

Magdalena FORTUNA, Izabela SÓWKA, Anna ZWOŹDZIAK,
Łukasz PACHURKA*

IDENTYFIKACJA ŹRÓDEŁ ZANIECZYSZCZEŃ EMITOWANYCH Z ZAKŁADÓW PRZEMYSŁOWYCH ORAZ ICH UDZIAŁU W EMISJI CAŁKOWITEJ NA BADANYM OBSZARZE PRZY ZASTOSOWANIU TECHNIK STATYSTYCZNYCH: PCA I MLRA

Interpretacja wyników badań pomiarowych wiąże się z analizami wielu zmiennych opisujących badane zjawisko. Wykorzystanie analizy statystycznej, a w szczególności analizy PCA (Principal Component Analysis) i MLRA (Multiple Linear Regression Analysis) skutecznie grupuje dane na główne czynniki, ograniczając tym samym ilość zmiennych. Analiza stężeń metali ciężkich w pyłe PM10 lub PM2,5 pozwala na identyfikację ilości źródeł zanieczyszczeń na badanym obszarze oraz określenia udziału poszczególnych źródeł w emisji całkowitej. W pracy przedstawiono wyniki analiz statystycznych PCA i MLRA przeprowadzonych dla stężeń pyłu PM10 zmierzonych na obszarze przemysłowym Dolnego Śląska. Wykonane analizy pozwoliły na wyodrębnienie dwóch wiodących źródeł emisji na badanym obszarze: przemysł metalurgicznego oraz energetykę zawodową.

1. WSTĘP

Atmosfera ziemską składającą się w głównej mierze z azotu, tlenu i ditlenku węgla zawiera również substancje- zanieczyszczenia wprowadzane w wyniku działalności przemysłowej człowieka. Zanieczyszczenia w formie gazowej, ciekłej lub stałej (pyły) pod wpływem promieniowania krótkofalowego Słońca, katalizatorów oraz innych substancji znajdujących się w atmosferze ulegają wielu przemianom oraz reakcjom chemicznym. Związki te mogą być przenoszone na znaczne odległości przez chmury o wysokości podstawy poniżej 2000 metrów, przyczyniając się do zakwaszania środowiska poprzez kwaśne

* Instytut Inżynierii Ochrony Środowiska, Politechnika Wroclawska

opady lub prowadząc do zjawiska suchego pochłaniania zanieczyszczeń przez podłoże [14, 17, 20].

Szczególną uwagę należy zwrócić na zanieczyszczenie powietrza pyłami drobnymi (PM10, PM2.5), ponieważ jako cząstki respirabilne przedostają się wraz z powietrzem do układu oddechowego człowieka, gdzie ulegają kumulacji, bądź przenikają do krwioobiegu [3, 4, 5, 6, 11, 12, 13]. Zawartość metali ciężkich w pyłe drobnym zależy od rodzaju przemysłu, z którego jest emitowana cząsteczka [20], dlatego też coraz większe znaczenie dla ochrony zdrowia ludzi i środowiska naturalnego ma zdolność do identyfikacji źródeł emisji zanieczyszczeń na badanym obszarze [7, 9, 10].

2. ŹRÓDŁA EMISJI ZANIECZYSZCZEŃ

W skali globalnej znaczenie problemów zanieczyszczenia środowiska metalami ciężkimi określone jest w „Konwencji w Sprawie Transgranicznego Zanieczyszczenia Powietrza na Dalekie Odległości”. Konwencja ta szczegółowo rozpatruje problem zanieczyszczenia kadmem, ołowiem oraz rtęcią, dodatkowo przedmiotem zainteresowania grup roboczych wykonujących analizy uzupełniające dla potrzeb Protokołu Metale Ciężkie będącym elementem Konwencji, są: cynk, arsen, chrom, miedź, nikiel i selen. Dotychczas najwięcej danych o europejskiej emisji metali ciężkich do powietrza zgromadzono w ramach międzynarodowego programu CORINAIR, w którym wyznaczano wielkości krajowych emisji zanieczyszczeń uwzględnianych w Konwencji [20].

Wykonana dla potrzeb tego programu analiza pozwoliła wyodrębnić 11 głównych kategorii źródeł emisji odpowiedzialnych za emisję wymienionych wyżej metali [20].

Największa ilość procesów będących źródłem emisji metali ciężkich mieści się w podgrupach ujmujących procesy związane z produkcją ciepła i energii elektrycznej. Innym, licznie reprezentowanym rodzajem źródeł emisji metali ciężkich jest działalność przemysłowa, w tym zwłaszcza hutnictwo, produkcja cementu i nawozów sztucznych. Odrębną grupą źródeł, odpowiedzialnych zwłaszcza za emisję ołowiu, są środki transportu [7, 9, 10].

Jednym ze sposobów identyfikacji źródeł emisji zanieczyszczeń na badanych obszarach są metody statystyczne, pozwalające określić ich ilość oraz przybliżony procent udziału w całkowitej emisji zanieczyszczeń.

Klasyfikacja cech określających między innymi stężenie poszczególnych metali ciężkich w pyłe oraz stężenia konkretnej frakcji pyłu, pozwala na sklasyfikowanie powstałej grupy wyników i przypisanie jej do konkretnego źródła emisji zanieczyszczeń (tabela 1).

Tabela 1. Zestawienie zanieczyszczeń powietrza emitowanych z poszczególnych gałęzi gospodarki

| Gałąż gospodarki | Możliwe zanieczyszczenia |
|------------------------------------|---|
| Rolnictwo | Aerozole pestycydów, amoniak, siarkowodór |
| Energetyka, ciepłownictwo | CO _x , NO _x , SO _x , UO _x , WWA z węgla, radioizotopy z materiałów rozszczepialnych, pył |
| Nieczynne zakłady przemysłowe | lotne związki organiczne, amoniak, siarkowodór |
| Przemysł wydobywczy metali | SO _x , związki Pb, Cd, As, Hg, Ni, Tl itp. w postaci pyłu i aerozolu |
| Przemysł metalurgiczny | pyły i aerozole SO _x , związki Pb, As, Cd, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Sb, Tl i Zn, lotne związki organiczne, mgły kwasu |
| Przemysł chemiczny i elektroniczny | lotne związki organiczne, Hg |
| Źródła miejsko-przemysłowe | lotne substancje organiczne, pyły i aerozole (Pb, V, Cd, Cu, Zn), WWA, PCB, dioksyny, dymy, spaliny, CO _x , NO _x , SO _x , As, Pb, V, Zn, WWA, PCDD, PCDF, pyły cementu, krzemiany, siarczany |
| Składowiska odpadów | spaliny, pyły i aerozole (Pb, Hg Cd.), WWA, PCB, CH ₄ , NH ₃ , H ₂ S, lotne substancje organiczne, CO _x , NO _x , PCDD, PCDF |
| Transport | Spaliny i aerozole(CO _x , NO _x , SO _x , WWA, PAN, O ₃ , PbBrCl, V, Mo), pary paliw płynnych |

3. METODY STATYSTYCZNE

Jednym ze sposobów identyfikacji źródeł emisji zanieczyszczeń na badanych obszarach jest zastosowanie metod statystycznych, pozwalających określić ilość źródeł oraz przybliżony procent udziału w całkowitej emisji zanieczyszczeń.

Do wyodrębnienia ilości czynników mających wpływ na ogół mierzonej cechy stosuje się metody analizy czynnikowej oraz regresji wielorakiej. Metody te pozwalają uzyskać wiarygodne informacje o badanej zbiorowości oraz są powszechnie stosowane w interpretacji wyników pomiarów w dziedzinie nauk technicznych [1, 2, 8, 15, 16].

Analiza skupień (ang. cluster analysis, termin wprowadzony w pracy Tryon, 1939) [21] obejmuje kilka różnych algorytmów klasyfikacji. Metoda ta pozwala na grupowanie danych i organizowaniu ich w racjonalne struktury, aby stopień powiązania obiektów z obiektami należącymi do tej samej grupy był jak największy, a z obiektami pozostałych grup- jak najmniejszy. Analiza skupień służy do wykrywania struktury danych bez wyprowadzania interpretacji [16].

Główne zastosowania czynnikowych technik analitycznych to: (1) redukcja liczby zmiennych oraz (2) wykrywanie struktury w związkach między zmiennymi, to znaczy klasyfikacja zmiennych. Dlatego analiza czynnikowa jest stosowana jako metoda redukcji danych lub wykrywania struktury (termin analiza czynnikowa został po raz pierwszy wprowadzony przez Thurstonea, 1931) [8, 15, 16, 21].

Redukcja zmiennych polega na przedstawieniu ich w formie wykresu rozrzutu i dopasowaniu linii, która najlepiej oddaje związek między tymi zmiennymi. Redukujemy dwie zmienne do jednego czynnika będącego ich kombinacją liniową. Następnie definiujemy zmienną, która w przybliżeniu określa linię regresji na wykresie, otrzymując zmienną określającą większość zakresu informacji przedstawianego przez nasze pierwotne wskaźniki [1, 2, 15, 16, 21].

Łączenie dwóch skorelowanych zmiennych w jeden czynnik określa podstawową ideę analizy czynnikowej, ponieważ metoda ta polega na scalaniu wielu zmiennych w czynniki skorelowanych między sobą parametrów.

Regresja wieloraka (termin ten został użyty przez Pearsona w 1908 roku) pozwala na ujęcie związków pomiędzy zmiennymi w sposób ilościowy. Metoda to pozwala estymować oczekiwaną wartość zmiennej losowej (objaśnianej), przy zadanych wartościach zmiennych objaśniających [1, 2, 8, 15, 16].

Zastosowanie metod statystycznych do identyfikacji źródeł emisji pozwala na wyodrębnienie czynników najbardziej skorelowanych wielkości stężeń metali ciężkich, a następnie na klasyfikację poszczególnych czynników i przypisaniu ich do konkretnego źródła emisji (np. energetyka, przemysł metalurgiczny). W tym zakresie zastosowanie znajdują techniki statystyczne: PCA i MLRA [1, 2, 8, 15].

Źródła literaturowe podają bardzo wysoką skuteczność technik statystycznych do określania ilości źródeł emisji zanieczyszczeń w powietrzu atmosferycznym na obszarach przemysłowych [8, 18, 19]. Ze względu na powszechne zastosowanie techniki statystycznych w analizie źródeł [1, 2, 8, 15, 18, 19] w pracy zastosowano i przedstawiono wyniki analiz PCA i MLRA przeprowadzonych dla stężeń pyłu PM10 zmierzonych na obszarze przemysłowym Dolnego Śląska.

4. IDENTYFIKACJA ŹRÓDEŁ ZANIECZYSZCZEŃ NA BADANYM OBSZARZE

Określenie ilości oraz rodzaju źródeł emisji na badanym terenie wymaga przeprowadzenia pomiarów stężenia oraz składu chemicznego pyłów drobnych (PM10 lub PM2.5) [14, 15, 18]. W przypadku przemysłowych źródeł emisji należy zwrócić szczególną uwagę na stężenia metali ciężkich, takich jak ołów, kadm, arsen, rtęć, chrom oraz mangan.

Prezentowane wyniki analiz dotyczą pomiarów stężenia pyłu PM10 na terenach przemysłowych. Charakterystyczną cechą badanego obszaru jest duże zagęszczenie przedsiębiorstw zajmujących się metalurgią, hutnictwem, przemysłem chemicznym oraz przemysłem ciężkim. Dodatkowo, w pobliżu usytuowana jest elektrociepłownia zasilająca miasto o zaludnieniu ok. 100 000 mieszkańców.

W analizach statystycznych wykorzystano bazy pomiarowe stężeń pyłu PM10 oraz zawartości metali ciężkich w pyłe z okresu od stycznia 2011 roku do grudnia

2012 roku, udostępnione przez Zakład Przemysłowy położony na północnych terenach województwa dolnośląskiego. Pomiary stężeń pyłu wykonywane były na terenie stacji pomiarowej należącej do Zakładu Przemysłowego, natomiast analiza jego składu pierwiastkowego przeprowadzona została w przykładowym laboratorium analitycznym. Analizy statystyczne wykonywano dla miesięcznych okresów pomiarowych. Zakresy zmierzonych stężeń pyłu PM10 przedstawiono w tabeli 2.

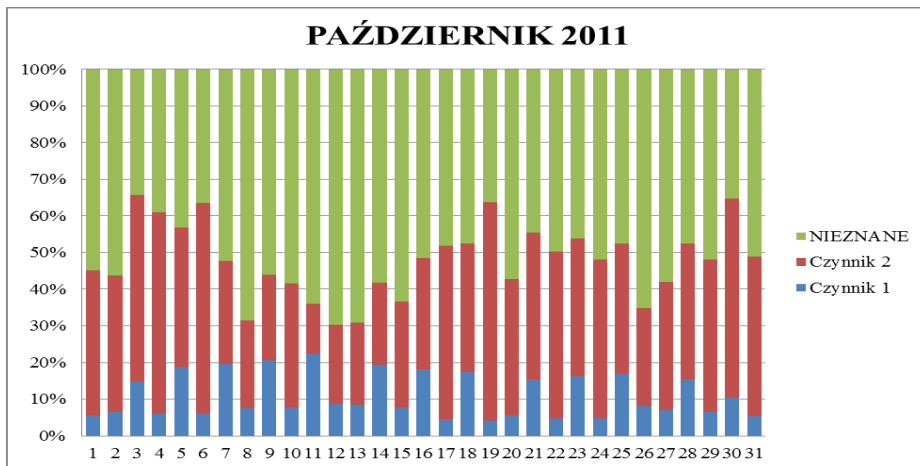
Tabela 2. Zestawienie stężeń pyłu PM10 na badanym obszarze przemysłowym

| | 2011 | | 2012 | |
|-------------|-------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|
| | Min [$\mu\text{g}/\text{m}^3$] | Max [$\mu\text{g}/\text{m}^3$] | Min [$\mu\text{g}/\text{m}^3$] | Max [$\mu\text{g}/\text{m}^3$] |
| Styczeń | 4 | 60 | 5 | 95 |
| Luty | 7 | 100 | 4 | 77 |
| Marzec | 22 | 165 | 11 | 101 |
| Kwiecień | 6 | 53 | 11 | 56 |
| Maj | 7 | 42 | 11 | 35 |
| Czerwiec | 9 | 57 | 5 | 29 |
| Lipiec | 9 | 49 | 7 | 38 |
| Sierpień | 9 | 39 | 7 | 33 |
| Wrzesień | 7 | 42 | 10 | 35 |
| Październik | 7 | 40 | 11 | 123 |
| Listopad | 18 | 204 | 12 | 131 |
| Grudzień | 11 | 79 | 11 | 58 |

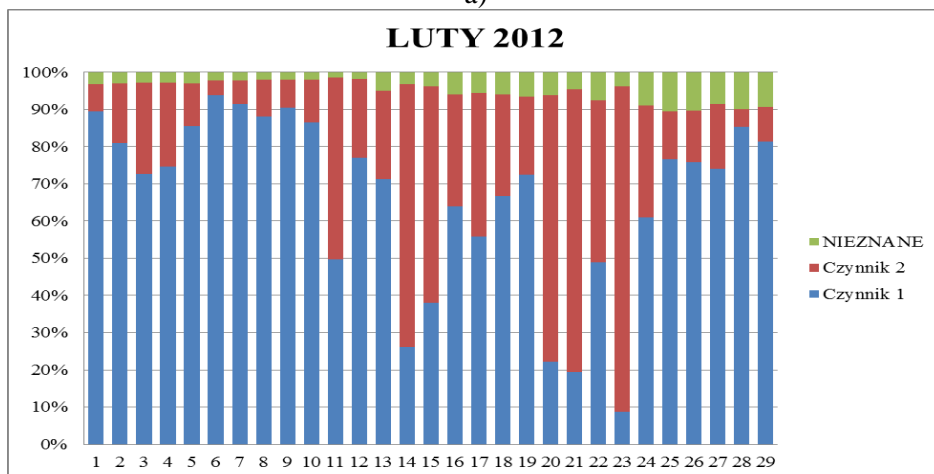
Na rysunku 1 przedstawiono graficzną prezentację wyników udziału poszczególnych źródeł w emisji całkowitej na badanym terenie. Wyniki te uzyskano przeprowadzając kolejno analizę czynnikową (PCA) – określono ilości czynników głównych (tabela 3), a następnie regresję wieloraką (MLRA) – określając współczynniki kierunkowe regresji wielorakiej (tabela 4).

Analiza PCA (tabela 3) pozwoliła na wyodrębnienie dwóch wiodących czynników określających źródła emisji zanieczyszczeń na badanym obszarze. Po ich przeanalizowaniu, zakwalifikowano zidentyfikowane źródła emisji jako źródło z przemysłu metalurgicznego oraz energetyki zawodowej.

Wykorzystując analizę MLRA uzyskano udział poszczególnych źródeł w emisji całkowitej dla każdego dnia pomiarowego (rysunek 1).



a)



(b)

Rys. 1. Graficzne przedstawienie udziału poszczególnych źródeł emisji w emisji całkowitej na badanym obszarze dla dwóch okresów pomiarowych (a) październik 2011 oraz (b) luty 2012.

Tabela 3. Określenie ilości czynników głównych przy zastosowaniu PCA

| | Październik 2011 | | Luty 2012 | |
|--------|------------------|-----------|-----------|-----------|
| | Czynnik 1 | Czynnik 2 | Czynnik 1 | Czynnik 2 |
| ARSEN | -0,012841 | 0,814889 | 0,070448 | 0,937566 |
| KADM | 0,985286 | -0,128902 | 0,971934 | 0,100627 |
| NIKIEL | 0,985079 | -0,122219 | 0,965961 | 0,037941 |
| OLÓW | 0,353571 | 0,590809 | 0,979983 | 0,110858 |

Tabela 4. Określenie współczynników kierunkowych regresji wielorakiej MLRA

| Październik 2011 | | | | | | |
|------------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| | b* | Bł. std. | b | Bł. std. | t(29) | p |
| W. wolny | | | 11,62986 | 3,564292 | 3,262882 | 0,002824 |
| Czynnik 1 | 0,163288 | 0,154647 | 2,77407 | 2,627272 | 1,055876 | 0,299742 |
| Czynnik 2 | 0,519077 | 0,154647 | 4,77884 | 1,423744 | 3,356528 | 0,002218 |
| Luty 2012 | | | | | | |
| | b* | Bł. std. | b | Bł. std. | t(27) | p |
| W. wolny | | | 1,20728 | 4,358532 | 0,276992 | 0,783896 |
| Czynnik 1 | 0,755480 | 0,099000 | 17,95629 | 2,353027 | 7,631142 | 0,000000 |
| Czynnik 2 | 0,405741 | 0,099000 | 9,64367 | 2,353028 | 4,098411 | 0,000341 |

5. WNIOSKI

Badania składu pierwiastkowego pyłów drobnych (PM₁₀, PM_{2.5}) pozwalają określić główne źródła pochodzenia pyłu w atmosferze. Wykorzystując techniki statystyczne PCA i MLRA możliwe jest określenie udziału poszczególnych źródeł w emisji całkowitej. Udział procentowy nieznanych źródeł w emisji całkowitej wskazuje na konieczność rozszerzenia badań o dodatkowe pomiary stężeń metali ciężkich.

Korzyści płynące z tego rodzaju analiz, to przede wszystkim określenie gałęzi przemysłu odpowiedzialnych za stężenie poszczególnych charakterystycznych pierwiastków w atmosferze.

Przedstawiona metoda obliczeniowa obejmująca zastosowanie metod statystycznych do analizy wyników pomiarów stężeń zanieczyszczeń atmosfery metalami ciężkimi jest skuteczną metodą identyfikacji ilości źródeł emisji na terenach przemysłowych.

LITERATURA

- [1] ALMEIDA S.M., PIO C.A., FREITAS M.C., REIS M.A., TRANCOSO M.A.; *Approaching PM_{2.5} and PM_{2.5-10} source apportionment by mass balance analysis, principal component analysis and particle size distribution*; Science of The Total Environment, Volume 368, Issues 2–3, 15 September 2006, Pages 663-674.
- [2] ALMEIDA S.M., PIO C.A., FREITAS M.C., REIS M.A., TRANCOSO M.A.; *Source apportionment of fine and coarse particulate matter in a sub-urban area at the Western European Coast*; Atmospheric Environment, Volume 39, Issue 17, June 2005, Pages 3127-3138.

- [3] Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2004/107/WE z dnia 15 grudnia 2004 r. w sprawie arsenu, kadmu, niklu, rtęci i wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych w otaczającym powietrzu (Dz. Urz. UE L 23 z 26.01.2005).
- [4] Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2008/50/WE z dnia 21 maja 2008 w sprawie jakości powietrza i czystsze powietrze dla Europy, (Dz. Urz. UE L 152 z dnia 11.02.2008).
- [5] Dyrektywa Rady 1999/30/WE z dnia 22 kwietnia 1999 r. w sprawie wartości dopuszczalnych dla dwutlenku siarki, dwutlenku azotu, tlenków azotu oraz pyłu i ołowiu w otaczającym powietrzu (Dz. Urz. WE L 163 z 29.06.1999).
- [6] Dyrektywa Rady 96/62/WE z dnia 27 września 1996 r. w sprawie oceny i zarządzania jakością otaczającego powietrza (Dz. Urz. WE L 296 z 21.11.1996).
- [7] KLEJNOWSKI K., KRASA A., ROGULA-KOZŁOWSKA W.: *Badania składu frakcyjnego pyłu zawieszzonego w Zabrze* (s. 79-82); Aktualne problemy w ochronie powietrza atmosferycznego [red. A. Musiałik-Piotrowska i J.D. Rutkowski]. Materiały z IX konferencji "POL-EMIS 2008", Karpacz 18-21 czerwca 2008 r. ISBN 978-83-921167-6-9, wyd. PZITS nr 880.
- [8] MASIOL M., SQUIZZATO S., CECCATO D., RAMPAZZO G., PAVONI B.; *A chemometric approach to determine local and regional sources of PM₁₀ and its geochemical composition in a coastal area*; Atmospheric Environment, Volume 54, July 2012, Pages 127-133.
- [9] ROGULA-KOZŁOWSKA W., PASTUSZKA J.S., TALIK E.: *Influence of vehicular traffic on concentration and particle surface composition of PM₁₀ and PM_{2.5} in Zabrze, Poland*; Polish journal of Environmental Studies 17 (2008) 539-548.
- [10] ROGULA-KOZŁOWSKA W., KLEJNOWSKI K., SZOPA S.: *Stężenia 42 pierwiastków związanych z PM_{2,5} w powietrzu atmosferycznym w Zabrze* (ss. 147-150); Aktualne problemy w ochronie powietrza atmosferycznego [red. A. Musiałik-Piotrowska i J.D. Rutkowski]. Materiały z IX konferencji "POL-EMIS 2008", Karpacz 18-21 czerwca 2008 r. ISBN 978-83-921167-6-9, wyd. PZITS nr 880.
- [11] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 17 grudnia 2008 r. w sprawie dokonywania oceny poziomów substancji w powietrzu (Dz. U. z 2009 r. Nr 5, poz. 31).
- [12] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 3 marca 2008 r. w sprawie poziomów niektórych substancji w powietrzu, (Dz. U. z 2008 r. Nr 47, poz. 281).
- [13] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 26 stycznia 2010 r. w sprawie wartości odniesienia dla niektórych substancji w powietrzu (Dz. U. z 2010 r. Nr 16, poz. 87).
- [14] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 6 marca 2008 r. w sprawie stref, w których dokonuje się oceny jakości powietrza. (Dz. U. z 2008 r. Nr 52, poz. 310).
- [15] SAMEK L., ZWOŹDZIAK A., SÓWKA I.; *Chemical characterization and source identification of particulate matter PM₁₀ in rural and urban site in Poland*, Environment Protection Engineering 4/2013, Pages 91-103.
- [16] STANISZ A., Przystępny kurs statystyki z zastosowaniem STATISTICA PL na przykładach z medycyny, Tom 2. Modele liniowe i nieliniowe, Kraków 2007, StatSoft Polska Sp. z o.o., ISBN 978-83-88724-30-5.
- [17] Ustawa z dnia 27 kwietnia 2001 r. Prawo ochrony środowiska, (Dz. U. 2001 nr 62 poz. 627).
- [18] VIANA M., PANDOLFI M., MINGUILLÓN M.C., QUEROL X., ALASTUEY A., MONFORT E., CELADES I.; *Inter-comparison of receptor models for PM source apportionment: Case study in an industrial area*; Atmospheric Environment, Volume 42, Issue 16, May 2008, Pages 3820-3832.
- [19] VIANA M., QUEROL X., ALASTUEY A., GIL J.I., MENÉNDEZ M.; *Identification of PM sources by principal component analysis (PCA) coupled with wind direction data*; Chemosphere, Volume 65, Issue 11, December 2006, Pages 2411-2418
- [20] www.eea.europa.eu.
- [21] www.statsoft.pl.

IDENTIFICATION OF SOURCES OF POLLUTION EMITTED FROM INDUSTRIAL PLANTS AND DETERMINATION OF THEIR CONTRIBUTION IN THE TOTAL EMISSION ON THE SELECTED AREA USING THE STATISTICAL TECHNIQUES: PCA AND MLRA

Interpretation of measurement results is associated with the analysis of several variables describing the examined phenomenon. The use of statistical analysis, especially PCA (Principal Component Analysis) and MLRA (Multiple Linear Regression Analysis), effectively groups the data on the main factors limiting the number of variables. Analysis of concentrations of heavy metals in PM10 or PM2, 5 allows the identification of the amount of pollution sources in the area under study and to determine the contribution of different sources to total emissions. The results of the statistical analyzes of the PCA and MLRA for concentrations of PM10 measured in an industrial area of Lower Silesia was done. The analyzes made it possible to indicate the two leading sources of emissions in the study area: the steel industry and energy production.