolnicze i pozadrogowe. Duża część emisji pochodzi z obszernej grupy urządzeń łącznie nazywanych pozadrogowymi maszynami ruchomymi (*Non-Road Mobile Machinery*, NRMM). Należą do nich zarówno wszelkie pojazdy, nieporuszające się po drogach, jak: lokomotywy, statki żeglugi śródlądowej, quady, skuter śnieżne, maszyny, które mogą się same poruszać (ciągniki, kombajny), jak i takie, które można transportować. Do grupy tej należą też maszyny do prac ziemnych, budowlanych, drogowych i innych – koparki, ładowarki, spycharki, walce i liczne inne.

Standardy emisyjne dla większości z tych pojazdów i urządzeń zaczęto wprowadzać później niż dla pojazdów drogowych. Standardy te były i są nadal mniej wymagające, stąd emisje z tych źródeł są znaczące. Unia Europejska wprowadzała standardy emisyjne dla tej grupy stopniowo, tak zwanymi etapami. Są to standardy dla producentów, podobnie jak standardy Euro dla pojazdów drogowych. Od 2016 r. obowiązują Rozporządzenie (UE) nr 1628. Wyznacza ono maksymalne wartości emisji z maszyny bądź pojazdu, osobno dla silników ZI i ZS, w kilku klasach mocy. Regulowane są emisje tych samych substancji, co w pojazdach drogowych, czyli CO, NO_x, węglowodory i pył, w tym ostatnim przypadku w urządzeniach średniej mocy również liczba cząstek. Wartości są zgodne z amerykańskimi, a w przypadku emisji pyłu nawet ostrzejsze. Nowością w tym rozporządzeniu jest objęcie standardami urządzeń wszystkich mocy – dodano klasy 0-8 kW i 8-19 kW, oraz klasę powyżej 560 kW.

Emisje z tych źródeł są tak duże, że w USA udział emisji pyłu ze źródeł pozadrogowych ocenia się na 60% łącznej emisji ze źródeł drogowych i poza-drogowych, a w Niemczech odpowiednio na 53%. W emisji tlenków azotu udziały te wynoszą: w USA 38%, w Niemczech 18%.

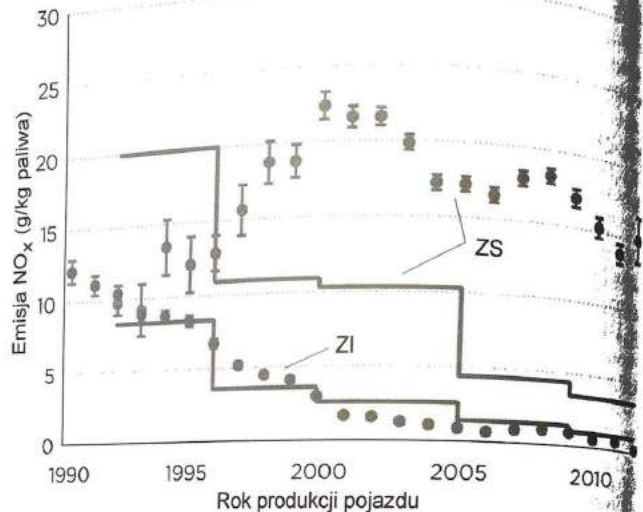
3.2.13.2. Charakterystyka parku samochodowego

Istnieją nowe technologie zdalnego pomiaru emisji zanieczyszczeń z samochodów, umożliwiające ich prowadzenie bez żadnej ingerencji w płynny ruch pojazdów. W pomiarze wykorzystuje się spektroskopię absorpcyjną z użyciem promieniowania ultrafioletowego i podczerwonego, a w nowszej wersji laserowego. Konkretnie mierzy się tłumienie wiązki światła po przejściu przez strefę powietrza zawierającą spaliny. Technika ta nie jest jak dotąd prawnie obowiązującym sposobem kontroli, ale wykorzystując ją, przeprowadzono dużo kampanii pomiarowych w wielu miastach USA i Europy. Pomimo, że wyniki badań prowadzonych różnymi wariantami tej technologii bywają różne, warto się z nimi zapoznać, ponieważ większość pojazdów to te same obserwacje, prowadząc do cennych wskazówek, jak skutecznie ograniczać emisje.

Główny wspólny wniosek z tych kampanii mówi, że rzeczywista emisja w ruchu jest znacznie wyższa niż podawana w normach Euro. Dotyczy to wszystkich samochodów, włącznie z całkiem nowymi. Szczególnie rażąco odstępstwo występuje w przypadku pojazdów z silnikiem ZS i emisji tlenków azotu. Na rys. 3.7 porównano pułapy emisji NO_x według kolejnych norm Euro i emisje rzeczywiste.

Poniżej będą stosowane skrótowe zapisy: „samochody ZI (ZS)” i „samochody Euro 6 (5 itd.)”. Na rys. 3.7 widać, że w samochodach ZI emisja NO_x rośnie dość równomiernie wraz z wiekiem pojazdu i idąc wstecz do normy Euro 3 utrzymuje się na umiarkowanym poziomie. W całym zakresie wieku pojazdów zmierzone emisje są zbliżone do norm Euro. Natomiast w samochodach ZS emisje znacznie przekraczają normy. Przekroczenie jest szczególnie widoczne w samochodach nowszych, co potwierdza, że stosowane w badaniach homologacyjnych testy NEDC całkowicie różniły się z rzeczywistością i umożliwiały manipulacje przez producentów, czyniąc w praktyce nowe wymagające normy Euro 5 i 6 fikcyjnymi. Testy NEDC zostały już zastąpione przez nowe testy WLTP, nieco lepiej oddające warunki rzeczywiste. Najciekawsze, że według danych z rys. 3.7 w najstarszych samochodach ZS z lat 90. emisje były niższe niż średnio w samochodach z pierwszej dekady obecnego stulecia.

Z innych kampanii pomiarów zdalnych wynika, że rozbieżność między normami Euro i rzeczywistą emisją w samochodach ZS jest jeszcze wyższa w przypadku emisji pyłu. Emisja pyłu jest niewielka w samochodach Euro 6, ale bardzo duża w pojazdach ze wszystkich wcześniejszych norm.



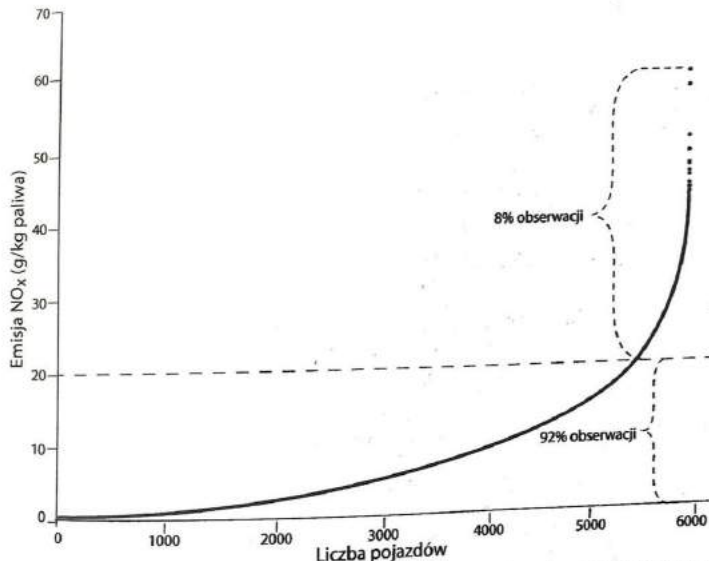
Rys. 3.7. Linie łamane – dopuszczalne emisje NO_x zgodnie z kolejnymi normami od Euro 1 do Euro 5, osobno dla pojazdów z silnikami ZS i ZI. Punktowe wyniki pomiarów (wraz z błędami standardowymi) – średnie wartości uzyskane w pomiarach zdalnych w Zurychu w latach 2000–2012 (Borken-Kleefeld i Dallmann, 2018)

W Polsce pilotażowe pomiary zdalne były prowadzone w czasie pisania tej książki, stąd brak jest danych, które pozwoliłyby ocenić specyfikę emisji w kraju. Z uwagi na wysoki średni wiek pojazdów porównania z krajami Europy Zachodniej mogłyby prowadzić do błędnych wniosków. Jedynym miastem w Europie Środkowej, w którym pomiary zdalne były prowadzone wcześniej jest Sofia. Był to trwający dziesięć dni pilotażowy program przeprowadzony w 2017 r. Można założyć, że struktura parku samochodowego jest tam bliższa polskiej. Wyniki z Sofii są zaskakujące, ponieważ pokazują na dużo szybszy wzrost emisji wraz z wiekiem samochodów, niż zaobserwowano w krajach Europy Zachodniej i USA. Trudno wskazać przyczynę, być może powodem jest niższa dbałość o stan techniczny pojazdów. Słaba dbałość szczególnie przyspiesza zużycie urządzeń redukujących emisję spalin – filtrów DPF i katalizatorów.

W wynikach badań w Sofii widoczne jest, że w grupie samochodów ZI największy wzrost emisji ma miejsce pomiędzy pojazdami Euro 4 i starszymi. W obu grupach pojazdów zachodzi duża i rosnąca z wiekiem samochodów rozbieżność między normami Euro a rzeczywistymi emisjami. W przypadku pojazdów ZS i emisji pyłów rozbieżność jest umiarkowana w pojazdach Euro 6 i Euro 5 i staje się dramatycznie

duża w pojazdach starszych. Wynika stąd bardzo silny sygnał ostrzegawczy: największym zagrożeniem na drogach są samochody ZS niespełniające norm Euro 6 ani Euro 5. Te starsze normy nie wymagały montowania filtrów DPF, co jest bardzo wyraźnie widoczne w wynikach. W samochodach ZS występuje też silna rozbieżność w emisji węglowodorów, tym razem zachodzi ona również w całkiem nowych pojazdach Euro 6. Najmniejsza rozbieżność zachodzi w emisji CO.

Z badań tych wynika jeszcze jedna bardzo ważna informacja. Nieliczna grupa pojazdów o wyjątkowo wysokich wartościach emisji ma bardzo duży udział w łącznej emisji z całego sektora transportu i to na nich w pierwszej kolejności należy skupić uwagę, chcąc szybko ograniczać emisje. Na rys. 3.8 przedstawiono rozkład emisji NO_x z pojazdów ZS. Wyniki są ograniczone do dość nowych pojazdów: samochodów do 3,5 tony tylko zgodnych z normą Euro 6 oraz ciężarówek i autobusów zgodnych z normami Euro IV do Euro VI. Te ostatnie normy to odpowiedniki norm Euro 4-6 dla tej grupy pojazdów, ale w odróżnieniu od norm dla lekkich pojazdów dotyczą silników a nie pojazdów. Badania przeprowadzono w Szkocji wiosną 2017 r.



Rys. 3.8. Wyniki badań emisji NO_x z 5922 pojazdów ZS spełniających normy Euro 6 i Euro IV-VI, w Szkocji w 2017 r. Każdy zmierzony pojazd ma przypisaną wartość emisji, pojazdy są uszeregowane na osi poziomej w kolejności rosnącej emisji (dzięki uprzejmości firmy H.E.A.T., Knoxville, USA)

Pozioma linia na wykresie wzdłuż wartości 20 g/kg została wyznaczona jedynie jako granica pojazdów o szczególnie wysokiej emisji. Aż 8% zmierzonych pojazdów przekraczało tę wartość. Zgodny z normą Euro 6 limit emisji dla samochodów osobowych wyrażony w tej jednostce wynosi tylko 1,9 g/kg.

Z wyników na rys. 3.8 wynika ważny wniosek. Zakładając, że 8% najbrudniejszych samochodów zostanie wyeliminowanych z ruchu, łączna emisja obniżona zostanie o 25%. Na podstawie innych pomiarów, które tym razem dotyczyły wyłącznie pojazdów osobowych ZS z normą Euro 6 założono, że 5% najgorszych zostanie wyeliminowanych i że wtedy ich emisja obniży się na tyle, że będą mieściły się w 75% części samochodów (czyli w przedziale nieobjmującym 25% najbrudniejszych). Wtedy łączna emisja obniży się o 9,6%. Gdyby te obliczenia odnieść do najlepszych warunków, to redukcje osiągnięte przez wyeliminowanie albo naprawę najbrudniejszych pojazdów byłyby większe, ponieważ oba powyższe oszacowania dotyczą dość czystych samochodów (w większości Euro 6, również Euro IV-VI).

Znacznie jaskrawiej tendencja ta wygląda w wynikach dotyczących wszystkich samochodów osobowych (bez ograniczania ze względu na normę Euro), przeprowadzonych za pomocą nieco innej technologii w Sofii. Wyniki tych pomiarów, przedstawiono w tabeli 3.16.

Tabela 3.16. Udział drobnej części najbardziej emisyjnych pojazdów w łącznej emisji samochodów osobowych w Sofii w 2017 r.

Zanieczyszczenie	CO	PM	Węglowodory	NO _x
Odszetek najbardziej emisyjnych pojazdów (%)	0,69	1,38	1,21	3,33
Udział powyższych w łącznej emisji wszystkich pojazdów (%)	24,1	23,7	21,1	20,2

Za pomocą tej samej technologii przeprowadzono badania w Madrycie w 2019 r. Wyniki tych pomiarów prezentuje tabela 3.17. Tym razem brak danych o rodzaju pojazdów, których dotyczą wyniki.

Tabela 3.17. Udział drobnej części najbardziej emisyjnych pojazdów w łącznej emisji w Madrycie, pomiary z 2019 r. (na podstawie: LIFE GySTRA, 2019)

Zanieczyszczenie	CO	PM	Węglowodory	NO _x
Odszetek najbardziej emisyjnych pojazdów (%)	2	2	1	2
Udział powyższych w łącznej emisji wszystkich pojazdów (%)	26,75	39,6	49,6	42,4

Wyniki przedstawione na rys. 3.8 i w tabelach 3.16 i 3.17 wyraźnie wskazują najbardziej efektywny kierunek obniżania emisji transportowych: naprawa lub eliminacja z ruchu najbrudniejszych pojazdów. Wniosek ten pozostanie w mocy nawet gdyby wyniki z tabel 3.16 i 3.17 okazały się skrajne.

Inne istotne obserwacje z kilku kampanii pomiarów zdalnych podsumowano poniżej.

1. Emisje NO_x z samochodów ZS, określonego modelu i z danego roku produkcji, wyposażonych w katalizator, w ciągu kolejnych lat systematycznie rosną. Wzrost ten zależy od modelu osiada 50% w ciągu trzech, czterech albo pięciu lat.
2. Emisje NO_x są mocno zależne od temperatury zewnętrznej. Pojazdy ZS osiągają minimum emisji w zakresie 19–26 °C. W temperaturze 8 °C emisje są już wyższe o 57%. Badania przeprowadzone w USA nie obejmowały niższych temperatur. Może to być jedna z przyczyn obserwowanego w Polsce ponad dwukrotnie większego stężenia NO_x zimą niż latem.
3. Z badań w Szkocji wynika ranking producentów. Uzyskano go na podstawie emisji NO_x z samochodów ZS, badaniem objęto 22 marki. Najczystsze są samochody Toyota i Mini. Na przeciwnym biegunie znalazły się pojazdy Audi, nieco mniej zanieczyszczały Vauxhall i Volkswagen.

Najważniejsze wnioski z ostatniej dużej kampanii pomiarów zdalnych, przeprowadzonej w Paryżu latem 2018 r., przedstawiono poniżej (Dallmann i in., 2019).

1. Emisje NO_x z samochodów ZS Euro 6 były:
 - sześć razy wyższe od podanych w normie,
 - 4,8 razy wyższe niż z samochodów benzynowych Euro 6,
 - tylko o 18% niższe od emisji z najstarszych samochodów benzynowych.
2. Między pojazdami ZS Euro 2 i Euro 5 jest zaledwie mała poprawa w emisji NO_x, w Euro 6 widoczna jest umiarkowana poprawa.
3. Autobusy Euro VI emitują mniej NO_x niż samochody osobowe ZS Euro 6.

Dodatkowo w kampanii tej stwierdzono, że pojazd dwukołowy lub trzykołowy emituje znacznie więcej CO, pyłu i NO_x niż benzynowy samochód osobowy, mając więc one nieproporcjonalnie duży wkład do zanieczyszczeń powietrza.

3.2.14. Transport morski

Ten obszar spalania paliw ma zaskakująco duży wkład w łączne emisje zanieczyszczeń powietrza. Jest to efekt bardzo słabej regulacji w tym obszarze. Jak dotąd w UE regulowana jest tylko pośrednio emisja SO₂ z transportu morskiego (co wskazuje na słabe tempo reakcji UE na aktualne zagrożenia ekologiczne). Kolejne łagodna regulacje wprowadzane były dopiero od 2010 r. Od 2015 r. obowiązują strefy

ograniczonej emisji siarki (Morze Północne i Morze Bałtyckie), w których nie jest używane paliwo o zawartości siarki wyższej niż 0,1%. Na pozostałych akwenach UE limit ten wynosił 3,5%, a od 2020 r. jest zaostrzony do 0,5%.

Łączna emisja pyłu PM_{2,5} z transportu morskiego w morzach wokół UE wyniosła 200 Gg, co stanowi aż 15% łącznej antropogenicznej emisji lądowej z paliwami o równie 1350 Gg. Morskie emisje SO₂ wynoszą ok. 20% emisji lądowych, a emisje NO_x – ok. 25% lądowych. Emisje te przyczyniają się do powstawania kwaśnych deszczy, ale ich bezpośrednie oddziaływanie na lądzie jest ograniczone do terenów przybrzeżnych.

Na tych terenach emisje morskie odpowiedzialne są bezpośrednio za 1–7% stężeń pyłu PM₁₀, 1–14% stężeń pyłu PM_{2,5} i co najmniej 11% stężeń pyłu PM₁. W emisji morskich do stężeń NO₂ waha się od 7 do 24%, przy czym najwyższe wartości osiąga w Holandii i Danii. Wpływ morskich emisji SO₂ stwierdzono w Szwecji i Hiszpanii. Morskie emisje w przybrzeżnych obszarach miejskich mogą mieć też istotny wkład w formowanie pyłów wtórnych (Viana i in., 2014).

3.3. Inne antropogeniczne źródła zanieczyszczeń

3.3.1. Źródła przemysłowe

Większość przemysłowych procesów produkcyjnych powoduje emisje gazów i pyłów do powietrza, przy czym największy wkład wnosi tu przemysł chemiczny. Emisje przemysłowe zawsze powinny być redukowane za pomocą najlepszych dostępnych technologii (*Best Available Technology*, BAT), co oczywiście wymaga nakładów finansowych.

Przemysł metalurgiczny. W przemyśle hutniczym w ostatnich dziesięcioleciach nastąpił bardzo znaczący postęp technologiczny, który ograniczył zanieczyszczenie powietrza. Tym niemniej, produkcja ta wydziela tlenki metali i pyły różnego rodzaju tworzące aerozole, organiczne i nieorganiczne gazy. Topienie żelaza powoduje emisję aerozolu olejowego. Żelazo rudy zawierają fluorki, to nastąpi emisja związków fluoru w postaci pyłowej i gazowej. Duże emisje pochodzą z pieców do wytopu żelaza, żeliwiaków. Żeliwiak bez odpowiednich instalacji chroniących powietrze musi wypuszczać do 50 kg pyłów i par oleju w ciągu jednej godziny.

Źródłem intensywnych emisji jest zazwyczaj związana z produkcją stali produkcja koksu. Wytwarza ona ok. 40 wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA), formaldehyd, akroleinę, aldehydy alifatyczne, tlenek węgla, amoniak, tlenek azotu, fenol, kadm, arsen i rtęć. Piece koksownicze są znaczącym źródłem związków rakotwórczych (Vallero, 2014). Większość masy tych produktów jest gromadzona jako gaz koksowniczy, jednak część nieuchronnie ulatuje do atmosfery.

Innym poważnym zagrożeniem dla powietrza i całego środowiska jest wytopianie metali nieżelaznych z rud siarczkowych – miedzi, ołowiu i cynku. Jego skutkiem jest wprowadzanie do powietrza ogromnych ilości dwutlenku siarki. Tu również, kosztem znacznych nakładów bardzo znacząco ograniczono emisje, ale ich skutki w postaci zniszczeń roślinności w pobliżu tych zakładów są nadal widoczne. W pobliżu Miasteczka Śląskiego, gdzie znajduje się huta cynku, stwierdzono wysokie stężenia metali ciężkich w ściółce leśnej okolicznych lasów (Pająk i Jasiak, 2010). Historycznym już problemem była katastrofalna emisja fluorków z hut aluminium. Na szczęście wprowadzenie na całym świecie surowych norm emisyjnych zmusiło producentów do poniesienia wysokich nakładów na nowe technologie, często przekraczających wartość oryginalnej inwestycji, co poskutkowało znaczącym spadkiem tych emisji. Produkcja innych metali nieżelaznych wprowadza do atmosfery toksyczne tlenki metali w postaci pyłów o małych drobinach, na przykład w przypadku cynku o rozmiarach od 0,03 do 0,3 μm. Szczególnie trujący jest ołów i jego tlenki.

Produkcja żywic. Są to substancje złożone ze związków organicznych, stanowią podstawowe składniki tworzyw sztucznych, powłok nakładanych na papier i inne powierzchnie. Przy ich produkcji niezbędne jest podgrzewanie, w wyniku którego wydzielają się gazy, których dużą część przenika do atmosfery. Na przykład, w jednym z procesów pokrywania żywicą porowatego papieru używanego jako separatory w bateriach, którego roczna światowa produkcja to ok. 500 mln m², 85% żywicy zakupionej jako surowiec ulatywało do powietrza (Weber, 2014; Vallero, 2014). Niektóre związki pomocnicze używane w tej produkcji łatwo rozpuszczają się w wodzie, przez co z parą wodną łatwiej przenikają do powietrza, ale mogą też przedostawać się do wód powierzchniowych i podziemnych.

Produkcja lakierów i farb, malowanie. W ich produkcji występuje podgrzewanie i spowodowane nim emisje substancji gazowych, na przykład akroleiny czy związków siarki. Wysychanie powłok lakierniczych i malarskich polega na odparowaniu licznych lotnych związków organicznych (LZO), w tym alkenów, węglowodorów aromatycznych i aldehydów, które przy udziale światła słonecznego tworzą szkodliwy ozon. Szczególnie intensywne emisje pochodzą z wyrażania powłok lakierniczych, na przykład w przemyśle motoryzacyjnym. W krajach rozwiniętych emisje te są ograniczane za pomocą odpowiednich technologii (Kim, 2011). Część tych substancji łatwo rozpuszcza się w wodzie.

Graffiti, zjawisko kulturowe związane zazwyczaj z estetyką czy zagrożeniem substancji zabytkowej, są na tyle istotnym źródłem emisji lotnych związków organicznych, że kilka lat temu w USA prowadzono starania na rzecz ujęcia go w krajowym budżecie emisji zanieczyszczeń powietrza. Ocenia się, że łączna roczna emisja LZO w USA wynosiła w 2010 r. ok. 4900 ton, w tym większość pochodziła nie z samych walców graffiti, ale z ich zamalowywania. W wyniku użycia jednej puszki farby malunków graffiti, ale z ich zamalowywania. W wyniku użycia jednej puszki farby ulatuje w powietrze ok. 0,18 kg zanieczyszczeń. W hrabstwie Clark County łączne emisje z malunków i pokrywania ich farbą były wyższe od tych, które pochodziły

z kilku procesów produkcyjnych w tym hrabstwie, z których każdy jest monitorowany przez EPA (amerykańską Agencję Ochrony Środowiska) (Leskys, 2010)

Produkcja petrochemiczna składa się, z procesów hermetycznych, więc emisje to tylko ich efektem ubocznym. Ich źródłem są procesy redukcji ciśnienia, wentylacji i nieszczelności. Pomimo rygorystycznego ich kontrolowania, tak z powodów ekonomicznych (wysoka wartość wyparowanych paliw), jak i regulacji prawnych, emisje są znaczące. Rafinacji jednej tony ropy towarzyszy emisja od 0,1 do 3 kg pyłu od 0,2 do 0,6 kg tlenków siarki, 0,05 do 0,6 kg tlenków azotu oraz lotnych związków organicznych, np. 2,5 g benzenu, toluenu i ksylenu. W 2011 r. w USA rafinerie wypuściły do powietrza łącznie 26 tys. ton toksycznych zanieczyszczeń (EPA, 2011). W razie wystąpienia pożaru w rafinerii emisje mogą być katastrofalne.

Produkcja kwasów. Jednym z najczęściej produkowanych kwasów jest kwas siarkowy. Produkcja ta powoduje wprowadzanie do powietrza gazów zawierających siarkowodór i aerozoli zawierających krople o rozmiarach do 10 μm z trójtlenkiem siarki (SO_3) lub kwasem siarkowym. Niszczą one roślinność, farby, metale i włókna syntetyczne. Produkcja innych kwasów – azotowego, octowego czy fosforowego, obok emisji aerozoli towarzyszących samym procesom może wytwarzać inne toksyczne lub nie toksyczne gazy.

Produkcja mydeł i detergentów. Produkcja ta wytwarza odory pochodzące z stacji chemicznych, tłuszczów i olejów, może również emitować pyły z procesów suszenia i formowania. Emisje z produkcji detergentów mają skład zbliżony do tego z rafinacji ropy naftowej.

Produkcja nawozów fosforanowych jest źródłem pyłów i gazowych fluorokwasy, emisje są dotkliwe w pobliżu tych zakładów.

Produkcja następujących nieorganicznych związków chemicznych wiąże się z wprowadzaniem do powietrza związanych z nią substancji: wapno – pył wapniowy o zasadowym odczynie, mogący powodować alergię; soda – amoniak (aerazol); azotan amonowy – amoniak, tlenki azotu; chlor – chlor, kwas solny; brom – brom i jego związki w stanie lotnym, chlor, radionuklidy (Vallero, 2014).

Produkcja materiałów budowlanych i mineralnych, budownictwo. Produkcja cementu, talku, kredy, nierozzerwalnie łączy się z generowaniem wielkich ilości pyłu na prawie każdym etapie produkcji, w wyniku cięcia, mielenia, suszenia i przesuwania materiałów. Znacząca jest frakcja pyłów drobnych, które mogą przenikać do płuc. W pracy Sommy i in. (2006) zbadano stężenia pyłu w jednej z włoskich wytwórni cementu z nowoczesnym procesem technologicznym. Stężenie frakcji wdechowej (PM_{10} , patrz rozdz. 6.3) wynosiło od 250 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ na wydziale mielenia do 1500 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ na wydziale pakowania. W zależności od rodzaju użytych skał, w materiale lotnym mogą znaleźć się też włókna, szczególnie azbestu. Jednak wszystkie etapy produkcji mogą być prowadzone w pomieszczeniach zamkniętych, co pozwala zredukować

emisje na zewnątrz. W produkcji szkła występują znaczące emisje pyłu o rozmiarach zbyt dużych, aby stanowiły zagrożenie, mogą natomiast mieć miejsce emisje drobnych pyłów pochodzących z przetwarzania surowców. Mogą też nastąpić intensywne, ale krótkotrwałe emisje gazów i pyłów podczas wydmuchiwania szkła, wynikające z kontaktu stopionego szkła z nasmarowaną formą.

Duże ilości pyłu powstają podczas rozbiórki budynków i prac remontowych. Głównym składnikiem jest dwutlenek krzemu (krzemionka) w postaci krystalicznej albo bezpostaciowej, jest też pył drzewny, może być również azbest i ołów. Krzemionka krystaliczna ma rozpoznane własności rakotwórcze. Źródłem pyłów krzemionkowych jest też cięcie i szlifowanie podczas prac budowlanych. W krajach rozwiniętych jest też cięcie i szlifowanie podczas prac budowlanych przywiązuje się dużą wagę.

Przemysł drzewny i papierniczy. Ścinka drzew i późniejszy ich transport po nieutwardzonych drogach są źródłem pyłu. Późniejsze przetwarzanie mechaniczne drewna i jego suszenie powodują wprowadzanie do powietrza mikroskopijnych włókien drzewnych oraz mniejszej ilości lotnych związków organicznych. Produkcja siarczanowej masy celulozowej, najczęściej stosowana w tym przemyśle, powoduje emisje pyłów, zredukowanych związków siarki o silnym nieprzyjemnym zapachu i tlenków siarki. Przy braku odpowiednich urządzeń redukujących emisje z wytwarzania masy celulozowej, zapachy z zakładów papierniczych mogą być odczuwane w odległościach nawet do 100 km. Bielenie papieru zgodnie z tradycyjną technologią jest znaczącym źródłem dioksyn, ale nowe technologie zmniejszyły zużycie chloru i tym samym ich powstawanie (Vallero, 2014). Pokrewne dioksynom toksyczne polichlorowane bifenyle (PCB) były składnikiem powszechnie używanych do początku stulecia papierów samokopiujących. Badania wykazały związek ich intensywnego użytkowania w słabo wentylowanych pomieszczeniach biurowych ze wzrostem zachorowalności. Nieznaczące ilości PCB krążą do dziś w produktach papierniczych w wyniku przetwarzania makulatury.

Produkcja urządzeń elektrycznych i elektronicznych. Przemysły te emitują liczne gazy, głównie lotne związki organiczne. W przemyśle elektronicznym są one skutkiem użytkowania różnych substancji w procesach nakładania powłok, czyszczenia i trawienia. Na przykład, produkcja tak zwanych płytek drukowanych, które są podstawą łączącą wszystkie elementy w urządzeniach elektronicznych, wymaga użycia wielu szkodliwych związków chemicznych – rozpuszczalników, związków arsenu, kwasów, metali ciężkich i pociąga za sobą emisje lotnych związków organicznych, pyłów i amoniaku. W krajach rozwiniętych emisje te są starannie ograniczane.

W drugiej połowie XX w. w przemyśle elektrycznym stosowano toksyczne polichlorowane bifenyle (PCB) w produkcji olejów transformatorowych oraz izolatorów w wysokonapięciowych kondensatorach. Od urządzeń elektrycznych i elektronicznych oczekuje się długiej i niezawodnej pracy w zmiennych warunkach klimatycznych. PCB jest doskonałym dielektrykiem o wysokiej stabilności chemicznej, która

jednak stanowi problem wtedy, kiedy PCB przenikają do środowiska, ponieważ to bardzo trwałe związki. Większa część PCB trafia do gruntu i wody, jednak od czasu zakazano do końca XX w., ale w 2006 r. oceniano, że z 1 mln ton łącznie wyprodukowanego w skali świata PCB, 40% było jeszcze w użyciu. Przedmiotem badań specjalistów były kraje dawnej Europy Wschodniej, w tym Polski, w których produkowano PCB w nieznanych ilościach, a na Słowacji w 2002 r. przechowywano jeszcze zapasy 20 tys. ton.

Zużyte oleje transformatorowe są jedną z ważniejszych „bomb ekologicznych” zagrożających społeczeństwom, w których kontrola odpadów jest słaba. Nie wiesz czy nie płonęły one w Polsce podczas plagi pożarów wysypisk w 2018 r. Grozi im to są pożary transformatorów, wypadek taki miał miejsce w 1981 r. w Binghamie w USA w budynku biurowym. Produkty spalania zostały rozprowadzone systemem wentylacji do wszystkich pomieszczeń i zatruciu uległo kilkaset osób. Intensywne odkażanie umożliwiające ponowne używanie budynku trwało przez dwa lata (Makles i in., 2001).

Urządzenia elektroniczne są szczególnie uciążliwe w ostatnim etapie życia produktów. Ich utylizacja jest kosztowna i jedynymi materiałami, które można odzyskać są metale.

Ocenia się, że rocznie świat wytwarza między 20 a 50 mln ton odpadów elektronicznych, które w większości trafiają na wysypiska lub są spalane. W przypadku spalania stają się źródłem dioksyn.

Inne uciążliwe obszary produkcji to garbarnie, hodowle zwierząt, zakłady utylizacji, niektóre typy przetwórstwa żywności, na przykład ryb. Głównym problemem nie są odory, ale mogą wystąpić emisje szkodliwych związków – chromu z garbarni i tlenków azotu i metanu z ferm hodowlanych.

Sztuczne nanocząstki. Nanotechnologie są jedną z najszybciej rozwijających się nowych technologii, mówi się o nich, że mogą być siłą napędową nowej rewolucji przemysłowej. Ich przewidywane zastosowania są tak szerokie, że nie da się ich krótkowo wymienić, jednym z głównych obszarów będzie medycyna. Obecnie większość sztucznie produkowanych nanocząstek są marginalne w porównaniu do ich ilości kontrolowanej emisji z różnych źródeł, przede wszystkim procesów spalania. Jedną z największych ilości celowo wytwarzanych nanocząstek będzie gwałtownie rosła i wraz z ich coraz szerszym stosowaniem będzie wzrastać ekspozycja ludzi na ich oddziaływanie. Ryzyko zdrowotne związane z działaniem sztucznych nanocząstek dla układu nerwowego zostało już potwierdzone (Genc i in., 2012). Dlatego już dziś musimy przygotowywać strategię ochrony przed tym nowym rodzajem zanieczyszczenia.

3.3.2. Źródła poza przemysłem

Składowiska odpadów komunalnych. W początkowym okresie ich eksploatacji (rzędu lat) wydzielają się duże ilości dwutlenku węgla. W późniejszym, po powstaniu warunków beztlenowych, dominuje fermentacja beztlenowa, której produktem jest gaz składowiskowy o następującym składzie:

- metan – 50%,
- dwutlenek węgla – 50%,
- niemetanowe lotne związki organiczne (NMLZO, ang. NMVOC), związki nieorganiczne, np. siarkowodor.

W prawidłowo zagospodarowanych składowiskach duża część gazu składowiskowego jest gromadzona za pomocą systemu studzienek gazowych. W nowoczesnych składowiskach możliwe jest przechwylenie ponad 90% wytwarzającego się gazu. Metan, obok dużego wkładu w globalne ocieplenie, może wypierać tlen z gleby, powodując usychanie roślinności w najbliższym otoczeniu, wreszcie wnosi ryzyko pożaru. Jego prymitywne zagospodarowanie polega na spalaniu celem rozkładu metanu, zaś prawidłowe to spalanie z odzyskiwaniem energii, typowo w lokalnym generatorze prądu.

Rolnictwo wprowadza do środowiska duże ilości środków ochrony roślin – pestycydów, które są toksyczne a niektóre z nich są rakotwórcze. Zaliczane są do grupy trwałych zanieczyszczeń organicznych, które mogą trwać w niezmiennym stanie przez wiele lat. Łatwo ulatniają się one do powietrza i przylegają do cząstek pyłu, z którymi mogą przemieszczać się na znaczne odległości. Szczęśliwie dla naszego zdrowia, ich czas połowicznego rozpadu w powietrzu jest znacznie krótszy, rzędu dni.

Według informacji Krajowej Administracji Skarbowej narasta proceder handlu nielegalnymi środkami ochrony roślin. Ocenia się, że w krajach naszego regionu może on stanowić 25% rynku. To wielkie zagrożenie dla ekosystemów, rolników i żywności oraz potencjalne kolejne źródło niebezpiecznych zanieczyszczeń powietrza, którego wielkość trudno ocenić.

Zwierzęta hodowlane są źródłem ok. 75% całkowitej emisji amoniaku do atmosfery. Zwierzęta te oraz odpady rolnicze łącznie są źródłem ok. 34% całkowitej emisji metanu do atmosfery.

Dużym źródłem emisji są pojazdy i maszyny rolnicze (o pojazdach wspomniano w rozdz. 3.2.13.1). Szczególnie wysokie emisje stwierdzono z dwusuwowych pól spalinowych, na przykład emisje CO i NO_x piły o mocy 2,5 kW były ok. 200 razy większe niż z kombajnu do wycinki drzew (Merkisz, 2011).

Unoszenie pyłu z dróg. Przejazd po drodze nieutwardzonej wzniesła obłoki pyłu, w którym przeważa krzemionka.

Z dróg utwardzonych też unosi się materiał zalegający w nierównej powierzchni jezdni. W Australii przeprowadzono badanie składu pyłu na 16 asfaltowych drogach podmiejskich, o różnej szorstkości, wymiarach i w różnym otoczeniu, oraz o zróżnicowanym natężeniu ruchu. Średni skład był następujący (Gunawardana i in., 2011):

- krzemionka ~ 40 – 50%,
- inne minerały z sąsiedniej gleby ~ 10 – 20%,
- substancja organiczna pochodzenia roślinnego ~ 2%,
- potencjalnie toksyczne substancje ~ 30%.

Na te ostatnie składają się: materiał ze ścierania okładzin hamulcowych i opon, pozostałości spalin i lotne popioły z asfaltu, a także metale ciężkie, wśród których cyjank miedzi, ołów, nikiel, chrom i kadm pochodzą głównie z ruchu drogowego, a żelazo, glin i mangan z okolicznych gleb.

Ta wtórna emisja drogową, zwana też reemisją, bywa znacząca. Ocenia się, że w Kalifornii jest to 30% całkowitych emisji pyłu frakcji wdychanej (Tiwary i Colls, 2011).

Używanie dmuchaw do sprzątania. Z przeprowadzonych w USA za pomocą standardowego testu FTP75 pomiarów wynikają zaskakująco wysokie wartości emisji spalin z tych dmuchaw w porównaniu z emisjami z pojazdów. Zachowując ograniczone zaufanie do tego źródła informacji (portal motoryzacyjny), warto je wziąć pod uwagę. Przedstawiono je w tabeli 3.18.

Tabela 3.18. Emisje trzech rodzajów zanieczyszczeń z pojazdów i dmuchaw do liści (gramy na minutę pracy). Ford Raptor jest dużym samochodem typu pick-up o wadze prawie 3 ton (www.edmunds.com)

Pojazd / dmuchawa	Węglowodory niemetanowe	Tlenki azotu	Tlenek węgla
Ford Raptor 2011	0,005	0,005	0,276
Fiat 500 2012	0,016	0,010	0,192
Dmuchawa Ryobi, silnik czterosuwowy	0,182	0,031	3,714
Dmuchawa Echo, dwusuwowa	1,495	0,010	6,445

Jak podaje portal, w czasie półgodzinnej pracy dmuchawy dwusuwowej emitowane jest tyle węglowodorów, ile podczas jazdy Fordem Raptor na dystansie 6 300 km, np. przykład z Teksasu do Alaski. Departament Ochrony Środowiska stanu Nowy Jork ocenia (www.dec.ny.gov), że godzinna praca dmuchawy wydziela tyle tlenku węgla, ile ośmiogodzinna jazda nowoczesnym samochodem. Innym problemem jest wysoka wartość hałasu (na przykład 105 dB odczytane przez operatora). Właśnie z powodu

hałasu w USA rozpoczęto wprowadzanie ograniczeń lub całkowitych zakazów stosowania dmuchaw.

Powyższe dane związane są ze spalaniem paliwa, mogłyby być więc ujęte w rozdz. 3.2. Jednak dmuchawy powodują emisję wtórną pyłu ze „sprzątaných” powierzchni. W warunkach amerykańskich podaje się, że typowy skład tego pyłu to cząstki odchodów zwierząt, pestycydy, różne związki chemiczne, metale ciężkie w tym ołów w toksycznych stężeniach, oraz ok. 20 rodzajów alergenów – pyłków i pleśni. Z kurzu drogowego w mieszczaniowych dzielnicach Los Angeles pochodzi 5–12% alergenów w powietrzu. Brak bliższych danych na temat rozkładu rozmiarów cząstek pyłu emitowanych przez dmuchawy ani ich łącznej ilości, ale szacuje się, że w stanie Nowy Jork może to być od 1 do 5% wszystkich pyłów w powietrzu (www.dec.ny.gov).

Dmuchawy nie tylko unoszą osiadły pył, lecz także zmieniają jego fizyczną strukturę – stwierdzono rozbijanie unoszonych cząstek pyłu na mniejsze, a więc bardziej niebezpieczne przy wdychaniu (więcej w rozdz. 5.4 i 6.3).

W USA i Kanadzie kolejne miasta wprowadzają ograniczenia stosowania dmuchaw lub całkowite ich zakazy. W 2018 r. miast tych było ok. 55, najwięcej w znanej z dbałości o środowisko Kalifornii, w tym Los Angeles. Godnym szacunku pionierem tej regulacji w Polsce jest miasto Opole, gdzie obowiązuje zakaz całkowity, a w Warszawie od 2018 r. wprowadzono ograniczenie – nie stosują dmuchaw służby miejskie. Wstępne kroki podjęto również w Krakowie.

W warunkach polskich skład pyłu unoszonego przez dmuchawy jest zapewne inny, duży wkład ma w nim prawdopodobnie osiadły pył pochodzący z kotłów ogrzewania indywidualnego, a w miastach również osiadły pył z pojazdów ZS.

Humorystyczne jest zestawienie wysiłków prowadzonych w miastach, aby obniżyć poziom pyłów przez zmywanie jezdni, z jednoczesnym zapyleniem jezdni dmuchawami przez służby tych samych miast.

Przygotowywanie posiłków. Jest to rzadko zauważane, ale poważne źródło emisji, szczególnie znaczące są emisje ze smażenia mięsa. W mieście Atlanta w USA zanalizowano procentowy udział różnych źródeł emisji w łącznej masie związków organicznych wykrytych w pyłe PM_{2,5}. Wyniki przedstawia tabela 3.19.

Tabela 3.19. Udział głównych źródeł emisji w łącznej masie węgla w związkach organicznych w pyłe PM_{2,5} w mieście Atlanta (%; od – do; średnia) (Zheng, Cass i in., 2007)

Pora roku	Smażenie mięsa	Spaliny benzynowe	Spaliny z oleju napędowego	Spalanie drewna
Lato	7–68; 36	7–45; 21	6–41; 20	0–77; 50
Zima	1–14; 5	14–69; 33	0–13; 4	

Ogólnie, w wyniku przygotowywania posiłków do powietrza jest wprowadzany aerozol. Jego składniki to alkanany, kwasy, WWA, glicerydy i sterole. Rozmiary cząstek aerozolu są niezwykle małe, przeważa frakcja w zakresie od 0,02 do 0,1 µm (Abdullahi, 2016), czyli najgroźniejsza dla zdrowia. W przypadku grillowania mięs największą masę mają drobiny o rozmiarach od 0,1 do 0,2 µm (Kleeman i in., 1999), w których przeważa udział związków organicznych. Emisje są ilościowo znaczące, na przykład rocznie z transportu wynosi 13 500 kg, podczas gdy z kuchni WWA pochodzących stycznie z transportu wynosi 61 kg z transportu (Abdullahi, 2016). Stwierdzono, że przy czym toksyczność przeliczona na masę benzo(a)pirenu z przygotowywania potraw wyniosła 675 kg i tylko 61 kg z transportu (Abdullahi, 2016). Stwierdzono, że źródłem najwyższych emisji jest kuchnia chińska. Przeprowadzono pomiary stężenia pyłu w dużej kuchni domowej w Wielkiej Brytanii (ok. 36 m²) z czteropalnikowego paleniskiem gazowym. Średnie stężenie pyłu PM_{2,5} w przypadku przygotowywania potraw kuchni chińskiej wyniosło ok. 1000 µg/m³, a kuchni zachodniej, indyjskiej i afrykańskiej od 200 do 1000 µg/m³. Całodobowe pomiary stężenia pyłów w powietrzu, którym oddychała osoba gotująca i nie opuszczająca mieszkania wykazały średnią wartość ok. 110 µg/m³ (PM_{2,5}) w dniach, kiedy przygotowywano potrawę kuchni chińskiej, od 50 do 100 µg/m³ w dniach innych stylów, oraz 130 µg/m³ w dniu grillowanej potrawy indyjskiej (Abdullahi, 2016).

Szacuje się, że czteroosobowa amerykańska rodzina, przygotowując posiłki emituje rocznie 10 kg pyłów i 45 kg gazów, podczas gdy spalając odpady ogrodowe na wolnym powietrzu, emituje odpowiednio 20 i 35 kg (Vallero, 2014).

Przykład skrajnej nieodpowiedzialności z tego zakresu pochodzi z Kenii z 2010 r. Stwierdzono wtedy przypadki kradzieży oleju transformatorowego z zawartością bardzo toksycznych polichlorowanych bifenyli, który sprzedawano potem do przydrożnych punktów gastronomicznych jako olej do głębokiego smażenia. Olej transformatorowy ma w tym zastosowaniu znacznie wyższą trwałość od oleju spożywczego.

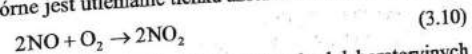
Azbest z dachów. W Polsce, inaczej niż w większości krajów rozwiniętych, nie przeprowadzono akcji wymiany dachów z azbestu na inne. Dachy te nadal istnieją, a termin ich likwidacji wyznaczono dopiero na 2032 r. Przez długi czas nie było przedmiotem niczyjego zainteresowania, stąd brak danych liczbowych. Poddała przez dziesiątki lat czynnikiem atmosferycznym dachówki azbestowe są w zły sposób, utraciły pierwotną spoiwość i rakotwórcze włókna azbestu wydobywają się z nich z większą łatwością, niż gdy były nowe.

3.4. Zanieczyszczenia wtórne

Wprowadzone do atmosfery zanieczyszczenia, zarówno ze źródeł antropogenicznych, jak i naturalnych, wchodzą w reakcje z naturalnymi składnikami powietrza, a także z innymi zanieczyszczeniami. Łącznie produkty takich reakcji nazywamy wtórnymi zanieczyszczeniami powietrza. Analiza wtórnych zanieczyszczeń ma głębokie uzasadnienie praktyczne. Środkami technicznymi możemy ograniczać wyłącznie zanieczyszczenia pierwotne, dlatego też wiedząc, które zanieczyszczenia wtórne są szczególnie szkodliwe i powstają w dużych ilościach, możemy skupić się na wyeliminowaniu ich prekursorów ze źródeł pierwotnych.

Istnieje grupa substancji, które wprowadzamy do powietrza, a więc są zanieczyszczeniami pierwotnymi, ale mogą również powstawać jako wtórne, należą do nich: kwas siarkowy, siarczany, azotany, dwutlenek węgla, dwutlenek azotu i formaldehyd.

Zapewne najpowszechniej następującą w atmosferze reakcją, w wyniku której powstaje zanieczyszczenie wtórne jest utlenianie tlenku azotu do dwutlenku azotu:

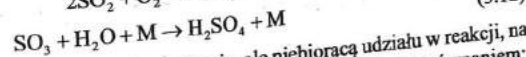


Szybkość tej reakcji silnie wzrasta ze stężeniem NO, w warunkach laboratoryjnych jest proporcjonalna do kwadratu stężenia NO (jest to reakcja drugiego rzędu). W atmosferze ok. 65% wyemitowanego NO utrzymuje się w postaci NO₂.

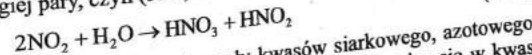
3.4.1. Kwaśne opady

Reakcje powstawania zanieczyszczeń wtórnych zachodzą łatwo z udziałem wody. Głównym ich produktem jest zakwaszenie skroplonej pary wodnej w atmosferze, prowadzące do zjawiska tak zwanych kwaśnych deszczów.

W uproszczeniu proces ten można przedstawić za pomocą dwóch par równań, pierwszej:



gdzie M oznacza cząsteczkę absorbującą energię, ale niebiorącą udziału w reakcji, na przykład N₂, oraz drugiej pary, czyli (3.10) w zestawieniu z poniższym równaniem:

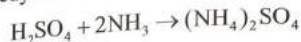


w wyniku których w atmosferze powstają mgły kwasów siarkowego, azotowego i azotowego. Ten ostatni wraz ze spadkiem wilgotności przekształca się w kwas azotowy.

W rzeczywistości powyższe reakcje przebiegają powoli i aby zachodziły efektywnie potrzebna jest obecność dodatkowych czynników – promieniowania słonecznego,

obecności żelaza lub manganu, formaldehydu. Promieniowanie ultrafioletowe powoduje powstawanie rodnika hydroksylowego OH^* , z którego udziałem zachodzą reakcje pośrednie, przyspieszające cały proces.

Z kolei obecność amoniaku w atmosferze łagodzi niekorzystny efekt zakwaszenia, ponieważ powstaje wtedy siarczan amonu:

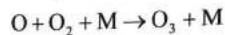
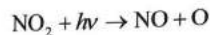


Siarczan amonu tworzy aerosol, który stanowi efektywne jądra kondensacji powietrznej (więcej w rozdz. 3.4.3.). Aerosole siarczanowe mogą bezpośrednio odbijać lub rozpraszać promieniowanie słoneczne, co zmniejsza ilość energii docierającej do Ziemi i tym samym może nieco łagodzić zjawisko globalnego ocieplenia.

3.4.2. Powstawanie ozonu troposferycznego

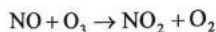
Naturalny ozon jest skoncentrowany w stratosferze. Jest niezbędny dla oddziaływania na życie na Ziemi, ponieważ chroni nas przed nadmiernym promieniowaniem ultrafioletowym (więcej w rozdz. 5.3.6). Jednak ozon przy powierzchni Ziemi, zwany ozonem troposferycznym, przyziemnym lub przypowierzchniowym, jest toksyczny dla ludzi i roślin. Pewna ilość ozonu przenika do troposfery, jednak obecne stężenie nie stężenie ozonu przyziemnego, tak zwane stężenie tła, jest ok. dwukrotnie wyższe niż w XIX w., co wskazuje na antropogeniczne pochodzenie tej nadwyżki. Stężenie w miastach są znacznie wyższe i często przekraczają bezpieczny poziom.

Powstawanie ozonu z udziałem dwutlenku azotu i promieniowania ultrafioletowego przedstawiają równania:



gdzie: $h\nu$ – foton promieniowania ultrafioletowego (280–430 nm).

Jednak reakcje te tylko nieznacznie podnoszą stężenie ozonu, ponieważ jednocześnie ozon reaguje z tlenkiem azotu:



W wyniku reakcji (3.15–3.17) następuje stan równowagi i stabilnego stężenia ozonu, które jest proporcjonalne do ilościowego stosunku NO_2/NO w powietrzu. Jeżeli jednak w powyższym środowisku znajdują się dodatkowo reaktywne węglowodory, wówczas jest z reguły, jeżeli mają miejsce procesy spalania, to zachodzą następujące po sobie reakcje chemiczne w obecności światła słonecznego, w których mogą brać udział setki różnych węglowodorów.

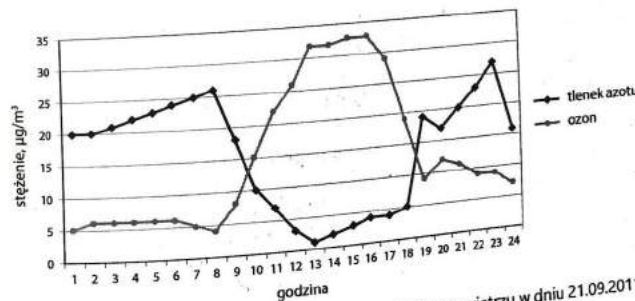
Siłą napędową tych reakcji są rodniki. Powstający w obecności promieniowania ultrafioletowego rodnik hydroksylowy OH^* z łatwością odtwarza się w kolejnych reakcjach, działając w praktyce jak katalizator. Powoduje on utlenianie węglowodorów, w wyniku czego powstaje organiczny rodnik nadtlenkowy, oznaczany symbolem RO_2^* . Reakcje te można w uproszczeniu przedstawić równaniami:



gdzie: R – grupa organiczna.

Rodnik RO_2^* łatwo reaguje z tlenkiem azotu (3.19), tworząc dwutlenek azotu, zmniejszając tym samym ilość NO, który może rozbijać cząsteczki ozonu zgodnie z równaniem (3.17). Tym samym stan równowagi złożonych reakcji przesuwa się w stronę większej ilości ozonu w powietrzu.

Zależność powyższych procesów od promieniowania ultrafioletowego przejawia się w silnej ich zależności od pory dnia. Stężenie ozonu rośnie w miarę wzrostu temperatury i intensywności promieniowania słonecznego, osiągając maksimum w godzinach popołudniowych. Wyraźnie spada stężenie NO_x . Wymianę udziału NO_x w atmosferze na udział O_3 dobrze ilustruje przykładowy wykres godzinowych zmian stężenia ozonu w powietrzu na rys. 3.9. Po zachodzie słońca reakcje fotochemiczne ustają i następuje proces rozpadu ozonu na skutek kolejnych reakcji, powodujących zmniejszanie się jego stężenia w powietrzu i ponowny wzrost stężenia NO_x . Wzrost ten powoduje intensyfikację złożonych reakcji NO_x ze związkami organicznymi i w efekcie nocą powstaje więcej kwasu azotowego, podobnie w ciągu dnia w zimie, z uwagi na niższą intensywność promieniowania słonecznego.



Rys. 3.9. Wykres godzinowych zmian stężenia ozonu i NO w powietrzu w dniu 21.09.2011 r. na stacji pomiarowej w Szarowie koło Krakowa (Kleczkowska i Kleczkowski, 2013)

W słoneczne dni w zimie powyższe procesy zachodzą mniej intensywnie i przebiegają z rys. 3.9. mają łagodniejszy przebieg. Z kolei w niższych szerokościach geograficznych, przy mocniejszym nasłonecznieniu zachodzą intensywniej. Już w latach 50. XX w. w Los Angeles stwierdzono wysokie stężenia ozonu, występowały problemy oddechowe, podrażnienie oczu i widoczne uszkodzenia roślin. Duże natężenie ruchu samochodowego powodowało wysoki udział tlenków azotu w powietrzu. Wymiana powstawania zanieczyszczeń oraz ich skład były więc zupełnie inne niż w Londynie. Stąd ten rodzaj smogu nazwano „Los Angeles” albo fotochemicznym.

Na powstawanie ozonu ma też wpływ stosunek ilości LZO do ilości tlenków azotu, najbardziej sprzyjający leży w zakresie między 4:1 a 10:1 (WHO, 2005).

Nad oceanami prekursorem ozonu jest metan, który jest znacznie mniej reaktywny od innych LZO, ale jest obecny w troposferze w znacznie większym stężeniu.

Źródłem O_3 obok procesów fotochemicznych z udziałem antropogenicznych prekursorów (niemetanowych węglowodorów i tlenków azotu) jest też okazjonalne wnikanie strumieni powietrza stratosferycznego do niższych warstw atmosfery. Ozone powstaje też wszędzie tam, gdzie powstają wyładowania elektryczne albo są urządzenia generujące promieniowanie ultrafioletowe.

3.4.3. Powstawanie pyłów wtórnych

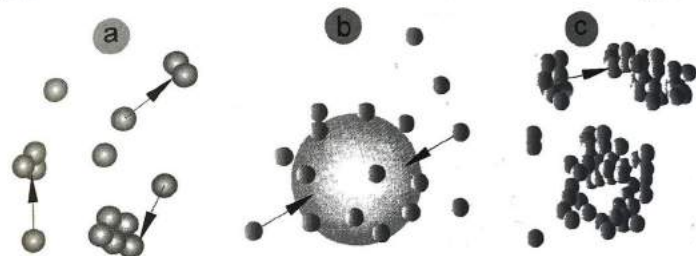
W atmosferze powstaje znaczna ilość pyłów, szczególnie drobnych (o wymiarach poniżej $2,5 \mu\text{m}$). Według obszernych badań brytyjskich (COMEAP, 2010), w Wielkiej Brytanii w 2008 r. średni udział pyłu powstałego wtórnice w całym pyłe tej frakcji wynosił 47%.

Pyły wtórne w troposferze powstają w wyniku reakcji gazów, które prowadzą do przekształcania ich produktów do stałego stanu skupienia.

Centralny punkt tego procesu, agregacja cząsteczek par do fazy stałej przypominająca proces skraplania pary wodnej. Gdy przy zastanej wartości ciśnienia następuje ochłodzenie pary do punktu rosy, cząsteczki zaczynają tworzyć skupiska, do których dołączają kolejne cząsteczki, co prowadzi do utworzenia kropli (rys. 3.10 a). Proces ten nazywa się nukleacją homogeniczną. Jednak w idealnie czystym powietrzu spontaniczne tworzenie skupisk w punkcie rosy nie następuje, wymagałoby to stałego wysokiego przycisnienia pary, rzędu kilkuset procent. W warunkach rzeczywistych skupiska powstają dzięki stałym drobinom zanieczyszczeń (naturalnych bądź antropogenicznych) w powietrzu, do których przylegają kolejne cząsteczki pary. Drobiny te stają się jądrami kondensacji, a proces nazywamy kondensacją (rys. 3.10 b). Do najbardziej efektywnych jąderek kondensacji należą cząstki soli morskiej, z uwagi na ich naturalną higroskopijność i cząstki pochodzące z procesów spalania. Wśród

cząstek występujących nad lądami często jądrami stają się drobiny siarczany amoniaku. Rozmiary jąder kondensacji pary wodnej wynoszą od ułamków mikrometra do kilku μm . Najbardziej efektywnymi jądrami kondensacji są cząstki o rozmiarach rzędu $0,2 \mu\text{m}$. W wyniku kondensacji cząstki wody urastają do rozmiarów rzędu $10 \mu\text{m}$, tworząc chmury lub mgłę. Sztuczne wprowadzanie jąderek kondensacji do troposfery jest czasem wykorzystywane do wywoływania opadów.

Nukleację, kondensację, nazywaną też czasem nukleacją heterogeniczną (ponieważ biorą w niej udział dwie różne fazy – gazowa i stała) oraz koagulację, przedstawiono na rys. 3.10.

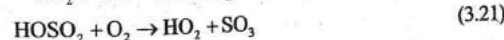


Rys. 3.10. a) Nukleacja homogeniczna, b) Kondensacja, c) Koagulacja

Pyły nieorganiczne. Powstawanie pyłów w powietrzu jest bardziej złożone i następuje w wyniku kilku alternatywnych procesów. Wspólnymi etapami dla procesów tworzenia się pyłów nieorganicznych są:

- emisja tlenków siarki i tlenków azotu,
- reakcje powyższych gazów prowadzące do powstawania kwasów siarkowego i azotowego.

Reakcje te zachodzą bezpośrednio zgodnie z regułami (3.10–3.13), albo pośrednio, na przykład z udziałem rodnika OH^* :



po czym powstaje cząsteczka kwasu siarkowego zgodnie z (3.12).

Utlenianie SO_2 prowadzące do powstania kwasu siarkowego może przebiegać zarówno w środowisku gazowym, jak i wodnym, czyli w skroplonej parze wodnej. W tym drugim przypadku gazy rozpuszczają się w kroplach i w tym środowisku reakcje zachodzą znacznie szybciej.

W kolejnym etapie następuje konwersja kwasów siarkowego i azotowego w postaci gazowej, do fazy stałej, czyli powstawanie cząstek pyłu. Może to przebiegać na dwa sposoby:

3. a) nukleacja par, w wyniku której powstają cząstki fazy stałej, możliwa w dwóch wariantach:

- nukleacja homogeniczna,
- kondensacja (nukleacja heterogeniczna).

Nukleacja homogeniczna (rys. 3.10 a) zachodzi głównie w parach kwasu siarkowego, ponieważ mają one bardzo niskie ciśnienie, czyli dużą łatwość kondensacji, znacznie większą niż para wodna. Kondensacja zachodzi wokół jądra jak na rys. 3.10 b) przy czym rozmiary jąder kondensacji par niskociśnieniowych są mniejsze niż jąderek kondensacji pary wodnej, wynoszą poniżej 0,1 μm .

Drugim sposobem konwersji gazów do cząstek fazy stałej są:

3. b) reakcje heterogeniczne (przebiegające na granicy faz), w których biorą udział gazy i obecne wcześniej w atmosferze cząstki stałe.

W normalnych warunkach przeważa konwersja gazów do cząstek stałych w wyniku reakcji heterogenicznych (opcja 3. b). Do epizodów intensywnej nukleacji dochodzi zazwyczaj wtedy gdy lokalne stężenie pyłów jest niskie w wyniku opadów atmosferycznych, które oczyszczają atmosferę poprzez absorpcję pyłu (Clement i Ford, 1999).

Przykładem może być przekształcenie gazowego kwasu azotowego na powierzchni drobiny węgla wapnia (CaCO_3), w wyniku którego powstaje azotan wapnia ($\text{Ca(NO}_3)_2$). Innym przykładem jest reakcja utleniania rozpuszczonego w wodzie SO_2 , w wyniku której powstaje jon siarczanowy SO_4^{2-} , ważny element konwersji gazów do fazy stałej.

Istotny w reakcjach typu 3. b) jest amoniak, który neutralizuje kwasy powstałe w atmosferze. Bardzo łatwo przekształca się, tworząc jon amonowy NH_4^+ w fazie stałej. Wskutek tego amoniak jest nietrwały, dłużej od niego (5 do 10 dni) w atmosferze utrzymuje się jon amonowy i może być przenoszony na znaczne odległości. Reaguje on łatwo z kwasami siarkowym, azotowym i solnym, tworząc sole amonowe, jak siarczan amonu ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$), wodorosiarczan amonu NH_4HSO_4 czy azotan amonu NH_4NO_3 . Siarczan amonu i wodorosiarczan amonu są efektywnymi jądrami kondensacji (Baek i in., 2006). Sole amonowe są obecne jako cząstki stałe albo krople cieczy, zależnie od ilości pary wodnej w powietrzu.

Zazwyczaj SO_2 i NO_x muszą konkurować ze sobą o uczestniczący w reakcjach rodniki OH^\cdot i dostępny amoniak i w wyniku tej konkurencji w pierwszej kolejności powstaje wodorosiarczan i siarczan amonu. Kwas siarkowy ma dodatkową przewagę, bowiem

łatwo kondensuje, a kwas azotowy jest od niego znacznie bardziej lotny i dlatego nie tworzy cząstek przez nukleację albo kondensację. Uważa się to za przyczynę wyższych stężeń siarczanów niż azotanów w fazie stałej (Baek i in., 2006). Azotan amonu powstaje w znaczącej ilości tylko wtedy, jeżeli dostępna jest ilość moli amoniaku co najmniej dwukrotnie przekraczająca ilość siarczanów.

Powyższe cechy procesu konwersji gazów do cząstek stałych są istotne z punktu widzenia strategii ograniczania wtórnej emisji pyłów poprzez redukcję emisji samego SO_2 . Z odpowiednich proporcji wynika, że w warunkach ograniczonej dostępności amoniaku, redukcja stężenia siarczanu amonu o jedną cząsteczkę skutkuje zwiększeniem stężenia azotanu amonu o dwie cząsteczki, tak więc redukcja emisji SO_2 nasili powstawanie pyłów wtórnych (NAS, 2002).

Pyły organiczne. Zarysowane powyżej mechanizmy powstawania wtórnych pyłów nieorganicznych są dobrze poznane, w przeciwieństwie do powstawania wtórnych pyłów organicznych, w którym uczestniczą setki prekursorów. Tworzenie się tych pyłów jest mocno uzależnione od obecności innych zanieczyszczeń a także warunków meteorologicznych. Związki organiczne we wtórnie powstających pyłach to między innymi: kwasy alifatyczne, kwasy aromatyczne, estry, fenole i azotany alifatyczne.

Powyższy opis powstawania pyłów wtórnych należy uzupełnić o jeszcze jeden mechanizm: tworzenie się na powierzchni drobin pyłu pierwotnego powłoki z innej substancji, zmieniającej ich własności, w tym aktywność biologiczną. Procesy te zachodzą intensywniej, gdy ta powierzchnia ma odczyn kwaśny.

Mechanizm ten jest szczególnie ważny, ponieważ może podnosić stopień szkodliwości wdychanych pyłów. W szczególności WWA, które w normalnych warunkach są ciałami stałymi, podczas przemian wtórnych w atmosferze (lub jeszcze podczas procesu spalania) przylegają do drobin pyłu.

Oszacowano, że emisje wtórne pyłu organicznego są w dużym przybliżeniu liczbowo porównywalne z pierwotnymi emisjami tego pyłu (NAS, 2002).

Frakcje pyłów wtórnych. W wyniku nukleacji powstają cząstki o najmniejszych rozmiarach, frakcja ta jest nazywana frakcją nukleacji i zalicza się do nich cząstki o rozmiarach do ok. 0,01 μm . Cząstki te mogą następnie poprzez koagulację (rys. 3.10 c) łączyć się z innymi cząstkami z tej samej frakcji, ale również z nieco większymi cząstkami powstałymi w wyniku kondensacji. Warunkiem zachodzenia koagulacji jest wystarczająca gęstość cząstek w osrodku. Również cząstki pierwotnie powstałe w wyniku kondensacji łączą się w większe w procesie koagulacji. Łącznie procesy koagulacji tworzą cząstki o rozmiarach między ok. 0,01 a ok. 2 μm . Tę frakcję nazywa się frakcją akumulacji. W normalnych warunkach koagulacja nie prowadzi jednak do powstawania większych cząstek, ponieważ stężenia pyłów nie są wystarczające dla efektywnej koagulacji (Baek i in., 2006).

Ze względu na sposób powstawania pył wtórny dzieli się na następujące frakcje (zakresy rozmiarów):

- cząstki ultradrobne – do 0,01 μm ,
- frakcja Aitkena – od 0,01 do 0,1 μm ,
- frakcja akumulacji – 0,1 do 2 μm .

3.5. Wzór Ehrlicha

Wpływ człowieka na środowisko (W) w dużym uproszczeniu opisuje wzór Ehrlicha

$$W = P \cdot K \cdot T$$

gdzie:

- P – populacja,
- K – konsumpcja (pojedynczej osoby),
- T – współczynnik technologiczny – wpływ na środowisko, w przeliczeniu na jednostkę konsumpcji.

Przy tej samej sumarycznej konsumpcji (czyli wartości $P \cdot K$), wpływ na środowisko może różnić się ogromnie w zależności od zastosowanych technologii. Na przykład przejazd odcinka drogi samochodem z silnikiem Diesla spełniającym normę Euro 1 teoretycznie emituje 28 razy więcej pyłu niż ten sam przejazd, gdy silnik spełnia normę Euro 5.

Wzór ten, pomimo krytyki wynikającej z jego nadmiernych uproszczeń, ilustruje związek najbardziej elementarnych czynników wpływających na zanieczyszczenie środowiska. Pokazuje też, że są tylko dwa obszary, w których mamy wpływ na wartość iloczynu W (ilość zanieczyszczeń). Pierwszy to ograniczanie konsumpcji K . Szczególnie warto starać się o to w tych zakresach, w których współczynnik T jest szczególnie wysoki. Można na przykład ograniczać używanie samochodu w ramach komunikacji publicznej, niestety tak wysoki stopień świadomości ekologicznej występuje rzadko. Drugi to obniżanie współczynnika T , co zawsze wymaga zmian w technologii, czyli nakładów finansowych. Bez względu na to, jak bardzo nie polecam się żaden z tych dwóch sposobów, innych możliwości nie ma.

Ponieważ nakłady finansowe konieczne, aby obniżyć współczynnik T są wysłone, kluczowy jest optymalny wybór konkretnej technologii w taki sposób, aby uzyskać jak najlepszy stosunek efektu redukcji zanieczyszczeń do poniesionego kosztu. Ten punkt widzenia będzie się przewijał w dalszej części tej książki.

Zarówno wzrost populacji świata, jak i wzrost konsumpcji mają w przybliżeniu charakter wykładniczy. Roczny przyrost populacji wynosi w ostatnich kilku latach ok. 1,1%. Jeżeli przyjąć, że średni przyrost konsumpcji jest równy przyrostowi dochodu narodowego, który w skali świata w latach 2014–2017 wyniósł średnio 3,5%

to możemy oszacować, że iloczyn populacji i konsumpcji rośnie w tempie 4,6% rocznie. W takim więc tempie powinien obniżyć się współczynnik T , aby zachować środowisko w obecnym i tak nienajlepszym stanie. Odpowiednie dane wskazują, że nie jesteśmy w stanie tego osiągnąć i stan środowiska się pogarsza.

Lepiej jest w grupie krajów rozwiniętych (OECD). Występuje tu szybki postęp technologiczny motywowany odpowiednimi regulacjami prawnymi, a więc spada wartość współczynnika T . W dodatku w krajach tych wolniej rośnie iloczyn $P \cdot K$ – przyrost populacji wynosi tu zaledwie 0,17%, a wzrost PKB 2,5%. Powoduje to, że w wielu obszarach presja na środowisko maleje, na przykład w energetyce.

Czym oddycha Polak?

7.1. Ocena narażenia

Aby planować strategię walki ze smogiem, niezbędna jest wiedza o rozmiarach zagrożenia w skali miast, większych obszarów i w skali kraju.

Stężenia substancji zanieczyszczających zmieniają się w czasie, najszybsze mierzone zmiany mogą zachodzić nawet w czasie minut, a zazwyczaj zachodzą w czasie pojedynczych godzin. Zależnie od charakteru działania substancji (ostre albo przewlekłe) istotna jest szczegółowa wiedza o tej zmienności, albo średnia z dłuższych okresów. Stopień zagrożenia substancjami o działaniu przewlekłym (na przykład benzen, WWA, metale ciężkie) dobrze oddaje średnia arytmetyczna stężeń mierzonych w ciągu roku. Średnia roczna również dobrze informuje o zagrożeniu ze strony substancji, które powodują zarówno skutki ostre, jak i przewlekłe (pyły, tlenki azotu i dwutlenek siarki).

Sformułowanie liczbowej oceny narażenia na substancje o działaniu typowo ostrym (tlenek węgla, ozon) jest trudniejsze. Zachodzi tu sprzeczność między krótkookresowym charakterem ich oddziaływania a długim, typowo rocznym zakresem czasu, w którym pragniemy je ocenić. Stężenia wszystkich zanieczyszczeń wykazują dużą zmienność w czasie, znacznie przekraczającą jeden rząd wielkości. Zamiast prostej do obliczenia i interpretacji rocznej wartości średniej należy wtedy zastosować parametry statystyczne, które najprościej można opisać jako średnie z najwyższych wartości, jakie wystąpiły w ciągu roku. W normach użycie tych parametrów statystycznych skutkuje podawaniem maksymalnej liczby dni, w których określony poziom zanieczyszczenia może być przekroczony. Więcej szczegółów na ten temat znajdzie się w następnym podrozdziale.

Obok zmienności w czasie występuje zmienność przestrzenna. Stężenia zanieczyszczeń są nierówno rozmieszczone nawet w niewielkiej skali przestrzennej. Najszybsze zmiany mają miejsce przy oddalaniu się od znaczących źródeł emisji, na przy-

kład od dróg. Stacje pomiarowe rozmieszczone są znacznie rzadziej, zatem nigdy nie znamy przestrzennego rozkładu zanieczyszczeń z wystarczającą dokładnością. W wypełnianiu tych braków pomagają odpowiednie modele, jednak dane uzyskane w modelach cechuje większa niepewność wyniku. Szybko rozwija się też technologia przystępnych cenowo czujników, z których można tworzyć gęste siatki pomiarowe, jednak ich dokładność jest ciągle niewystarczająca.

Średnia zanieczyszczeń ważona populacją. Obok gęstości siatki topograficznej w której prowadzone są pomiary, występuje problem powiązania wyników otrzymanych z siatki pomiarowej z gęstością zaludnienia. Rzeczywisty stopień narażenia społeczeństwa moglibyśmy poznać tylko wtedy, gdyby wyniki z odpowiednio gęstej siatki pomiarowej powiązać z liczbą mieszkańców oczka danej siatki, czyli obszaru obejmowanego przez daną stację pomiarową. Otrzymalibyśmy wtedy średnią stężenie ważoną populacją. Gdyby wszyscy mieszkańcy Polski mieszkali w niewielkich miastach i w każdym z nich była jedna stacja pomiarowa, to średnia ważona populacją miałaby postać:

$$S_p = \frac{l_1 s_1 + l_2 s_2 + \dots + l_n s_n}{l_1 + l_2 + \dots + l_n} \quad (7.1)$$

gdzie:

- S_p – średnie stężenie ważne populacją, $\mu\text{g}/\text{m}^3$,
- l_1, \dots, l_n – liczby mieszkańców kolejnych miast,
- s_1, \dots, s_n – średnie stężenia w kolejnych miastach w określonym czasie, na przykład jednego roku,
- n – liczba miast.

Takie podejście stosuje się w prawidłowo prowadzonych badaniach epidemiologicznych nad wpływem zanieczyszczeń na zdrowie. W większych miastach można przyjąć każdą stację pomiarową liczbę mieszkańców w pewnym promieniu od tej stacji albo w danej dzielnicy. Jednak takich obliczeń w Polsce jeszcze nie prowadzono. W UE zakłada się, że przybliżeniem średniego stężenia ważonego populacją jest średnia dla obszarów miejskich i podmiejskich, ponieważ mieszka w nich większość społeczeństwa. Dlatego też tam właśnie, także w Polsce, rozmieszcza się prawie wszystkie stacje pomiarowe.

7.2. System pomiarów jakości powietrza w Polsce

Aby zapewnić wspólny, reprezentatywny i porównywalny system oceny jakości powietrza, w Unii Europejskiej wprowadzono znormalizowane techniki pomiaru (metody automatyczne i ręczne) i wspólne kryteria dotyczące liczby i rozmieszczenia stacji pomiarowych. Zasady te określone zostały w dwóch dyrektywach Parlamentu

Europejskiego i Rady: 2008/50/WE oraz 2004/107/WE. Zostały one wprowadzone do prawa polskiego rozporządzeniem Ministra Środowiska.

Pomiary w Polsce prowadzone są w ramach Państwowego Monitoringu Środowiska (PMS), który jest systemem pomiarów, ocen i prognoz stanu środowiska w ramach Głównego Inspektoratu Ochrony Środowiska (GIOŚ).

Celem oceny jakości powietrza Polska została podzielona na 46 stref.

Aglomeracje. Dwanaście spośród nich to aglomeracje liczące powyżej 250 000 mieszkańców: białostocka, bydgoska, górnośląska, krakowska, lubelska, łódzka, poznańska, rybnicko-jastrzębska, szczecińska, trójmiejska, warszawska i wrocławska.

Duże miasta. Kolejne 18 stref to miasta liczące ponad 100 000 mieszkańców i nie będące aglomeracjami: Bielsko-Biała, Częstochowa, Elbląg, Gorzów Wielkopolski, Kalisz, Kielce, Koszalin, Legnica, Olsztyn, Opole, Płock, Radom, Rzeszów, Tarnobrzeg, Toruń, Wałbrzych, Włocławek, Zielona Góra.

Pozostałymi 16 strefami są tereny wszystkich województw z wyłączeniem powiatów przy granicach aglomeracji i miast.

Wymagana liczba stałych stanowisk pomiarowych określana jest w strefach. Liczba ta zależy od:

- liczby mieszkańców danej strefy,
- najwyższych stężeń danego zanieczyszczenia w strefie, w relacji do stężeń dopuszczalnych,
- rodzaju źródeł emisji mających wpływ na obserwowane w danej strefie poziomy zanieczyszczeń.

Informacje uzyskiwane na stałych stacjach pomiarowych powinny umożliwiać dokonanie poprawnej oceny poziomu każdego z zanieczyszczeń w skali roku, wyznaczanie obszarów, na których stężenia substancji przekraczają wartości normatywne oraz w konsekwencji ocenę wielkości narażonej populacji.

Z tych powodów stacje są lokalizowane zarówno w miastach, jak i poza nimi. Państwowy Monitoring Środowiska rozróżnia sześć rodzajów stanowisk pomiarowych.

Stacje tła miejskiego, których jest najwięcej, lokalizowane w miejscach o dużej gęstości zaludnienia, gdzie oczekuje się wysokich stężeń. Zasadą lokalizacji stacji tła miejskiego jest prowadzenie pomiarów z dala od istotnych lokalnych źródeł emisji, w tym ciągów komunikacyjnych. Stacje takie znajdują się jednak pod wpływem źródeł indywidualnego spalania paliw do celów grzewczych oraz oddalonych ciągów komunikacyjnych. W każdej metodzie pomiarowej dąży się do zachowania możliwie stałych i zdefiniowanych warunków pomiaru, dlatego pomiar tła miejskiego jest uznawany za najbardziej reprezentatywnością takiego wyniku, który powinien być zbliżony w wielu punktach miasta spełniających warunek oddalenia od lokalnych źródeł. Jednak tros-

ba brać pod uwagę, że wiele osób mieszka i przebywa w obszarach ze stężeniami wyższymi niż w obszarach tła miejskiego.

Stacje tła podmiejskiego są umieszczane najczęściej w bliskim sąsiedztwie aglomeracji lub dużych miast, ale poza ich obszarem administracyjnym, na przykład na terenach małych podmiejskich gmin. Umożliwia to pomiar transportu zanieczyszczeń z miast do gmin podmiejskich, a także w stronę przeciwną.

Stacje komunikacyjne (drogowe) zlokalizowane w bliskim sąsiedztwie ciągów komunikacyjnych z intensywnym ruchem pojazdów, których zadaniem jest pomiar stężeń, na jakie są narażeni użytkownicy dróg i mieszkańcy pobliskich terenów.

Stacje przemysłowe to odrębny rodzaj stacji znajdujących się w strefie oddziaływania zakładów przemysłowych, większość z nich znajduje się w miastach. Jest ich niewielka liczba.

Stacje pozamiejskie są lokalizowane poza terenami miast i wsi, typowo na polach, chociaż nie wymaga się, aby były bardzo oddalone od jakichkolwiek źródeł emisji.

Stacje tła regionalnego to nieliczna i szczególna grupa stacji umieszczonych poza bezpośrednim wpływem jakichkolwiek lokalnych źródeł emisji, w regionach niezaludnionych i niezanieczyszczonych, na przykład w Puszczy Boreckiej. Stacje tła regionalnego stanowią dobry punkt odniesienia dla stacji tła miejskiego.

Każdy typ stacji charakteryzuje się odmiennymi cechami otoczenia oraz obszarem reprezentatywności uzyskiwanych wyników. Największym obszarem reprezentatywności przestrzennej charakteryzują się stacje tła regionalnego i pozamiejskie, zaś najmniejszym – komunikacyjne.

Przy lokalizacji danej stacji uwzględnia się rygorystyczne kryteria lokalizacji w skali makro – ocena najbliższego otoczenia stacji w celu minimalizacji wpływu tego otoczenia na jakość uzyskiwanych wyników, oraz w skali mikro – ocena usytuowania czepni powietrza w celu minimalizacji zakłócenia przepływu powietrza przy jego poborze.

Lokalizacja bywa przedmiotem kontrowersji – osoby zaniepokojone fatalnym stanem powietrza oczekują, że stacje zarejestrują ich ekstremalne doświadczenia smogowe, a osoby odpowiedzialne za jakość powietrza przeciwnie, chcą widzieć jak najniższe wskazania, czyli oddalić stacje od miejsc ze smogiem. Lokalizacja stacji w PMS jest jednak profesjonalna.

W Polsce pracuje obecnie ok. 280 stacji pomiarowych, na każdej z nich jest zainstalowane po kilka stanowisk pomiarowych, z których każde mierzy inną substancję. W tym w ok. 190 stacjach prowadzone są pomiary automatyczne, z których dane są udostępniane na bieżąco na portalu „Jakość Powietrza” i w aplikacjach mobilnych GIOŚ. Wobec większej gęstości zaludnienia i wyższego poziomu zanieczyszczeń na

południu kraju zagęszczenie stacji pomiarowych jest większe, co pozwala zbliżyć średnią ze wszystkich stacji do średniej ważonej populacją.

Liczba stacji i zakres mierzonych substancji stawia nas na dobrej pozycji w Europie, co można opatrzyć gorzkim komentarzem, że powietrze mamy fatalne, ale przynajmniej monitoring na poziomie. Więcej stacji jest tylko w Hiszpanii – 1083, Francji – 896, Republice Czeskiej – 650 i Niemczech – 541. W Wielkiej Brytanii jest tylko 89 stacji aktywnych i aż 1100 „pasywnych”, cokolwiek ten termin oznacza. Jednak nie wiadomo, czy te dane pochodzące z Europejskiej Agencji Środowiska są wiarygodne, ponieważ w tym samym zestawieniu podano, że Polska ma „ponad 540” stacji, zapewne wliczając stacje już zamknięte.

W swoich raportach rocznych GIOŚ oblicza średnie z wielu stanowisk pomiarowych, dokonując oceny zanieczyszczeń powietrza według kilku możliwych zasad w szczególności:

- średnia zanieczyszczeń w aglomeracjach i dużych miastach, do której włączone są wybrane wyniki ze wszystkich typów stacji pomiarowych, w tym komunikacyjnych,
- średnia zanieczyszczeń w skali kraju, do której włączone są wyniki ze wszystkich stacji pomiarowych w miastach i stacji pozamijskich.

Przy opracowywaniu oceny w skali kraju obok danych ze stacji pomiarowych dodatkowo wykorzystuje się modelowanie matematyczne.

Nie jest łatwo ocenić, w jakim stopniu powyższe zasady oceny odzwierciedlają średnią zanieczyszczeń ważoną populacją, co powinno być ich celem. Ocena w dużych miastach nie jest oceną narażenia całego społeczeństwa, tylko jego wielkomiejskiej części. Można oczekiwać, że ta część społeczeństwa jest najbardziej narażona. Jest tak na całym świecie, choć w krajach Europy Zachodniej różnica jest niewielka. Ponadto na terenach pozamijskich mieszka tam ok. 20% społeczeństw, zaś w Polsce 38%. Z kolei w Polsce mamy szczególną specyfikę zanieczyszczeń. Na terenach wielkomiejskich duża część mieszkańców nie korzysta z indywidualnego ogrzewania węglem, szczególnie w Warszawie, gdzie ponad 80% mieszkańców korzysta z ciepła sieciowego. Na terenach pozamijskich jest to jedyny sposób ogrzewania. Wiele miejscowości leży wzdłuż dróg, w tym o dużym nasileniu ruchu, więc udział emisji z transportu może być w nich nie mniejszy niż w miastach. Weryfikację tego przypuszczenia znajdzie Czytelnik w tabelach 7.1 i 7.2. W Małopolsce pomiary potwierdziły, że to nie Kraków ma najgorsze powietrze w województwie, ale mniejsze miasta. Wysokie zanieczyszczenie w sezonie grzewczym nawet niewielkich miejscowości potwierdzają też pomiary prowadzone przenośnymi pyłomierzami dobrej klasy przez Krakowski Alarm Smogowy.

Ocena na podstawie wyników ze wszystkich stacji w kraju nie reprezentuje w pełni zanieczyszczeń na terenach pozamijskich, ponieważ stacji jest tam niewiele, toteż

stosunek ich liczby do liczby stacji miejskich jest znacznie mniejszy niż proporcja liczbowa pomiędzy mieszkańcami tych terenów a mieszkańcami miast, wynosząca ok. 38/62. Jednak, jeżeli poziom zanieczyszczeń w Polsce w niewielkim stopniu zależy od liczby mieszkańców danej miejscowości, to ocenę narażenia całego społeczeństwa na podstawie wyników ze wszystkich stacji można uznać za reprezentatywną.

7.3. Średnie narażenie mieszkańców Polski

7.3.1. Sposób wyznaczania średnich wartości

Średnia roczna lub statystyki za pojedynczy rok nie są właściwym sposobem oceny narażenia społeczeństwa, ponieważ różnice w warunkach meteorologicznych pomiędzy kolejnymi latami znacząco wpływają na mierzone wartości stężeń. Trzeba więc brać pod uwagę więcej niż jeden rok. Zbyt długi okres uśredniania może spowodować, że ocena trochę straci na aktualności, ponieważ z biegiem czasu sytuacja może się poprawiać albo pogarszać, co zresztą zobaczymy w dalszym ciągu rozdziału. Dlatego też okres trzech lat uważa się za reprezentatywny dla oceny aktualnego narażenia na smog. Uśrednianie w czasie trzech lat jest zgodne z rozporządzeniem Ministra Środowiska z 2012 r., taki okres uśredniania stosuje też EEA. Pewną wadą wieloletniego uśredniania są występujące w tym okresie zmiany w systemie pomiarowym (zmiany stacji wliczanych do średniej, przerwy w pracy niektórych stacji), zatem wyniki z kolejnych lat nie są w pełni porównywalne. Jednak z pewnością warto zaakceptować te drobne niespójności celem wygładzenia znacznie większych wahań powodowanych różnicami warunków atmosferycznych w kolejnych latach.

W tabeli 7.1 podano podsumowanie średnich stężeń lub parametrów statystycznych w normowanych zanieczyszczeń powietrza w Polsce na podstawie danych Głównego Inspektoratu Ochrony Środowiska (GIOŚ, 2019a), za ostatni dostępny trzyletni okres lat 2015–2017. W kolumnie lewej podano obliczone przez autora średnie ze wszystkich stanowisk pomiarowych w kraju, na których w danym roku spełniony był warunek kompletności danych. W kolumnie środkowej podano średnie obliczone na podstawie corocznych raportów GIOŚ, w których podawane są roczne wartości obliczone na podstawie wyników z kilkudziesięciu wybranych stacji pomiarowych. Są to stacje pomiarowe wszystkich rodzajów, a więc wraz ze stacjami komunikacyjnymi, ale tylko znajdujące się na terenach miejskich i podmiejskich. Jak widać, różnice zależą od konkretnego zanieczyszczenia i nie ma wyraźnej tendencji, aby miały wyższą wartość w jednej z kolumn.

W przeciwieństwie do wszystkich oficjalnych prezentacji podobnych danych, trzyletnie średnie stężeń zamiast z obowiązującymi prawnie w Polsce i UE poziomami dopuszczalnymi porównano z wytycznymi WHO (patrz rozdz. 6.4.6). Celem jest ukazanie rzeczywistego zagrożenia zdrowotnego smogiem w Polsce, które pokazują

tylko normy WHO, i to nie w pełni. Warto dodać, że WHO w 2013 r. zaproponowała ewentualną zmianę obecnej normy stężenia BaP przyjętej w UE (Guerrero i in. 2015). Obowiązujące prawnie normy zdecydowanie nie chronią zdrowia Polaków i Europejczyków w wystarczającym stopniu.

Tabela 7.1. Średnie wartości stężeń normowanych zanieczyszczeń powietrza w Polsce w latach 2015–2017, w porównaniu z wytycznymi WHO (albo innymi, gdy podają niższe wartości). Wszystkie wartości w $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (na podstawie: GIOŚ, 2019a)

Zanieczyszczenie	Wszystkie stacje z kompletnymi pomiarami	Wybrane stacje miejskie i podmiejskie (raporty GIOŚ)	Wytyczna WHO
Pył PM10	31,9	34,4	20
Pył PM2,5	23,2	23,2	10
Benzo(a)piren	0,00478	0,00391	0,00012
Ozon	110,5 ¹⁾	128 ¹⁾	100 ²⁾
Dwutlenek azotu	18,0	23,6	40
Dwutlenek siarki	5,84	–	20
Tlenek węgla	2 850 ¹⁾	2 900 ¹⁾	10 000 ³⁾
Benzen	1,78	1,47	1,7
Ołów	0,016	0,016	0,15 ⁴⁾
Arsen	0,00213	0,00202	0,0066
Kadm	0,00045	0,000468	0,005
Nikiel	0,00138	0,00169	0,02 ⁵⁾

¹⁾ Miara statystyczna najwyższych wartości, szczegóły w tekście.

²⁾ Najwyższa ośmiogodzinna średnia krocząca w ciągu doby.

³⁾ Ośmiogodzinna średnia krocząca.

⁴⁾ Norma EPA.

⁵⁾ Norma PL/UE.

W przypadku tlenku węgla, gazu o działaniu ostrym, podano średnią z rocznych maksymalnych ośmiogodzinnych średnich kroczących, co oznacza uśrednione w skali kraju rekordowe wartości jakie wystąpiły na każdej ze stacji w ciągu całego roku, przy czym porównywanymi wartościami są ośmiogodzinne średnie kroczące. W przypadku ozonu zasada jest zbliżona, ale bardziej złożona. Dla każdego stanowiska, na którym był mierzony ozon najpierw wyznaczano maksymalną wartość ośmiogodzinną

średniej kroczącej w ciągu doby, następnie z tych 365 wartości wyznaczono procentyl 93,2, czyli taką wartość, że w ciągu roku tylko w 6,8% dni, czyli w 25 dniach zanotowano wyższe dobowe wartości średniej ośmiogodzinnej. Następnie z percentyli 93,2 wyznaczonych na każdej stacji obliczono średnią, przy czym w aglomeracjach do obliczania średniej brano tylko tę stację, na której percentyl 93,2 był największy.

Ponieważ sposób doboru stacji pomiarowych, tak aby najlepiej ocenić narażenie całego społeczeństwa jest dyskusyjny, dodatkowo w tabeli 7.2 porównano wartość średnią PM10 z tabeli 7.1 (wybrane stacje miejskie i podmiejskie wszystkich rodzajów) ze średnią PM10 z tego okresu pochodzącą tylko ze stacji tła miejskiego i podmiejskiego, oraz z 11 stacji pozamiejskich, w tym jednej w obszarze oddziaływania zakładów przemysłowych. Oddziaływanie tych zakładów nie było znaczące, ponieważ poziom na tej stacji okazał się najwyższy wśród 11 stacji tylko w jednym z trzech analizowanych lat.

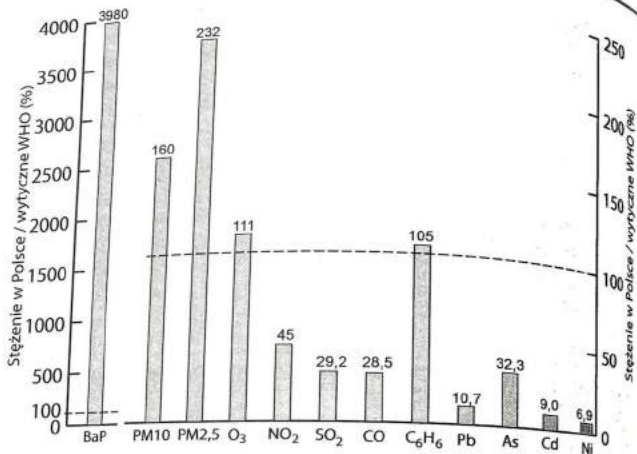
Tabela 7.2. Trzyletnie średnie PM10 dla całego kraju obliczone dla trzech zestawów stacji pomiarowych, na podstawie (GIOŚ, 2019a)

Zestaw stacji	Miejskie i podmiejskie wszystkich rodzajów	Miejskie i podmiejskie tylko tła	Pozamiejskie
Średnia wartość PM10 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	34,4	32,0	24,4

Jeżeli przyjąć, że w Polsce w miastach mieszka 62% a na wsi 38% ludności i że stacje pozamiejskie leżą zawsze poza obrębem miast, to odpowiednia średnia ważona dla PM10 wyniesie $0,62 \cdot 34,4 + 0,38 \cdot 24,4 = 30,6$, co nie odbiega zbytnio od wyniku otrzymanego na podstawie wszystkich stacji w Polsce (tabela 7.1): 31,9. Trzeba tu wziąć pod uwagę, że wartość w prawej kolumnie tabeli 7.2 jest obciążona większą niż w innych kolumnach niepewnością, ponieważ jest to średnia tylko z 11 stacji. Ponieważ trudno orzec, który z powyższych sposobów obliczania średniej krajowej jest najbliższy średniej ważonej populacją, autor postanowił w dalszych analizach przyjąć wartości ze wszystkich stacji, a więc z lewej kolumny tabeli 7.1.

Dane te są kluczowe dla oceny sytuacji w Polsce, dlatego przedstawiono je również w postaci wykresu (rys. 7.1).

W nawiązaniu do różnic pomiędzy zanieczyszczeniem miast i wsi, warto zauważyć w tabeli 7.1., że stężenie pyłu na terenach miejskich i podmiejskich jest o 7,8% wyższe niż średnio w całym kraju, ale już stężenie BaP jest w miastach aż o 18% niższe niż w całym kraju. Powodem tej anomalii jest prawdopodobnie wspomniana w poprzednim podrozdziale różnica w sposobie ogrzewania miast i wsi.



Rys. 7.1. Średnie stężenia ze wszystkich stacji z kompletnymi pomiarami w Polsce (lewa łamana tabela 7.1.) w porównaniu z wytycznymi WHO. W przypadku ozonu i CO są to najwyższe wartości osmiogodzinnych (na podstawie: GIOŚ, 2019a)

Poniżej znajduje się „czarna lista” normowanych zanieczyszczeń powietrza, które średnio w skali całego kraju przekraczają wytyczne WHO:

- benzo(a)piren,
- pył PM_{2,5},
- pył PM₁₀,
- ozon,
- benzen.

7.3.2. Paradoks benzo(a)pirenu

W danych z rys. 7.1 uderzające jest bardzo wysokie średnie przekroczenie wytycznej WHO dla benzo(a)pirenu. Średnie stężenie BaP w Polsce ok. 10-krotnie przekracza europejskie. Obliczenie średniej ważonej populacją państw UE wskazuje wartość ok. 0,45 ng/m³. W obliczeniu tym autor nie ujął Polski, ponieważ panujące u nas stężenie znacząco podnosi średnią europejską.

Powstaje kluczowe pytanie: czy nadzwyczaj wysokie stężenie BaP w Polsce wpływa na gorszy stan zdrowia Polaków niż Europejczyków? Otóż nie da się tego ocenić bez szerokiego badania epidemiologicznego, których w Polsce nie prowadzono. Dane agencji EEA, oceniające liczbę przedwczesnych zgonów z powodu pyłu PM_{2,5} w Polsce

na ok. 45 tys. rocznie, tego nie wyjaśniają, ponieważ zostały sporządzone przy pomocy długookresowych współczynników ryzyka wyznaczonych na podstawie pyłu PM_{2,5} z udziałem europejskich, nie zaś polskich stężeń BaP. Jeżeli BaP ma znaczący wpływ na nasze zdrowie, to rzeczywista liczba zgonów w Polsce jest wyższa.

Podawana przez WHO wartość ryzyka wystąpienia choroby nowotworowej w wyniku ekspozycji oddechowej na BaP jest oparta na przeprowadzonym w ubiegłym wieku w USA studium zachorowań wśród pracowników koksowni, gdzie występowały wyjątkowo wysokie stężenia tego związku. W wyniku tych badań otrzymano współczynnik IUR (6,6), czyli ryzyko wystąpienia choroby nowotworowej w ciągu całego życia. Po przeliczeniu na średnią ekspozycję o wartości 1 ng/m³, czyli normę stężenia w UE, wynosi on 8,7 zachorowań na 100 000 osób (WHO, 2000), przy czym choroba jest z reguły rak płuca. Zbliżone wartości podają też inne badania oparte na wysokich ekspozycjach. Ekstrapolacja tych wyników na znacznie niższe dawki jest obciążona błędem, który może wносить zarówno przeszacowanie, jak i niedoszacowanie ryzyka. Badania na zwierzętach laboratoryjnych, czyli prowadzone pod każdym względem w innych warunkach, przyniosły współczynnik ryzyka tego samego rzędu (WHO, 2000).

Ryzyko to jest nieakceptowalnie wysokie i dlatego wytyczna WHO stężenia BaP wynosi 0,12 ng/m³, czyli wartość, przy której ryzyko spada do ok. jednego przypadku na 100 000 osób.

Ryzyko rakotwórcze przypisywane BaP przez WHO wskazuje, że przy obecnym stężeniu BaP w Polsce z każdego 100 000 mieszkańców w ciągu życia na chorobę nowotworową, ściślej – raka płuca, wyłącznie z powodu ekspozycji na BaP w zewnętrznym powietrzu (obliczenie to nie obejmuje palaczy tytoniu), zapadną $4,78 \cdot 8,7 = 42$ osoby. Przekłada się to na 16 128 przypadków w całym kraju albo 230 przypadków rocznie, przy założeniu długości życia wynoszącej 70 lat, jak zakłada się w takich obliczeniach. Prawidłowa analiza zagrożeń rakotwórczych wymaga jednak uwzględnienia długiego opóźnienia między ekspozycją a skutkiem. Przyjmuje się okres 20 albo 30 lat (Harrison i in., 2004). Ponieważ obecne stężenie BaP w Polsce jest prawie identyczne jak w 1990 r., prognoza ta odnosi się zarówno do lat obecnych, jak i sytuacji za lat 30, czyli około 2050 r. To zła wiadomość, ponieważ prognoza będzie prawdziwa nawet w przypadku, jeżeli w najbliższych latach uda się wielokrotnie obniżyć stężenie BaP. Oszacowana w ten prosty sposób roczna liczba zgonów w Polsce spowodowanych rakotwórczym działaniem BaP jest bardzo duża (w warunkach średniego europejskiego stężenia byłoby to 22 zgony), ale błędna nie w zestawieniu z liczbą zgonów z wszystkich przyczyn przypisywanych pyłowi PM_{2,5} (ok. 45 000). Powstaje więc pytanie, czy bardziej należy obawiać się BaP czy pyłu jako takiego? Nauka nie zna obecnie odpowiedzi na pytanie o źródło rakotwórczości pyłu, czy jest nim samo oddziaływanie cząstek jako fizycznych elementów, czy też chemiczne oddziaływanie ich rakotwórczych składników, w tym BaP (Harrison i in., 2004, patrz też rozdz. 5.4.5).

Innego niż powyższy wskaźnika wpływu rakotwórczego działania BaP na zdrowie nie ma. Można jednak szacować roczną liczbę zgonów z powodu raka płucą porywaną pyłowi PM_{2,5}. W tej liczbie za nieznaną część zgonów odpowiada BaP. W Polsce z powodu raka płuc umiera rocznie ok. 22 000 osób. Ponieważ BaP jest jednym z powodów powstania nowotworów jest spowodowane paleniem tytoniu, liczba zgonów na raka płuc spowodowanych pyłem PM_{2,5} w zewnętrznym powietrzu mieści się w porównaniu do stałych ok. 4400. Jeżeli zastosować zachowawczą ocenę ryzyka wystąpienia raka płuc z powodu pyłu PM_{2,5} wynoszącą 8% na każde 10 µg/m³ (Pope i in., 2000, patrz rozdz. 6.5.2.2.), to średnie stężenie PM_{2,5} w Polsce w latach 90. XX w. (ok. 33 µg/m³) wskazuje, że następuje u nas rocznie ok. 1160 zgonów z tego powodu (3,3·8%, czyli 26,4% z 4400). Przy nowszej, znacznie wyższej ocenie tego ryzyka przeprowadzonej w Europie (Raaschou-Nielsen i Andersen, 2013) otrzymanoby wynik ponad 5000 zgonów, co nie mieściłoby się w krajowej statystyce. Podstawą obu wskaźników ryzyka, na których opierają się powyższe oszacowania, są pomiary z niższym niż w Polsce udziałem BaP, choć wyższym niż obecny w Europie.

Liczne analizy biologicznych oddziaływań BaP potwierdzają jego mutageność i wielostronną toksyczność. Obok ryzyka rakotwórczego BaP, agencja EPA podaje też współczynnik toksyczności nierakotwórczej BaP. Jest on wysoki, 15 000 razy wyższy niż współczynnik toksyczności benzenu, 45 razy wyższy niż nikotyny i 7 razy wyższy niż związków arsenu (EPA, 2019). Może więc nierakotwórczo oddziaływać na BaP są dla nas groźniejsze?

Porównanie nierakotwórczych skutków zdrowotnych ekspozycji na BaP i pyłu PM_{2,5} nie jest łatwe, ponieważ znakomita większość BaP w powietrzu zawarta jest w pyłach. Trudność odseparowania skutków pyłu pozbawionego BaP i samego BaP w badaniach epidemiologicznych sprawia, że próby takie można podejmować tylko w niehortach narażonych na wyjątkowo wysokie stężenia BaP. Dlatego były one nieliczne. Ich przedmiotem było między innymi zbadanie ryzyka względnego zgonu z powodu chorób sercowo-naczyniowych i choroby niedokrwiennej serca, przypisywanej tej ekspozycji. Badania prowadzono w kohortach narażonych na wysokie zawołanie ekspozycje, złożonych z pracujących przy układaniu asfaltu, pracowników koksowni i hut aluminium (EPA, 2017). Podane średnie wyniki mają szerokie przedziały błędności, co oznacza ich niepewność.

Wyniki można uznać za dość zaskakujące, w świetle fatalnej opinii, jaką cieszył się BaP. Stwierdzone skutki nierakotwórczego oddziaływania BaP okazały się znacznie słabsze, niż o wiele lepiej poznanych epidemiologicznie oddziaływań pyłu PM_{2,5}. Jednak biorąc pod uwagę wyjątkowo wysokie stężenie BaP w Polsce, wyniki te wskazują na możliwość dodatkowej rocznej liczby przedwczesnych zgonów do ok. 2000. Jest więc prawdopodobne, że łącznie rakotwórcze i nierakotwórcze oddziaływanie wysokich stężeń BaP w Polsce zwiększa podawane przez EEA szacunki łącznej rocznej liczby przedwczesnych zgonów z powodu zanieczyszczenia powietrza o co najmniej tysiąc do nawet kilku tysięcy.

Benzo(a)piren jest tylko reprezentantem szerokiej grupy wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA, patrz tabela 5.4). Niektóre stacje pomiarowe PMS mierzą również stężenia pięciu innych związków z tej grupy na podstawie ich zawartości w pyłe PM₁₀. Ich średnie stężenia ze wszystkich stanowisk pomiarowych w latach 2015–2017 pokazuje tabela 7.3.

Tabela 7.3. Średnie stężenia pięciu WWA w Polsce. DBaA – dibenzo(a,h)antracene, BaA – benzo(a)antracene, BbF – benzo(b)fluoranten, BjF – benzo(j)fluoranten, IP – indeno(1,2,3-cd)piren (na podstawie: GIOŚ, 2019a)

Nazwa związku	BaA	BbF	BjF	DBaA	IP
Stężenie (ng/m ³)	3,25	3,1	2,2	0,99	2,3

Szacowanie szkodliwego oddziaływania WWA jedynie na podstawie stężenia BaP skutkowałoby poważnym niedoszacowaniem łącznego ryzyka wnoszonego przez WWA (Guerreiro i in., 2015). Podobnie jak w przypadku dioksyn można obliczyć łączną toksyczność ekwiwalentną (TEQ) tej grupy WWA (patrz rozdz. 5.4.4.2 i 5.4.4.4), mnożąc stężenia związków z tabeli 7.3 przez literaturowe współczynniki ekwiwalentnej toksyczności rakotwórczej podane w tabeli 5.4. Wtedy łączne stężenie BaP i powyższych WWA w przeliczeniu na ekwiwalent ryzyka rakotwórczego BaP wynosi w Polsce:

$$TEQ_{\text{WWA}} = 1 \cdot 4,78 + 0,2 \cdot 3,25 + 0,8 \cdot 3,1 + 0,2 \cdot 2,2 + 10 \cdot 0,99 + 0,1 \cdot 2,3 = 18,48 \text{ ng/m}^3.$$

Wprawdzie zastosowane współczynniki są jednymi z wyższych podawanych w literaturze, ale inne okoliczności powodują niedoszacowanie łącznego zagrożenia ze strony WWA. Przede wszystkim brak w powyższym obliczeniu wielu innych WWA, zarówno z listy 16 WWA agencji EPA, jak i tych, które nie są jeszcze obecne na tej liście (patrz rozdz. 5.4.4.2). W przypadku dibenzo(a,h)antracenu, obok toksyczności ocenianej nawet jako 10-krotnie wyższa niż BaP, dodatkowo trzeba wziąć pod uwagę jego bardzo długi czas trwania w glebie – 420 dni (w przypadku BaP – 25 dni). Jest jego prawdopodobnie bardzo niebezpieczny związek, który nie jest jeszcze wystarczająco poznany. Dodatkowo niedoszacowanie pochodzi również stąd, że w ocenie ryzyka rakotwórczego przyjmuje się jedynie ekspozycję drogą oddechową, zaniebagując wpływ drogi pokarmowej (Guerreiro i in., 2015).

Zatem łączna toksyczność rakotwórcza WWA, na jaką średnio jest narażony mieszkaniec Polski jest zapewne bliższa toksyczności ekwiwalentnej wynoszącej 18 ng/m³ BaP niż tylko toksyczności samego BaP, czyli 4,78 ng/m³. Z braku danych oszacowanie to, podobnie jak oszacowanie ekwiwalentnej toksyczności dioksyn TEQ nie bierze pod uwagę możliwości synergistycznej albo antagonistycznej interakcji wielu WWA (patrz rozdz. 6.1.5).

Powyżej oszacowany był ekwiwalent toksyczności WWA jako grupy. Otwiera to dyskusję, czy powyższe oszacowania średniego ryzyka raka płuca należy skorygować, stosując toksyczność ekwiwalentną, co znacznie podniósłoby przewidywaną liczbę zgonów. Obecna wiedza nie daje odpowiedzi na to pytanie. Jednak ryzyko rakopowstania, w którym uwzględniono tylko oddziaływanie BaP, jest prawdopodobnie, że rzeczywista liczba zgonów w Polsce, zarówno z powodu chorób nowotworowych, jak i pozostałych, która powinna być przypisana pyłom PM_{2,5} i zawartym w nim WWA jest wyższa od szacowanej przez EEA.

Być może nasza niepełna jeszcze wiedza o rzeczywistych skutkach zdrowotnych WWA nie pozwala w pełni ocenić ich wpływu na zdrowie mieszkańców Polski i powyższe dane nie powinny obniżać naszej czujności na to zagrożenie.

Nie wiemy też, jaki wpływ na nasze zdrowie mają wyższe niż w UE stężenia innych niebezpiecznych substancji, które nie są normowane.

7.3.3. Niebezpieczne zanieczyszczenia nieujęte w zestawieniu

Rtęć. Stężenie rtęci w powietrzu nie jest normowane, natomiast średnioroczna wytyczna WHO wynosi $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Zawartość rtęci w powietrzu jest mierzona na pięciu stacjach tła regionalnego. Średnie stężenie na tych stacjach w latach 2015–2017 wyniosło $1,69 \text{ ng}/\text{m}^3$, czyli było bardzo dalekie od wytycznej WHO. Stacje tła regionalnego są ulokowane w miejscach odległych od ludzkich siedzib i emisji przemysłowych, gdzie stężenia teoretycznie powinny być najniższe w odpowiednich rejonach kraju. Pomiary przeprowadzone w ciągu 2011 r. w Zabrzu wykazały średnie stężenie gazowej rtęci pierwiastkowej Hg^0 o wartości $3,3 \text{ ng}/\text{m}^3$ (Pyta, 2013), czyli mniej niż w innych państwach rozwiniętych, gdzie w okolicach odległych od źródeł przemysłowych występują stężenia $2\text{--}4 \text{ ng}/\text{m}^3$ a w terenie miejskim ok. $10 \text{ ng}/\text{m}^3$ (WHO, 2000). Stoi to w sprzeczności z wysokimi emisjami rtęci w Polsce (więcej w rozdz. 7.6), która być może ma związek z transgranicznym charakterem rozprzestrzeniania się rtęci.

Dioksyny. Stężenie dioksyn w powietrzu nie jest normowane ani mierzone na stacjach GIOŚ. Pomiary przeprowadzono w jednym punkcie pomiarowym w gospodarstwie rolnym na północ od Krakowa w 2015 r. (Węgiel i in., 2018) i wykazały średnioroczne stężenie w wysokości $0,17 \text{ pg-TEQ}/\text{m}^3$. Z innych pomiarów z przeszłości (Grochowalski, 2002) wynika, że stężenie w powietrzu w Krakowie wahało się w granicach od $0,29 \text{ pg-TEQ}/\text{m}^3$ w okresie letnim aż do $8,2 \text{ pg-TEQ}/\text{m}^3$ zimą. Pomiary te nie dają podstaw do wyciągania wniosków o stężeniu dioksyn w innych obszarach Polski, ale porównanie z danymi zagranicznymi jest bardzo niekorzystne. Najbardziej rozbudowana sieć pomiarów dioksyn w powietrzu istnieje w USA (EPA, 2013). Ogólna średnia ze wszystkich stacji, w tym czterech miejskich, 23 wiejskich

siedmiu odległych stacji tła, za lata 1998–2004 (nowsze dane nie zostały opublikowane) wyniosła $0,011 \text{ pg-TEQ}/\text{m}^3$, a średnia ze stacji miejskich – $0,016 \text{ pg-TEQ}/\text{m}^3$, czyli dziesięciokrotnie mniej niż w gospodarstwie rolnym pod Krakowem. Porównując te dane, trzeba wziąć pod uwagę, że metody pomiaru w Polsce i USA mogły się różnić. Z braku norm stężeń dioksyn w powietrzu trudno jest wnioskować o skutkach zdrowotnych wysokich stężeń dioksyn w Polsce, jednak dioksyny w powietrzu mają bezpośredni wpływ na zawartość dioksyn w całym środowisku i w żywności. Droga pokarmową wchłaniamy 95% dioksyn i 1–2% PCB (WHO, 2000).

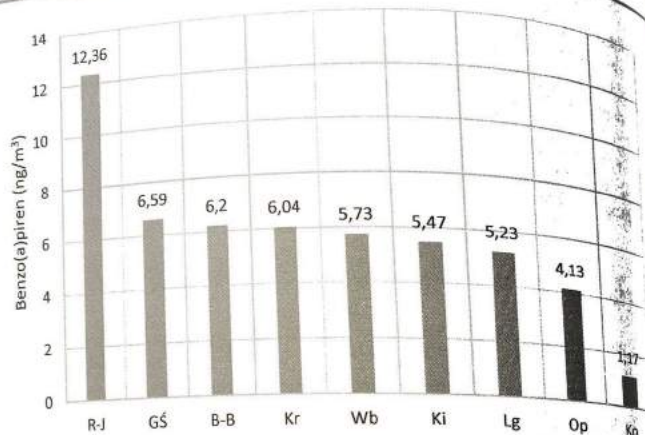
7.4. Narażenie mieszkańców województw

W tym podrozdziale poznamy regionalny rozkład zanieczyszczeń powietrza w kraju, zgodnie z przyjętym przez GIOŚ podziałem na strefy. Przedstawione są średnie trzyletnie na podstawie raportów GIOŚ. Pominięta z analizy w poprzednim podrozdziale wynika, że nie ma dużych różnic pomiędzy wynikami obliczonymi z różnych zestawów stacji pomiarowych, poniżej wzięto pod uwagę tylko wyniki z wybranych przez GIOŚ zestawów stacji w aglomeracjach i dużych miastach. Wykazami objęto wyłącznie substancje, które w skali kraju przekraczają wytyczne WHO oraz NO_2 , którego średnia krajowa wynosi 45% wytycznej, ale lokalnie występują przekroczenia. Nie ujęto pyłu PM₁₀, ponieważ jego stężenia są skorelowane z pyłem PM_{2,5} a ich wartość informacyjna dla skutków zdrowotnych jest niższa.

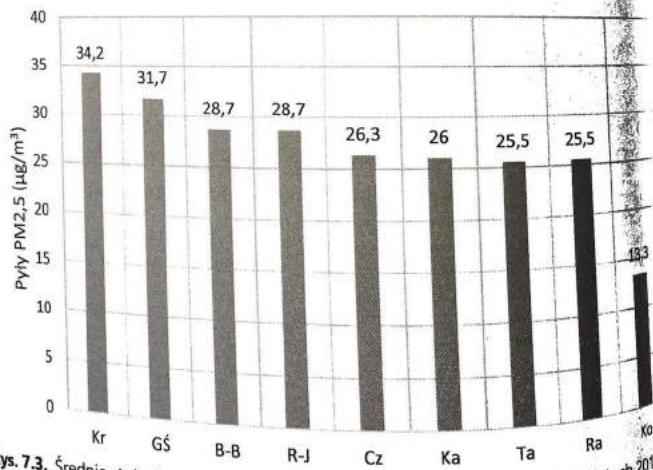
Średnie benzo(a)pirenu, pyłu PM_{2,5}, ozonu, benzenu i dwutlenku azotu w aglomeracjach i miastach przedstawiono kolejno na rys. 7.2–7.6. Na każdym z wykresów widnieje osiem najbardziej zanieczyszczonych aglomeracji i miast, oraz dodatkowo skrajny prawy słupek przedstawia dla porównania najczystsze miasto albo aglomerację. Wykaz skrótowych nazw użytych w tych wykresach zawiera tabela 7.4.

Tabela 7.4. Skróty nazw aglomeracji i miast użytych w rys. 7.2–7.6

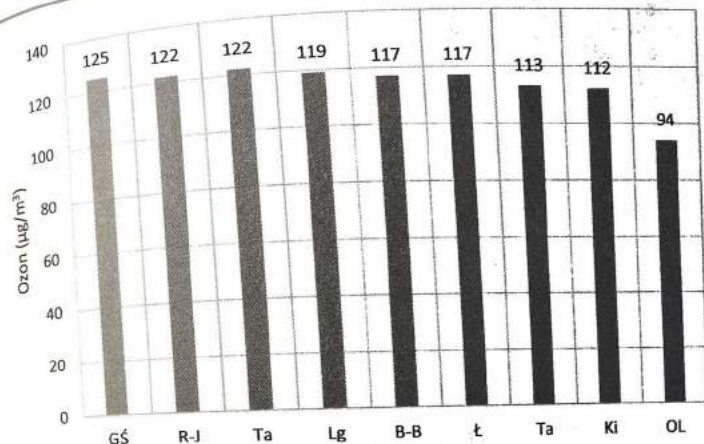
Agglomeracja / miasto	Skrót	Agglomeracja / miasto	Skrót
Agglomeracja Białostocka	Bi	Miasto Kielce	Ki
Agglomeracja Górnśląska	GŚ	Miasto Koszalin	Ko
Agglomeracja Krakowska	Kr	Miasto Legnica	Lg
Agglomeracja Łódzka	Ł	Miasto Opole	Op
Agglomeracja Rybnicko-Jastrzębska	R-J	Miasto Olsztyn	Oi
Agglomeracja Warszawska	Ww	Miasto Radom	Ra
Miasto Bielsko-Biała	B-B	Miasto Tarnów	Ta
Miasto Częstochowa	Cz	Miasto Wałbrzych	Wb
Miasto Kalisz	Ka		



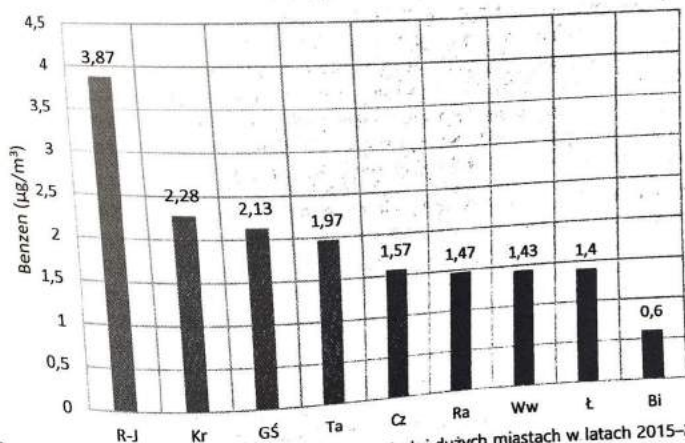
Rys. 7.2. Średnie stężenie benzo(a)pirenu w aglomeracjach i dużych miastach w latach 2015–2017 (na podstawie: GIOŚ, 2019a)



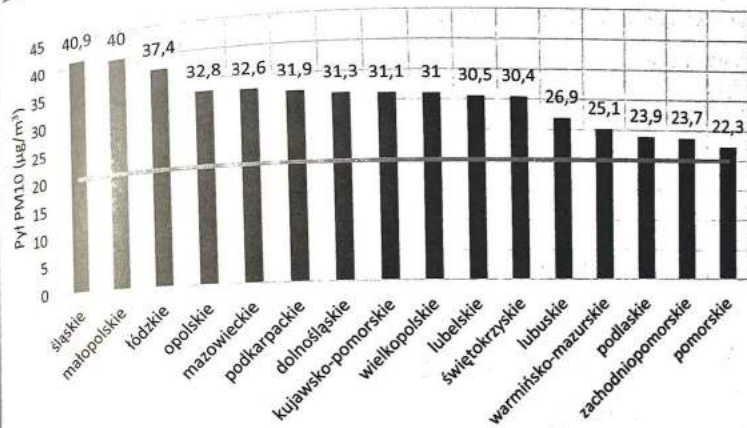
Rys. 7.3. Średnie stężenie pyłu PM_{2,5} w aglomeracjach i dużych miastach w latach 2015–2017 (na podstawie: GIOŚ, 2019a)



Rys. 7.4. Średnia w latach 2015–2017 z najwyższych w mieście/aglomeracji wartości procentowa 93,2 z maksimum dobowego ośmiogodzinnnych średnich kroczących stężenia ozonu (patrz rozdz. 7.3.1) (na podstawie: GIOŚ, 2019a)



Rys. 7.5. Średnie stężenie benzenu w aglomeracjach i dużych miastach w latach 2015–2017 (na podstawie: GIOŚ, 2019a)



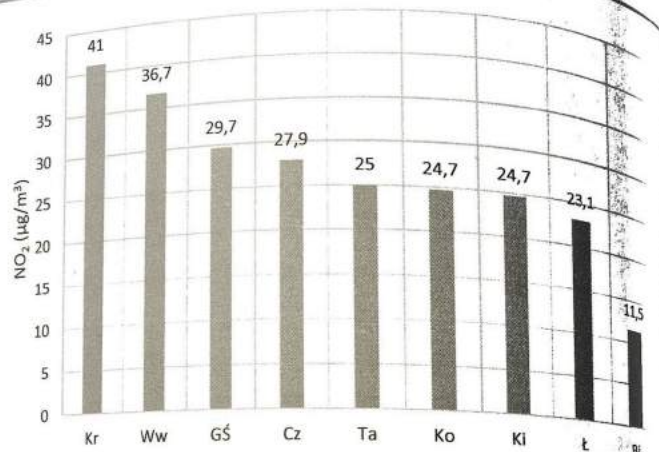
Rys. 7.7. Średnie stężenie pyłu PM10 w poszczególnych województwach w latach 2015–2017, bez stacji komunikacyjnych i stacji pozamiejskich. Linia pozioma – wytyczna WHO (na podstawie: GIOŚ, 2019a)

Najbardziej narażeni na pył są mieszkańcy trzech województw: śląskiego, małopolskiego i łódzkiego. Dalej na prawo jest liczna grupa ośmiu województw, w których narażenie jest średnie w skali kraju. W pięciu województwach średnie stężenie jest wyraźnie mniejsze niż 30 µg/m³, a tytuł najczystszy należy się województwu pomorskiemu.

7.5. W którą stronę mierzymy?

Istnieją uchwały sejmików najbardziej zagrożonych smogiem województw (wykaz w rozdz. 8.6.2). Są nareszcie rozporządzenia w sprawie kotłów i w sprawie jakości paliw. Jest program „Czyste powietrze”. Może więc wszystkie rozpacze na temat smogu nie są już potrzebne i wystarczy po prostu spokojnie poczekać? Niestety, to z pewnością nie wystarczy.

Poziom zanieczyszczeń się obniżał, chociaż bardzo powoli. Niestety analiza wyzników w kolejnych latach pokazuje zaskakujący fakt – od ok. 2016 r. poziom zanieczyszczeń w naszym kraju zaczął ponownie rosnąć. Trudno obecnie wyjaśnić przyczynę tego zjawiska, ale jest ono nadzwyczajnie niepokojące. Być może wytłumaczeniem jest szybki w ostatnich latach wzrost dochodu narodowego, ale nie może to być usprawiedliwieniem – w innych państwach rozwiniętych wzrostowi PKB towarzyszy obniżanie emisji.



Rys. 7.6. Średnie stężenie dwutlenku azotu w aglomeracjach i dużych miastach w latach 2015–2017 (na podstawie: GIOŚ, 2019a)

Na wykresach 7.2–7.6 nie są widoczne tendencje zmian, jakie zachodziły w ciągu tych trzech lat. Ogólnie trend jest niestety rosnący, a najbardziej zanieczyszczenia, które jest najgroźniejsze: benzo(a)pirenu. Bardzo niepokoi sytuacja w Aglomeracji Jastrzębsko-Rybnickiej, gdzie jego stężenie rośnie od dwóch lat bardzo szybko, 108% w ciągu dwóch lat. Na przeciwnym biegunie jest Aglomeracja Krakowska, w której w tym samym czasie poziom BaP spadł o 30%. Zdecydowane krakowskie rozwiązanie (więcej w rozdz. 8.6.1) zaczyna przynosić skutek. Liderami z dość czystym powietrzem są Koszalin i Aglomeracja Białostocka.

Powyższe wykazy obejmują miasta, ale nie obejmują terenów województw. Celna ogólnej oceny narażenia na smog w poszczególnych województwach obliczono średnie trzyletnie stężenie PM10 w poszczególnych województwach, na podstawie tych samych raportów GIOŚ. Dane dla terenów województw zostały przygotowane przez poszczególne wojewódzkie Inspektoraty Ochrony Środowiska, ujęto w nich dane łącznie z ok. 210 stacji pomiarowych w kraju. Były to stacje miejskie i podmiejskie i ich zestaw obejmował również miasta mniejsze niż 100 000 mieszkańców. Ujęte w analizie zestaw stacji nie obejmuje stacji komunikacyjnych i stacji pozamiejskich. Ponieważ stacje tych dwóch kategorii nie są zainstalowane we wszystkich województwach, przez co porównanie wyników między województwami byłoby mało obiektywne. Wynik analizy ilustruje rys. 7.7.

Na wykresach na rys. 7.8–7.11 przedstawiono tendencje zmian średnich rocznych wartości stężeń czterech zanieczyszczeń.

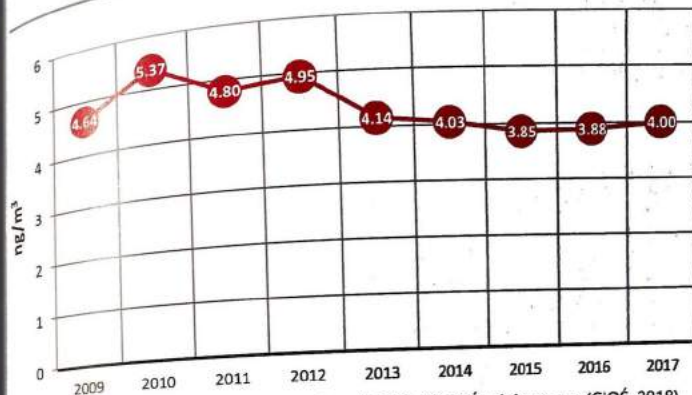
Analizując wykresy z rys. 7.8–7.11, zwraca uwagę wzrost krótkookresowych stężeń SO_2 przy stabilnej średniej wieloletniej, brak redukcji NO_2 i zatrzymanie spadku BaP.



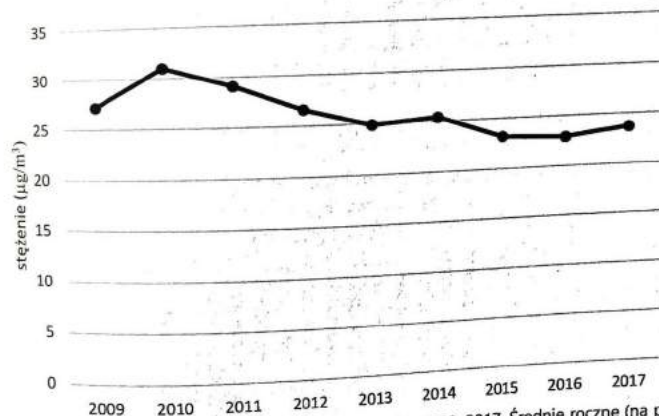
Rys. 7.8. Zmiany poziomu SO_2 w Polsce latach 2009–2017. Górna i środkowa linia – miary najwyższych wartości (percentyle), dolna linia – średnie roczne (GIOŚ, 2018)



Rys. 7.9. Zmiany poziomu NO_2 w Polsce latach 2009–2017. Górna linia – miary najwyższych wartości (percentyle), dolna linia – średnie roczne (GIOŚ, 2018)



Rys. 7.10. Zmiany poziomu BaP w Polsce latach 2009–2017. Średnie roczne (GIOŚ, 2018)

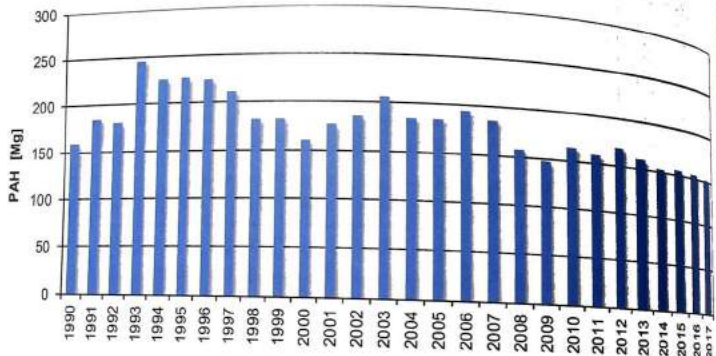


Rys. 7.11. Zmiany poziomu pyłu $\text{PM}_{2,5}$ w Polsce latach 2009–2017. Średnie roczne (na podstawie GIOŚ, 2018)

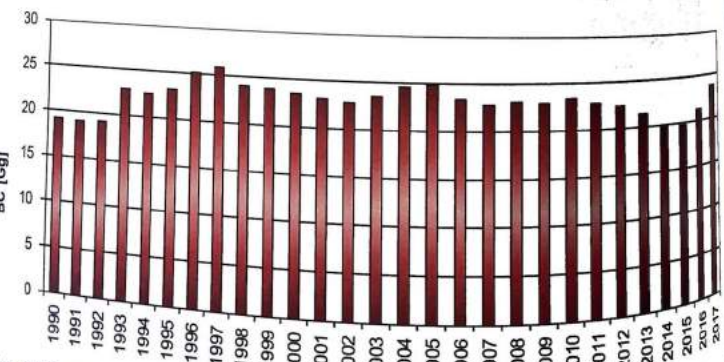
Wykres na rys. 7.11 jest szczególnie miarodajny, ponieważ roczne średnie na nim przedstawione są najbliższe średniej zanieczyszczeń ważonej populacją. W pierwszym etapie obliczono uśrednione wartości stężeń ze stanowisk tła miejskiego i podstym etapie obliczono wskaźnik dla miejskiego dla każdego województwa. W drugim etapie obliczono wskaźnik dla

kraju jako średnie ważone z wartości wojewódzkich, gdzie wagą była liczba mieszkańców województwa.

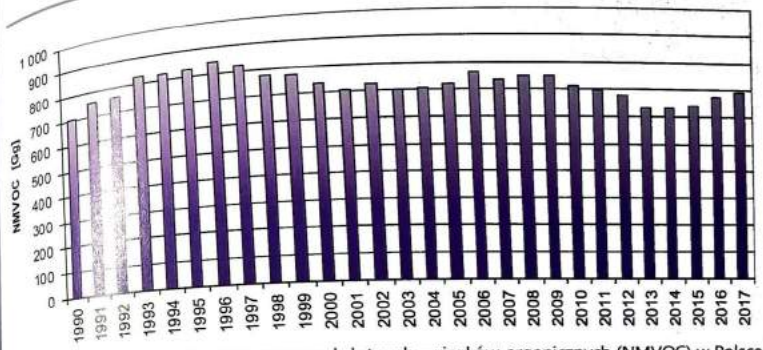
Powyższe tendencje stężenia zanieczyszczeń w powietrzu potwierdza analiza ich emisji w skali kraju. Analizy takie prowadzi Krajowy Ośrodek Bilansowania i Zarządzania Emisjami (KOBIZE) przy Instytucie Ochrony Środowiska. Tym razem analizy te zobaczymy w dłuższym horyzoncie czasowym, od 1990 do 2017 r. Wyniki pokazano na rys. 7.12–7.14.



Rys. 7.12. Zmiany łącznej emisji grupy czterech WWA (PAH): benzo(a)pirenu, benzo(b)fluorantenu, benzo(k)fluorantenu i indeno(1,2,3-cd)pirenu w Polsce latach 1990–2017 (KOBIZE, 2019b)



Rys. 7.13. Zmiany emisji sadzy (BC) w Polsce latach 1990–2017 (KOBIZE, 2019b)



Rys. 7.14. Zmiany emisji niemetanowych lotnych związków organicznych (NMVOC) w Polsce latach 1990–2017 (KOBIZE, 2019b)

Zwracając uwagę prawie identyczne poziomy emisji na początku i na końcu analizowanego okresu, czyli w latach 1990 i 2017 w przypadku WWA i NMLZO, oraz w przypadku sadzy wzrost emisji o ok. 25% między latami 1990 i 2017. Na dwóch ostatnich wykresach z tej grupy widać wyraźny wzrost, odpowiednio od roku 2016 i 2015.

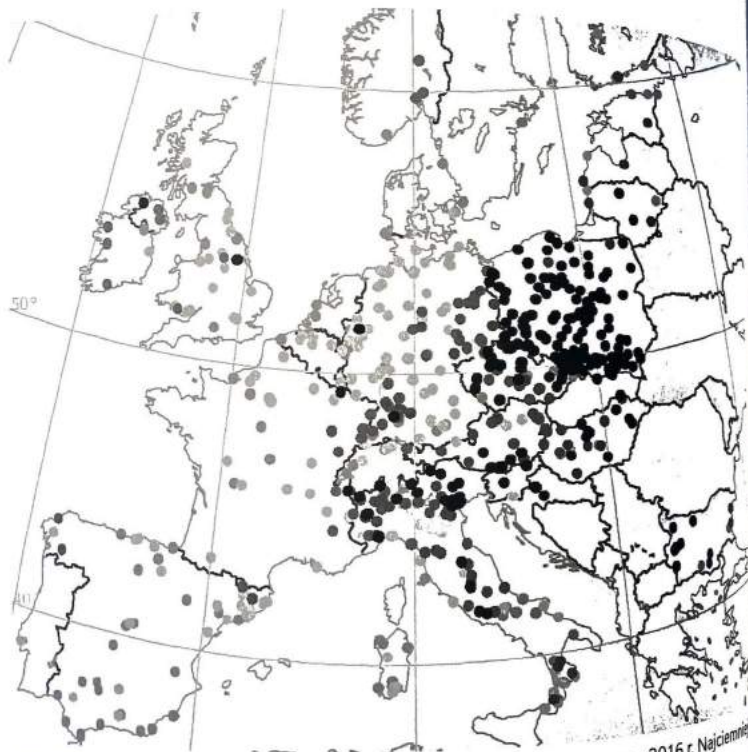
7.6. Powietrze w Polsce i w Europie

W 1999 r. w Göteborgu podpisano dodatkowy protokół do wcześniejszej umowy zawartej w Genewie o transgranicznych zanieczyszczeniach powietrza dalekiego zasięgu (LRTAP). Protokół zobowiązuje każde państwo, które go podpisało do redukcji głównych zanieczyszczeń powietrza: siarki, tlenków azotu, lotnych związków organicznych i amoniaku. Protokół podpisały 33 państwa wraz z Polską oraz UE jako całość. W ramach późniejszego rozszerzenia do listy celów redukcji dodano pył PM_{2,5}.

W całej UE poziom zanieczyszczeń się obniża. W przypadku SO₂ między latami 2000 a 2016 emisję w krajach obecnej UE udało się obniżyć o 76%. Poniżej jest przedstawiona analiza stanu i emisji zanieczyszczeń, wykraczająca poza substancje objęte protokołem z Göteborga.

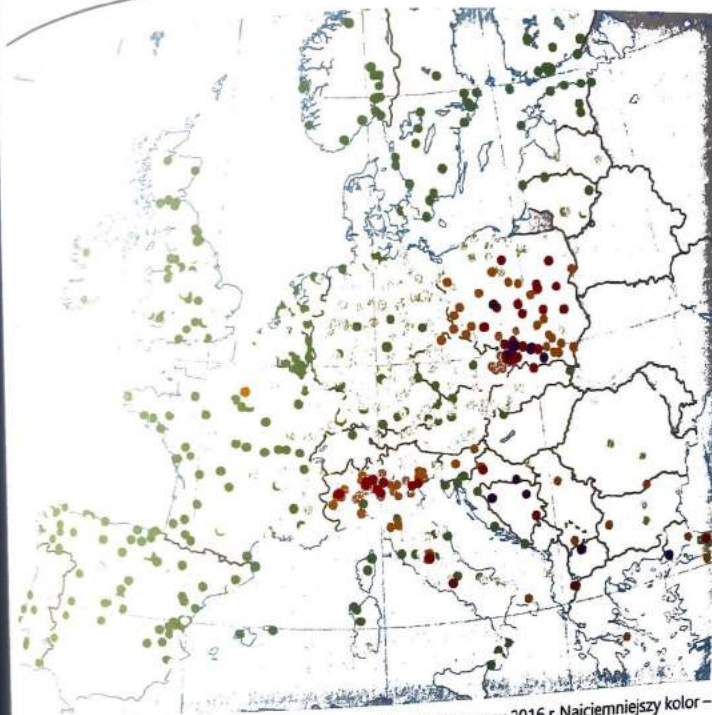
Gdyby stężenia benzo(a)pirenu w innych krajach Europy również występowałyby przekroczenia, ale typową WHO, to na znacznych obszarach również występowałyby przekroczenia, ale typową WHO, nie byłyby one tak wysokie, jak w Polsce. Duża powierzchnia UE byłaby poniżej wartości tej wytycznej – większość terenu Hiszpanii, spore obszary Francji i Wielkiej Brytanii oraz prawdopodobnie większość Skandynawii, czego nie możemy

potwierdzić, ponieważ BaP jest tam mierzony w nielicznych stacjach. Mapę stężeń BaP w Unii Europejskiej w 2016 r. przedstawia rys. 7.15. Jej wcześniejsze wersje były szeroko publikowane w mediach, w wersji, w której użyto modelowania wypełnienia obszarów między stacjami pomiarowymi. Skala kolorowa tego rysunku kończy się na wartości „powyżej 1,5 ng/m³”, na rys. 7.15 są to punkty oznaczone najciemniejszym kolorem. Skali kolorów nie dostosowano do potrzeb Polski, gdzie średni poziom zgodnie z tabelą 7.1 wynosi 4,78 ng/m³. Punkty te tworzą przybliżony zarys granic Polski, co stanowi widok alarmujący.



Rys. 7.15. Średnioroczne stężenia benzo(a)pirenu w państwach Europy w 2016 r. Najciemniejszy kolor – przekroczenie 1,5 ng/m³ (EEA, 2018a)

Podobnie źle na tle innych krajów wyglądamy, porównując stężenia pyłu PM_{2,5}, co pokazuje rys. 7.16. Jednak tym razem skala koloru jest bliższa naszym realiom.



Rys. 7.16. Średnioroczne stężenia PM_{2,5} w państwach Europy w 2016 r. Najciemniejszy kolor – przekroczenie 30 µg/m³ (EEA, 2018a)

Czy Polska ma najgorsze powietrze w Europie? Taki wniosek nasuwa się, oglądając mapy stężeń na rys. 7.15 i 7.16. Trudno to ocenić, ponieważ inne kraje z brudnym powietrzem mają mniej stacji pomiarowych. Agencja EEA prowadzi oceny porównawcze stanu powietrza w krajach Europy na podstawie wyników z miejskich stacji. Zgodnie z tą oceną (EEA, 2018a) w latach 2014–2016 średnie stężenia pyłu PM_{2,5} miały wyższą niż w Polsce wartość w Bułgarii, na Malcie i w Grecji. Jednak w krajach, które mają niewiele stacji, początkowo umieszczają się tam niższe stężenia, a więc średnie ważone populacją są tam niższe. Jeżeli powyższym porównaniem objąć państwa spoza UE, to w tej niechlubnej konkurencji wyprzedzają nas jeszcze Macedonia Północna, Turcja, Bośnia i Hercegowina, Czarnogóra, Kosovo i Serbia. Dokładniejsze porównanie wymaga jednak podobnego zagęszczenia stacji pomiarowych.

Do bardzo niewesołych wniosków prowadzi analiza emisji zanieczyszczeń powietrza w krajach UE. W przypadku sześciu zanieczyszczeń Polska jest europejskim liderem, w liczbach bezwzględnych najwięcej w UE emitujemy SO_2 , PM10, ołowiu, kadmu, rtęci oraz indeno(1,2,3-cd)pirenu (EEA, 2018b). Niestety porównanie względnych wartości emisji nie przekazuje właściwej informacji, ponieważ trzeba porównać z wielkością kraju, konkretnie z liczbą jego mieszkańców.

Wydaje się jednak, że istnieje jeszcze lepszy miernik emisji w danym państwie, a mianowicie stosunek całkowitej emisji do wielkości dochodu narodowego. Emisje zanieczyszczeń w danym państwie wynikają z łącznej produkcji i konsumpcji, których najprostszym miernikiem jest produkt narodowy brutto. W krajach o wysokim PKB można spodziewać się wysokich emisji, które można traktować jako cenę za komfort życia – energię, produkty, z których korzystamy, ciepło i transport. Istnieją granice kosztów zdrowotnych, które mają zresztą wymierny wymiar ekonomiczny, które warto ponosić dla tego komfortu. W drugiej połowie XX w. została ona przekroczona, z czego społeczeństwa krajów rozwiniętych zdały sobie sprawę i rozpoczęły konsekwentne ograniczanie emisji. W nawiązaniu do wzoru Ehrlicha (3.22) najlepszym sposobem są zmiany technologiczne, a więc obniżanie współczynnika U .

Stosunek emisji zanieczyszczeń do PKB w danym państwie pokazuje więc więcej niż emisja w przeliczeniu na głowę mieszkańca, mianowicie porównuje te emisje do korzyści, jakie przynoszą one społeczeństwu. Korzyści te nie ograniczają się do konsumpcji i standardu życia – dzięki większym budżetom państw obejmują znacznie wyższy standard ochrony zdrowia i lepszą dbałość o ochronę środowiska. W najgorszej sytuacji są państwa, w których duże emisje szkodzą zdrowiu, nie przynosząc jednocześnie szczególnych korzyści. W czołówce tych państw jest niestety Polska, co autor wykaże poniżej, stosując proponowany miernik emisja / PKB.

Skalę problemu zanieczyszczeń mierzonych stosunkiem emisja / PKB przedstawiono na rys. 7.17–7.19. Na każdym z nich podano wartość tego stosunku w ośmiu państwach UE, w których stosunek ten jest najwyższy. Dla porównania, na każdym z wykresów prawy słupek pokazuje kraj, w którym ten stosunek jest najniższy w całej UE. Z zestawienia wyłączono trzy najmniejsze kraje UE – Cypr, Luksemburg i Malte, o ludności poniżej 1 mln, ponieważ mają one specyficzne gospodarki skutkujące szczególnie korzystnym stosunkiem emisja / PKB. Dane o PKB przyjęto według (Eurostat, 2019).

Celem łatwiejszej interpretacji, wartości podano w jednostce względnej U .

$$U = \frac{\text{udział danego państwa w łącznej emisji danej substancji w UE} [\%]}{\text{udział danego państwa w łącznym PKB UE} [\%]} \quad (7.3)$$

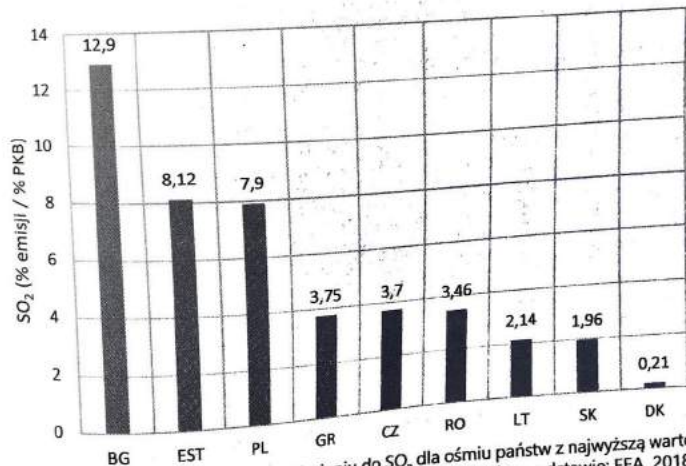
Wartości U_{met} dla metali ciężkich (rys. 7.19.) obliczono następująco:

$$U_{\text{met}} = \frac{\sum_{n=1}^{n=5} \text{udział danego państwa w łącznej emisji metalu nr } n \text{ w UE} [\%]}{\text{udział danego państwa w łącznym PKB UE} [\%]} \quad (7.3)$$

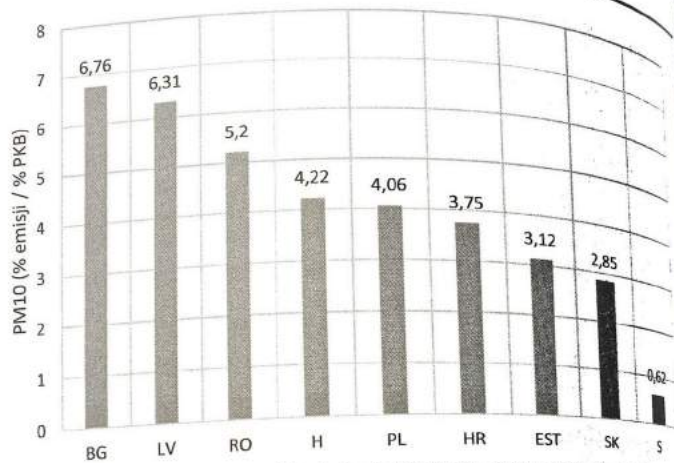
gdzie: metal nr 1 – Pb, metal nr 2 – Cd, metal nr 3 – Hg, metal nr 4 – As, metal nr 5 – Cr.

Potęgę gospodarcze Europy, jak Niemcy, Wielka Brytania i Francja nie są w tych zestawieniach obecne, ponieważ kosztem dużego wysiłku znacząco obniżyły swoje emisje, często z bardzo wysokich wartości.

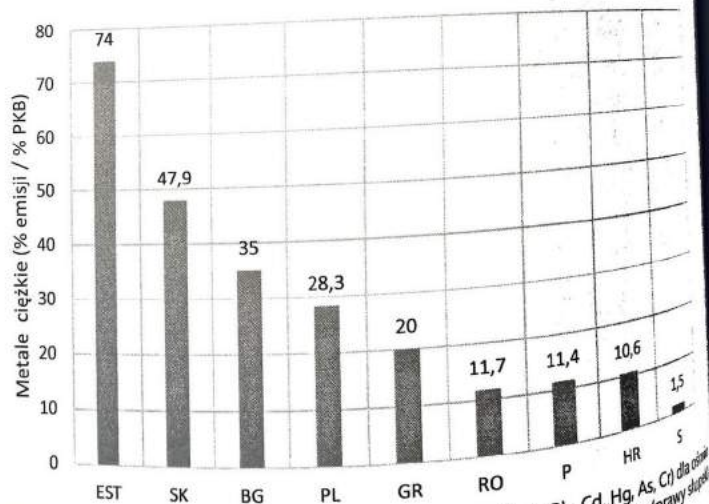
O polityce państw w zakresie emisji zanieczyszczeń świadczy nie tylko ich obecna wielkość, lecz także tempo redukcji. Tutaj sytuacja Polski jest jeszcze gorsza, w kilkunastu przypadkach redukujemy najwolniej w UE. W tabeli 7.5 dla każdej z 17 substancji podano dwa państwa najszybciej redukujące emisje, oraz dwa państwa czyniące to najwolniej. Ponownie wyłączono z analizy dwa najmniejsze kraje UE (Cypr i Malte), ponieważ na mocy protokołu z Göteborga mogły one zredukować powoli, mając niskie emisje w 1990 r. Z tego powodu do grona „maruderów” kwalifikuje się Irlandia. Jej ówczesne i dzisiejsze emisje są niskie, więc odległa pozycja w rankingu jest myląca.



Rys. 7.17. Wartość wskaźnika U w odniesieniu do SO_2 dla ośmiu państw z najwyższą wartością w porównaniu z państwem z najniższą wartością (prawy słupek) (na podstawie: EEA, 2018b)



Rys. 7.18. Wartość wskaźnika U w odniesieniu do PM10 dla ośmiu państw z najwyższą wartością w porównaniu z państwem z najniższą wartością (prawy słupek) (na podstawie: EEA, 2010b)



Rys. 7.19. Wartość wskaźnika U w odniesieniu do metali ciężkich (Pb, Cd, Hg, As, Cr) dla ośmiu państw z najwyższą wartością w porównaniu z państwem z najniższą wartością (prawy słupek)

Tabela 7.5. Państwa najszybciej i najwolniej redukujące emisje między latami 1990 i 2016, wraz z wielkościami redukcji (%), (wg EEA, 2018b)

Substancja	Państwo najszybciej redukujące	Państwo drugie w tempie redukcji	Państwo drugie od końca w tempie redukcji	Państwo najwolniej redukujące
Tlenki azotu	Czechy -80	Wlk. Brytania -72	Irlandia -34	Polska -31
Niemetanowe LZO	Bulgaria -85	Francja -75	Irlandia -24	Polska +23
Dwutlenek siarki	Łotwa -97 Słowenia -97 Węgry -97	Wlk. Brytania -95	Austria -81	Grecja -78 Polska -78
Amoniak	Holandia -64	Czechy -62	Austria +3	Irlandia +6 Bulgaria +24
PM 2,5	Holandia -57	Grecja -55	Rumunia +17	Litwa +38
PM10	Estonia -65	Grecja -43	Rumunia +21	Łotwa +41
Pył całkowity	Estonia -94	Czechy -90	Słowenia +21	Bulgaria +36
Sadza	Holandia -67	Niemcy -61	Słowenia +14	Polska -30
Tlenek węgla	Luksemburg -95	Wlk. Brytania -77	Estonia -41	Rumunia +160
Ołów	Chorwacja -99 Łotwa -99 Węgry -99	Grecja -98 Słowenia -98	Polska -13	Rumunia +3
Kadm	Finlandia -85 Wlk. Brytania -85	Francja -84 Słowacja -84	Litwa -11 Węgry -11	Rumunia +38
Rtęć	Słowacja -91	Dania -90 Wlk. Brytania -90	Polska -25	Rumunia +61
Arsen	Łotwa -99	Czechy -98	Włochy +4	Rumunia +91
Chrom	Grecja -96	Francja -95	Litwa +75	Rumunia +49
Dioksyny	Holandia -97	Belgia -95	Grecja +30	Finlandia +44
WWA	Wlk. Brytania -98	Hiszpania -96	Portugalia +41	Portugalia +60
Benzo(a)piren	Wlk. Brytania -97	Luksemburg -85	Dania +43	

Warto zauważyć liczne przypadki imponującej redukcji, co pokazuje, że zdecydowane ograniczanie zanieczyszczeń jest możliwe. Wśród liderów bywają też państwa z naszego obszaru, niestety nigdy w tym gronie nie pojawia się Polska, nie tylko na pierwszych dwóch, lecz także i na dalszych miejscach. Świadczy to o tym, że w Polsce nie wdrożono ambitnego planu redukcji w odniesieniu do żadnego z ważnych zanieczyszczeń, na co umiały zdobyć się na przykład Bułgaria, Czechy, Chorwacja, Estonia, Łotwa, Słowenia i Węgry. Gorzej od Polski w tym zestawieniu prezentuje się tylko Rumunia.

Dane w tabeli 7.5 i na rys. 7.17–7.19 pochodzą z 2016 r. z uwagi na cykl ich przygotowywania przez EEA. W kolejnym raporcie pozycja Polski może się jeszcze obniżyć, ponieważ w 2017 r. KOBIZE zarejestrowało wyraźny wzrost prawie wszystkich emisji. Najbardziej wzrosły emisje: sadzy (12,2%), NO_x (8,3%), miedzi (8%), amoniaku (5,3%), cynku (4,7%), PM_{2,5} (3,8%), chromu (3,6%), CO (3,5%), ołowiu (3,3%), kadmu (2,5%), NMLZO (2,5%) i PM₁₀ (2,36%).

Zgodnie z protokołem z Göteborga zobowiązaliśmy się do obniżenia rocznej emisji pyłu PM_{2,5} w 2020 r. do 111,7 Gt. W ostatnich latach emisje zamiast maleć, rosły. Według ostatnich danych KOBIZE (2019a) emisja PM_{2,5} między latami 2015 i 2016 wzrosła ze 138,3 Gt do 145,5 Gt, a między latami 2016 i 2017 wzrosła do 141,9 Gt do 147,3 Gt (sprzeczność danych). Zakładając, że wartości z 2015 i 2017 są prawdziwe i że ten trend będzie kontynuowany, w 2020 r. osiągniemy 167 Gt, czyli przekroczymy zobowiązanie na ten rok o równie 50%.

7.7. Źródła najbardziej znaczących emisji

Znamy już poziomy stężenie ważniejszych zanieczyszczeń powietrza, wiemy więc, które z nich trzeba najenergiczniej redukować, aby poprawić stan powietrza w Polsce. Aby to uczynić, musimy jednak wiedzieć skąd pochodzą (patrz rys. 3.1).

7.7.1. Bilans emisji

Podsumowane w rozdz. 2.11 metody identyfikacji źródeł zanieczyszczeń są zbyt kosztowne, aby można było z nich korzystać w skali kraju. Jedynym więc praktycznym sposobem wyznaczenia ilościowego wkładu poszczególnych źródeł w zanieczyszczenie powietrza jest sporządzenie inwentaryzacji emisji.

Bilanse emisji w Polsce sporządza corocznie KOBIZE. Rozpatruje się kolejne poszczególne rodzaje źródeł emisji i oblicza łączną ilość zanieczyszczeń wprowadzanych przez nie do atmosfery w danym roku. Wielkości emisji wyznacza się na podstawie szczegółowej analizy dostępnych danych technicznych o źródłach i zużyciu

w nich paliwach bądź materiałach. Istnieją procedury i wskaźniki obliczania emisji ze źródeł konkretnego typu, a ogólnym modelem obliczania emisji jest zależność:

$$E = C_p \cdot \varepsilon_p \quad (7.4)$$

gdzie:

E – emisja, Mg, kg,

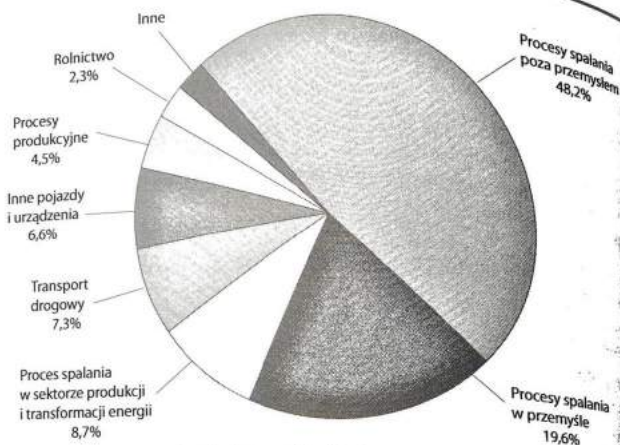
C_p – zużycie danego paliwa, Mg,

ε_p – współczynnik emisyjności substancji s przy spalaniu jednostkowej masy paliwa p , kg/Mg.

Współczynniki emisyjności i procedury pochodzą z wytycznych instytucji międzynarodowych, jak EEA i Europejskiego Programu Monitorowania i Oceny EMEP (*European Monitoring and Evaluation Programme*), lub z opracowań indywidualnych ekspertów.

Pomimo daleko idącej staranności i dbałości o szczegóły przy prowadzeniu tych obliczeń wyniki trzeba uznać za przybliżone, ponieważ w każdym poszczególnym obliczeniu przyjęte założenia o wielkości zużycia paliw czy materiałów mogą nie odpowiadać dokładnie zużyciu rzeczywistemu. Podobnie współczynniki emisyjności jako wielkości uśrednione mogą nie odpowiadać parametrom i warunkom pracy konkretnych urządzeń. Powstałe w obliczeniach błędy powodują zarówno niedoszacowanie, jak i przeszacowanie emisji, które kompensują się nawzajem, dlatego globalne oszacowanie emisji dla całego państwa powinno niezbyt daleko odbiegać od rzeczywistych. Jednak w niektórych przypadkach tak zwany błąd systematyczny powodujący odchylenie wyniku od rzeczywistego tylko w jedną stronę powstaje już na początku obliczeń. Dzieje się tak wtedy, kiedy założenia zasadniczo różniące się z rzeczywistością. Tak jest na przykład w ważnym obszarze oceny emisji z ogrzewania indywidualnego. Udział nielegalnego spalania odpadów w zużyciu paliw jest oceniany na 5–10% całej masy zużytych paliw, podczas gdy KOBIZE nie uwzględnia ich w ogóle, ponieważ jest to działanie nielegalne. Podobnie jest z oszacowaniem emisji z pojazdów, gdzie jakiegokolwiek manipulacje układami redukcji toksyczności spalin, w szczególności usuwanie filtrów DPF nie jest zakładane. Trzeba więc liczyć się z tym, że istnieje większe prawdopodobieństwo niedoszacowania emisji niż ich przeszacowania. Tym niemniej są to jedyne dane jakimi dysponujemy, więc musimy się na nich opierać.

Zestawienia KOBIZE są prowadzone w wielu szczegółowych kategoriach źródeł. Zestaw kategorii opracowany został w ramach konwencji LRTAP (patrz rozdz. 7.6). Są one ujęte w tak zwanym wykazie NFR (*Nomenclature for Reporting*), zawierającym ok. 130 kategorii. Dla większej przejrzystości danych kategorie te często są łączone w większe grupy. Możliwe są różne sposoby grupowania źródeł, stąd w publikacjach powołujących się na raporty KOBIZE można napotkać różniące się wartości w grupach o podobnie brzmiących nazwach. Jeden z możliwych podziałów na grupy kategorii widoczny jest na rys. 7.20, przedstawiającym udział poszczególnych grup źródeł w ogólnokrajowej emisji pyłu PM_{2,5}.



Rys. 7.20. Udziały poszczególnych kategorii źródeł w emisji PM_{2,5} w Polsce w 2016 r. (na podstawie: KOBIZE, 2018a)

Już z samych informacji na rys. 7.20 wynika ważny wniosek: pierwszoplanowym sposobem ograniczenia pyłu PM_{2,5} w Polsce musi być redukcja emisji z procesów spalania poza przemysłem.

Celem wyznaczenia istotnych w skali kraju źródeł, a raczej grup źródeł, czy całych gałęzi gospodarki, należy najpierw sporządzić listę szczególnie zagrażających zdrowiu zanieczyszczeń. Lista ta musi przede wszystkim zawierać substancje, których stężenia przekraczają wytyczne WHO, a więc podane w rozdz. 7.3: BaP, pył PM_{2,5}, pył PM₁₀, benzen i ozon.

Benzo(a)piren znalazł się na liście z powodu potwierdzonych na wielu stacjach dramatycznie wysokich przekroczeń nie tylko wytycznej WHO, lecz także i normy UE. Jednak ważne są też inne WWA, o których mamy wrywkową wiedzę na temat stężeń z nielicznych stanowisk GIOŚ, które je mierzą. KOBIZE oblicza emisje czterech WWA: BaP, BbF, BkF i IP (patrz tabela 7.3), niestety brak wśród nich wykrytego niebezpiecznego dibenzo(a,h)antracenu. Ponieważ wszystkie źródła emitują te związki jednocześnie, a przeważająca ich większość pochodzi z jednej kategorii źródeł – procesów spalania poza przemysłem, zasadne jest ujęcie WWA w dalszej analizie jako grupy.

Z dwóch frakcji pyłu zdecydowano wprowadzić na listę tylko PM_{2,5}. Prawie cała szkodliwość pyłu skupiona jest w tej frakcji, a proporcje emisji z poszczególnych źródeł są w obu z nich zbliżone. We frakcji PM₁₀ jest większy udział rolnictwa

(11,6%) i procesów produkcyjnych (7,0%), a mniejszy procesów spalania w przemyśle (13,5%) i energetyki (4,6%).

KOBIZE nie prowadzi ewidencji samego benzeny, tylko znacznie szerszej grupy – niemetanowych lotnych związków organicznych (NMLZO, patrz rozdz. 5.1). Podobnie jak w przypadku benzo(a)pirenu, tam, gdzie emitowany jest benzen, tam emitowane są też inne związki z grupy NMLZO, a więc bardziej miarodajne jest rozpatrywanie udziału emisji całej tej grupy z danego źródła niż wyłącznie benzeny.

Ozon jest zanieczyszczeniem wtórnym (patrz rozdz. 3.4), stąd jego emisja nie może być ewidencjonowana. Zamiast ozonu wprowadzone będą na listę tlenki azotu, które są jego prekursorami. Warto też zidentyfikować źródła NO_x jako osobnych zanieczyszczeń, ponieważ jego średnie stężenie wynosi 45% wytycznej WHO, więc w rejonach kraju, w których jest go więcej on również staje się zagrożeniem.

Prekursorem pyłów wtórnych powstających w troposferze obok tlenków azotu jest dwutlenek siarki, ten drugi gaz zostając więc też wprowadzony na listę istotnych zanieczyszczeń, pomimo że jego obecne średnie stężenie w kraju jest umiarkowane.

Do powyższej listy trzeba też dodać substancje, których stężenia wprawdzie nie przekraczają wytycznych WHO, ale które z powodu długiego czasu trwania w środowisku stanowią zagrożenie, którego wielkość nie została jeszcze bliżej poznana.

Są to trzy toksyczne metale ciężkie, których emisje są w Polsce szczególnie wysokie. Przede wszystkim arsen, którego średnie stężenie w kraju wynosi 32% wytycznej WHO, ale wśród 46 stref wyznaczonych przez GIOŚ w 2017 r. trzy strefy zakwalifikowano ze względu na poziom arsenu do klasy C, czyli takiej, w której stężenia są powyżej poziomu dopuszczalnego. Strefami tymi są miasto Legnica, strefa dolnośląska oraz strefa lubuska. Ta ostatnia jest przykładem nowej tendencji pogarszania się jakości powietrza, ponieważ w latach 2015 i 2016 strefę lubuską zaliczono do klasy A (poziom stężeń nie przekracza poziomu dopuszczalnego). Podwyższone poziomy arsenu na tych terenach pochodzą prawdopodobnie z produkcji miedzi, która zgodnie z raportem (KOBIZE, 2019b) odpowiedzialna jest za 14,59% emisji arsenu w Polsce.

Należy też dodać dwa kolejne metale, których Polska jest największym emitentem w Europie w liczbach bezwzględnych. Są to ołów – 25,2% całej emisji w UE, pod czas gdy Włochy z 3,5 razy większym PKB emitują 16,4% Pb, a Niemcy z 6,8 razy większym PKB emitują 14,1% Pb. W przypadku rtęci – emisja w Polsce to 17,9% emisji UE, w Niemczech – 16,9%, we Włoszech – 15,4%. Żaden inny kraj UE nie przekracza 6% udziału w łącznej unijnej emisji Hg.

Ostatnią grupą szczególnie groźnych zanieczyszczeń, których źródła trzeba zidentyfikować są dioksyny.

Podsumowując, do szczególnie zagrażających zdrowiu zanieczyszczeń, których źródła trzeba zidentyfikować zaliczono: WWA, pył PM_{2,5}, NMLZO, NO_x, SO₂, arsen, ołów, rtęć i dioksyny.

7.7.2. Identyfikacja głównych źródeł groźnych zanieczyszczeń

Dobór kategorii

Kluczem do identyfikacji głównych źródeł zanieczyszczeń jest analiza udziału poszczególnych źródeł w łącznej emisji danej substancji w kraju. Takie informacje podaje w swoich raportach KOBIZE. Aby jednak sformułować wnioski przydatne dla strategii zwalczania smogu w Polsce, trzeba dużą liczbę źródeł uwzględnianych przez KOBIZE zmniejszyć odpowiednio je grupując. Zależnie od potrzeb, kategorie źródeł można grupować w różny sposób (przykład widzimy na rys. 7.20). Potrzebna jest nieduża liczba grup, w których znajdują się źródła, które łączy podobieństwo technologiczne lub które podlegają wspólnym regulacjom ustawowym. Tylko wtedy łatwo będzie objąć konkretnymi działaniami duże grupy źródeł.

Na podstawie danych w raporcie (KOBIZE, 2019b) wybrano sześć przedstawionych poniżej grup, przy czym nazwy pochodzą od autora i mogą nie być używane w innych opracowaniach.

1. Ogrzewanie indywidualne (skrót: Ogrzew). Grupa ta obejmuje trzy kategorie z podziału LRTAP wspólnie określane jako „małe instalacje spalania”. Kategoriami tymi są: spalanie w instytucjach, handlu i usługach; gospodarstwach domowych oraz rolnictwie, leśnictwie i rybołówstwie. W poniższej identyfikacji źródeł dane z tych trzech kategorii są sumowane. Z reguły dominujący udział w emisjach ma kategoria „gospodarstwa domowe”.

2. Energetyka i ciepłownictwo (skrót: Energ). Nie jest to grupa, tylko pojedyncza kategoria o takiej samej nazwie w LRTAP (dokładniej mowa tam o publicznej energetyce i ciepłownictwie). W poniższej analizie użyto wartości podanych przez KOBIZE w tej pojedynczej kategorii.

3. Przemysł (skrót: Przem). Jest to obszerna grupa. W raporcie KOBIZE są podane osobno emisje z przemysłów różnych branż, osobno również są podawane emisje z procesów spalania w danych branżach oraz z procesów produkcyjnych. Rozdzielanie tej grupy na poszczególne kategorie utrudniłoby sformułowanie ogólnych wniosków, ponadto źródła tej grupy podlegają tej samej regulacji prawnej, czyli Prawu o Ochronie Środowiska, dlatego też wszystkie włączono do jednej wspólnej grupy.

4. Transport (skrót: Transp). W wykazie LRTAP rozróżnia się: samochody osobowe; samochody dostawcze i busy; samochody ciężarowe i autobusy; jednoślady; parowanie benzyny; ścieranie opon i hamulców; ścieranie dróg. W grupie nie ujęto jednośladów, ponieważ ich emisje KOBIZE nie ewidencjonuje, natomiast dodano emisje z innych kategorii: rafinacja ropy naftowej, dystrybucja produktów ropopochodnych, emisje uchodzące z rafinacji i przechowywania paliw. W tej grupie

ponad połowa emisji tlenków azotu pochodzi z samochodów ciężarowych i autobusów, a w emisjach pozostałych substancji przewagę mają samochody osobowe. Na przykład samochody osobowe emitują wielokrotnie więcej CO.

5. Rolnictwo (skrót: Roln). W tej grupie znajdują się pojazdy niesłużące do poruszania się po drogach i maszyny rolnicze. Włączono do niej również emisje tlenków azotu z nieorganicznych nawozów sztucznych oraz zagospodarowywanie odchodów zwierząt hodowlanych, te dwie kategorie są osobnymi w klasyfikacji LRTAP.

Ponadto w poniższej analizie wyodrębniono dwie specyficzne, podane poniżej grupy, z których każda ma duży udział w emisji jednego rodzaju zanieczyszczenia:

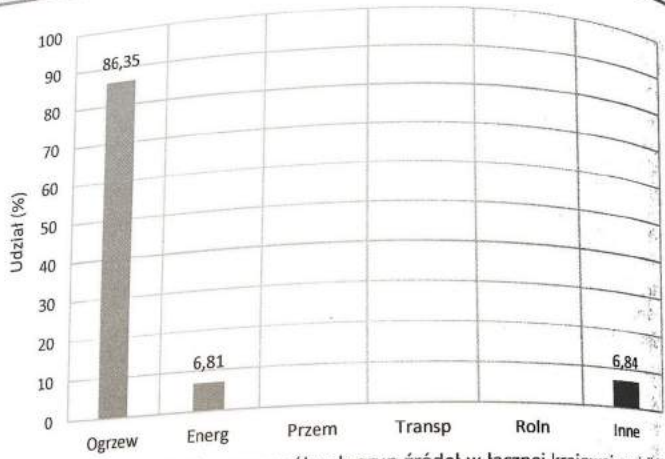
- nanoszenie powłok i używanie preparatów i produktów chemicznych (skrót: Lotne),
- odpady (skrót: Odpady) – kategoria LRTAP „inne odpady”.

Klasyfikacja LRTAP rozróżnia też kategorie pod wspólną nazwą „emisje uchodzące”. Są to niekontrolowane emisje spowodowane działaniem wiatru, na przykład z nieutwardzonych dróg, hałd i składowisk czy kopalni odkrywkowych, a także emisje łatwo ulatniających się substancji na przykład przy rafinacji ropy naftowej i dyspersji jej produktów. Emisje uchodzące z paliw płynnych włączono do kategorii „transport”, natomiast emisje uchodzące z paliw stałych włączono do „energetyki i ciepłownictwa” oraz do „Ogrzewania indywidualnego”, w proporcji ich zużycia według (GUS, 2018).

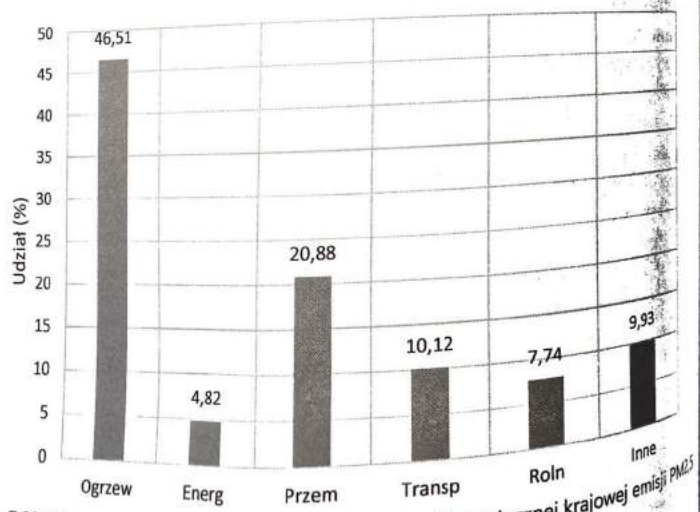
6. Inne. W tej ostatniej grupie mieszczą się wszystkie źródła niezaliczone do żadnej z powyższych grup. Są to w większości źródła nieujęte w danych KOBIZE, a w niektórych przypadkach są to źródła, które nie mieściły się w żadnej z powyższych grup.

W poniżej przedstawionej analizie udziału poszczególnych źródeł w emisjach zanieczyszczeń posłużono się danymi za 2017 r. Emisje, w odróżnieniu od stężeń substancji w powietrzu podlegają mniejszym wahaniom ze względu na warunki atmosferyczne, natomiast ich trendy są bezpośrednio zależne od warunków ekonomicznych. Wydaje się więc, że najbardziej aktualne dane są najlepszą możliwą prognozą przyszłych wartości emisji.

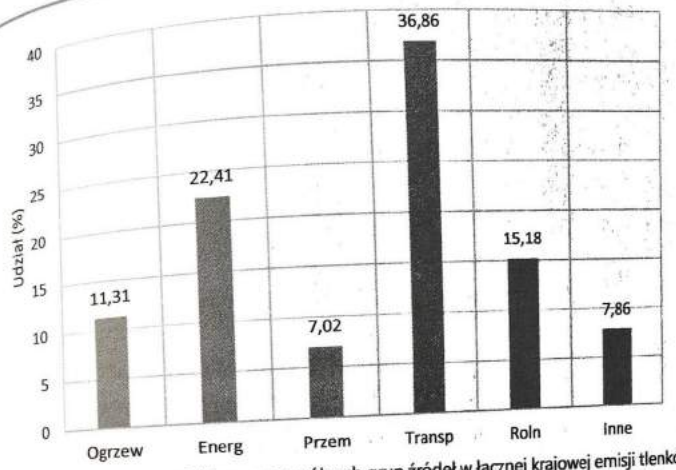
Wyniki analizy udziału poszczególnych grup źródeł w emisjach wybranych zanieczyszczeń przedstawiono kolejno na rys. 7.21–7.30.



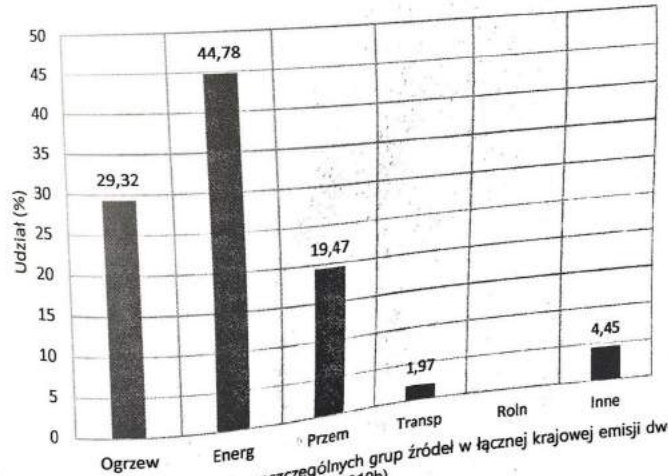
Rys. 7.21. Oszacowanie udziału poszczególnych grup źródeł w łącznej krajowej emisji WWA w 2017 r. (na podstawie: KOBIZE, 2019b)



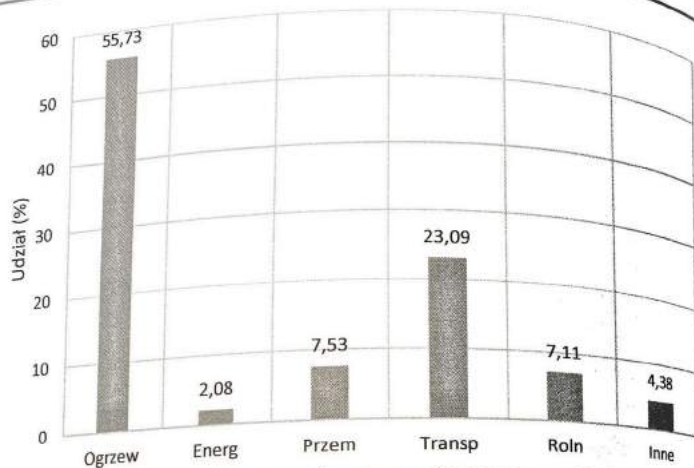
Rys. 7.22. Oszacowanie udziału poszczególnych grup źródeł w łącznej krajowej emisji PM2.5 w 2017 r. (na podstawie: KOBIZE, 2019b)



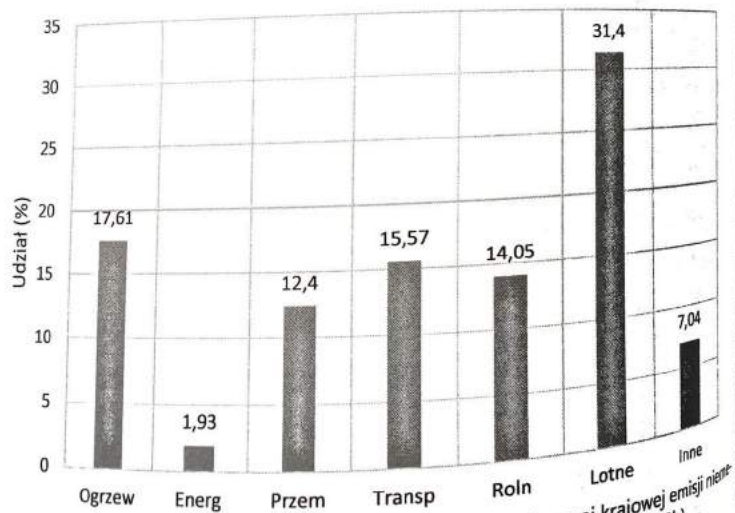
Rys. 7.23. Oszacowanie udziału poszczególnych grup źródeł w łącznej krajowej emisji tlenków azotu w 2017 r. (na podstawie: KOBIZE, 2019b)



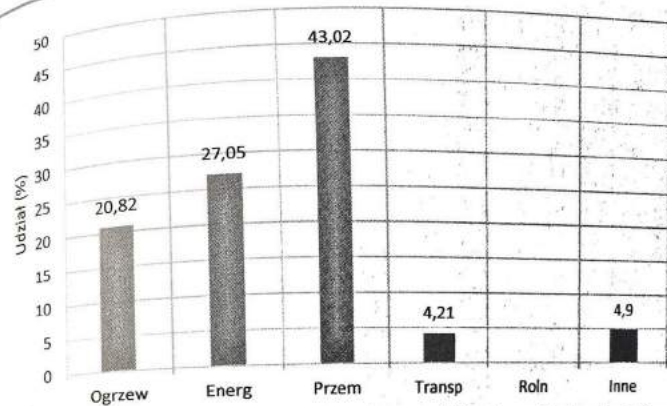
Rys. 7.24. Oszacowanie udziału poszczególnych grup źródeł w łącznej krajowej emisji dwutlenku siarki w 2017 r. (na podstawie: KOBIZE, 2019b)



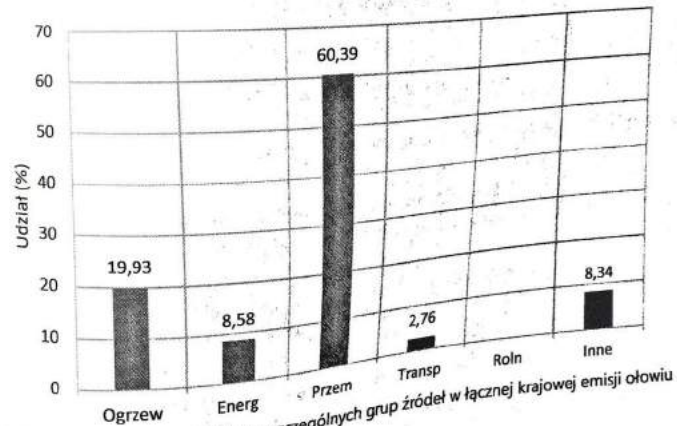
Rys. 7.25. Oszacowanie udziału poszczególnych grup źródeł w łącznej krajowej emisji tlenku węgla w 2017 r. (na podstawie: KOBIZE, 2019b)



Rys. 7.26. Oszacowanie udziału poszczególnych grup źródeł w łącznej krajowej emisji niestanowionych lotnych związków organicznych w 2017 r. (na podstawie: KOBIZE, 2019b)

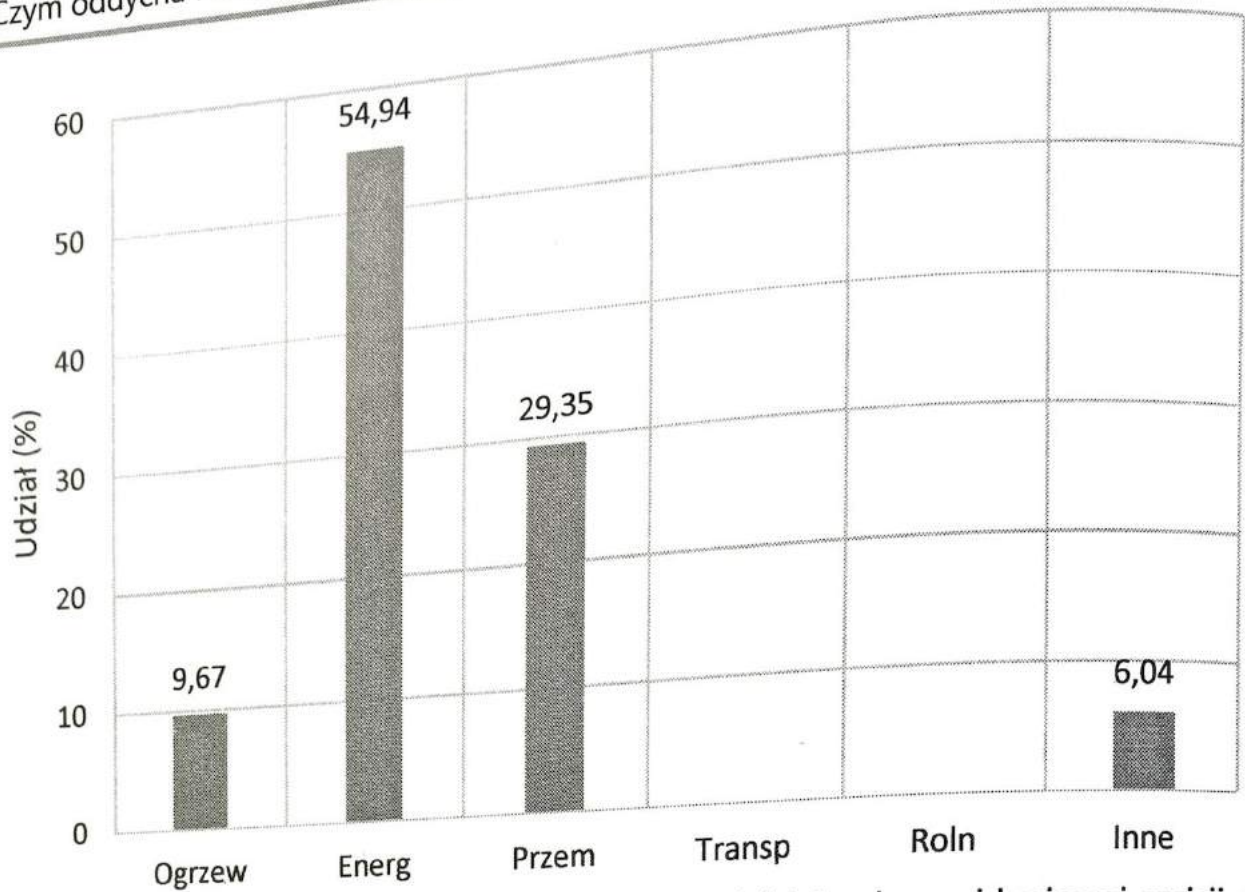


Rys. 7.27. Oszacowanie udziału poszczególnych grup źródeł w łącznej krajowej emisji arsenu w 2017 r. (na podstawie: KOBIZE, 2019b)

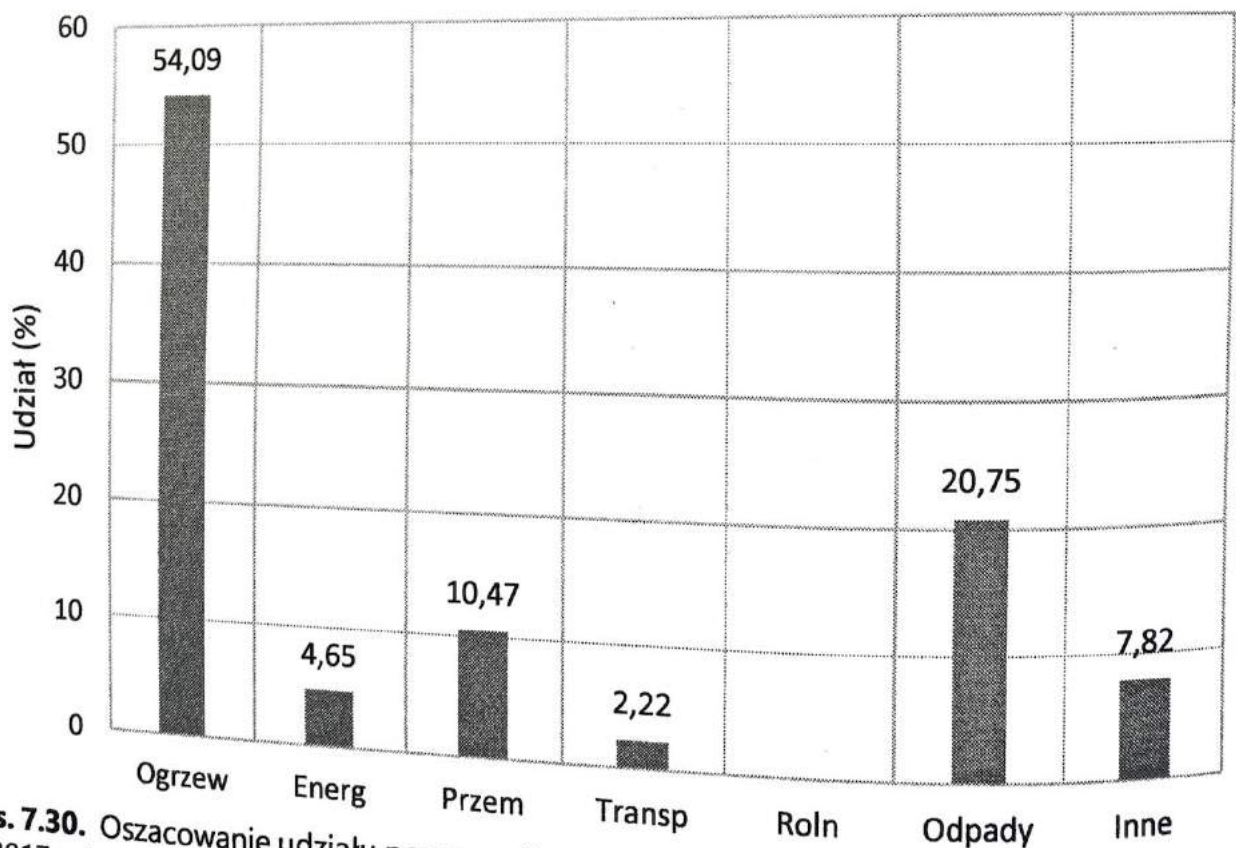


Rys. 7.28. Oszacowanie udziału poszczególnych grup źródeł w łącznej krajowej emisji ołowiu w 2017 r. (na podstawie: KOBIZE, 2019b)

7. Czym oddycha Polak?



Rys. 7.29. Oszacowanie udziału poszczególnych grup źródeł w łącznej krajowej emisji tęg w 2017 r. (na podstawie: KOBIZE, 2019b)



Rys. 7.30. Oszacowanie udziału poszczególnych grup źródeł w łącznej krajowej emisji dioksyn w 2017 r. (na podstawie: KOBIZE, 2019b)