



AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA IM. STANISŁAWA STASZICA W KRAKOWIE

**DZIEDZINA NAUK ŚCISŁYCH I PRZYRODNICZYCH**

DYSCYPLINA NAUKI FIZYCZNE

## **ROZPRAWA DOKTORSKA**

Analiza składu zanieczyszczeń powietrza oraz identyfikacja źródeł emisji z szacowaniem ich udziału w zanieczyszczeniach pyłowych powietrza pobranych w Krakowie na przełomie lat 2020/2021

Autor: Anna Ryś

Promotor rozprawy: dr hab. inż. Lucyna Samek, prof. AGH

Praca wykonana: Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie,  
Wydział Fizyki i Informatyki Stosowanej, Katedra Fizyki Medycznej i Biofizyki

Kraków, 2024



AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA IM. STANISŁAWA STASZICA W KRAKOWIE

**FIELD OF SCIENCE NATURAL SCIENCES**

SCIENTIFIC DISCIPLINE PHYSICAL SCIENCES

## **DOCTORAL DISSERTATION**

Characterization of particulate matter with source apportionment for samples collected in Krakow in 2020/2021

Author: Anna Ryś

First supervisor: dr hab. inż. Lucyna Samek, prof. AGH

Completed at: AGH University of Krakow, Faculty of Physics and Applied Computer Science, Department of Medical Physics and Biophysics

Kraków, 2024

**Oświadczenie autora rozprawy:**

Oświadczam, świadoma odpowiedzialności karnej za poświadczenie nieprawdy, że niniejszą pracę doktorską wykonałam osobiście i samodzielnie, i że nie korzystałam ze źródeł innych niż wymienione w pracy.

.....  
data, podpis autora rozprawy

**Oświadczenie promotora rozprawy:**

Niniejsza rozprawa jest gotowa do oceny przez recenzentów.

.....  
data, podpis promotora rozprawy

*Niniejsza rozprawa doktorska została zrealizowana w oparciu o wyniki naukowe uzyskane poprzez realizację regionalnego projektu badawczego nr RER 7012 (2020-2022), finansowanego ze środków Międzynarodowej Agencji Energii Atomowej z siedzibą w Wiedniu.*

*Niniejsza rozprawa doktorska została zrealizowana w oparciu o wyniki naukowe uzyskane poprzez realizację projektu badawczego nr 1644 (2021-2023), finansowanego ze środków Inicjatywa Doskonałości- Uczelnia Badawcza-IDUB, uzyskanych w ramach konkursu Działanie 4.*

Szczególne podziękowania składam mojej Pani Promotor, Profesor Lucynie Samek, za opiekę naukową, trwającą od czasu moich studiów inżynierskich. Dziękuję za zaangażowanie, poświęcony czas, niezliczone godziny dyskusji, ogrom przekazanej wiedzy, wielką cierpliwość i wsparcie.

Wielkie podziękowania składam, śp. Profesorowi Zdzisławowi Stęgowskiemu. Za poświęcony czas, ciekawe lecz niedokończone dyskusje naukowe, cierpliwość w przekazywaniu wiedzy oraz motywację do działania.

Podziękowania składam, wszystkim pracownikom i doktorantom Zespołowi Badań Biomedycznych i Środowiskowych Katedry Fizyki Medycznej i Biofizyki WFiIS za życzliwość i wspólnie spędzony czas w murach naszej Uczelni.

Podziękowania składam Pani Profesor Katarzynie Styszko, dr inż. Alicji Skibie oraz dr inż. Przemysławowi Furmanowi za wykonanie analiz chromatografii jonowej.

Podziękowania składam mojej Rodzinie, za wsparcie, motywację i przejęcie obowiązków domowych podczas pisania przeze mnie niniejszej rozprawy.

<b>STRESZCZENIE .....</b>	<b>8</b>
<b>ABSTRACT .....</b>	<b>10</b>
<b>1 WSTĘP I CELE PRACY .....</b>	<b>12</b>
<b>2 ZANIECZYSZCZENIA PYŁOWE POWIETRZA .....</b>	<b>14</b>
2.1 RODZAJE PYŁÓW .....	14
2.1.1 Normy i aspekty prawne.....	16
2.2 CHARAKTERYZOWANE SKŁADNIKI.....	17
2.2.1 Pierwiastki .....	17
2.2.2 Black Carbon.....	18
2.2.3 Jony.....	19
2.3 PRZEGLĄD ŹRÓDEŁ ZANIECZYSZCZEŃ PYŁOWYCH .....	20
<b>3 PRZEDMIOT BADANIA - KRAKÓW I ZANIECZYSZCZENIE POWIETRZA .....</b>	<b>22</b>
3.1 OGÓLNA SYTUACJA W KRAKOWIE NA PRZESTRZENI LAT .....	22
3.2 GŁÓWNE PRZYCZYNY ZANIECZYSZCZENIA.....	25
3.2.1 Warunki topograficzne i meteorologiczne .....	25
3.2.2 Źródła zanieczyszczeń powietrza w Krakowie .....	27
3.2.3 Ocena jakości powietrza w Krakowie na podstawie badań przeprowadzonych dotychczas.....	29
<b>4 FLUORESCENCJA RENTGENOWSKA .....</b>	<b>31</b>
4.1 PROMIENIOWANIE X .....	31
4.2 ODDZIAŁYWANIE PROMIENIOWANIA X Z MATERIAŁ .....	31
4.2.1 Absorpcja fotoelektryczna .....	31
4.2.2 Rozpraszanie niekoherentne – zjawisko Comptona .....	31
4.2.3 Rozpraszanie koherentne .....	32
4.3 FLUORESCENCJA RENTGENOWSKA I ZJAWISKO AUGERA.....	32
4.4 METODA FLUORESCENCJI RENTGENOWSKIEJ .....	33
4.4.1 Analiza fluorescencji rentgenowskiej (ang. X-Ray Fluorescence) .....	33
4.4.2 Efekt matrycy i ziarnistości jako potencjalne źródła błędów podczas analiz.....	33
4.4.3 Spektrometria promieniowania X.....	33
<b>5 BAZA APARATUROWA I METODYKA POMIARÓW .....</b>	<b>35</b>
5.1 POBÓR PRÓBEK ZANIECZYSZCZEŃ PYŁOWYCH POWIETRZA PM <sub>2,5</sub> I PM <sub>10</sub> .....	35
5.1.1 Miejsce i czas.....	35
5.1.2 Warunki meteorologiczne podczas poboru .....	35
5.2 POBÓR PRÓBEK WRAZ Z ANALIZĄ GRAWIMETRYCZNĄ.....	36
5.3 SPEKTROMETR FLUORESCENCJI RENTGENOWSKIEJ Z DISPERSJĄ ENERGII (EDXRF ANG. ENERGY DISPERSIVE X-RAY FLUORESCENCE) .....	38
5.3.1 Kalibracja spektrometru .....	39
5.3.2 Walidacja kalibracji.....	40
5.3.3 Wyznaczenia dolnej granicy wykrywalności.....	44
5.4 MULTI-WAVELENGTH ABSORPTION BLACK CARBON INSTRUMENT - METODA OPTYCZNA .....	46
5.5 CHROMATOGRAFIA JONOWA.....	47
<b>6 METODY IDENTYFIKACJI ŹRÓDEŁ NA PODSTAWIE SKŁADU PIERWIASTKOWEGO, JONOWEGO I „BLACK CARBON” .....</b>	<b>48</b>
6.1 WSPÓŁCZYNNIK WZBOGACENIA .....	49
6.2 DODATNIA FAKTYRYZACJA MACIERZY .....	51
<b>7 OPRAWOWANIE I Dyskusja otrzymanych wyników.....</b>	<b>53</b>
7.1 STĘŻENIE PYŁU ZAWIESZONEGO PM <sub>2,5</sub> I PM <sub>10</sub> W BADANYM OKRESIE .....	53
7.2 ANALIZA SKŁADU PIERWIASTKOWEGO METODĄ EDXRF PRÓBEK ZANIECZYSZCZEŃ POWIETRZA PM <sub>2,5</sub> I PM <sub>10</sub> .....	55
7.3 ANALIZA EBC METODĄ OPTYCZNĄ PRÓBEK ZANIECZYSZCZEŃ POWIETRZA PM <sub>2,5</sub> .....	58
7.4 ANALIZA SKŁADU JONOWEGO PRÓBEK ZANIECZYSZCZEŃ POWIETRZA PM <sub>2,5</sub> I PM <sub>10</sub> .....	66
7.5 ŹRÓDŁA POCHODZENIA PYŁÓW NA PODSTAWIE WSPÓŁCZYNNIKÓW WZBOGACENIA .....	68

7.6	ŹRÓDŁA ZANIECZYSZCZEŃ PYŁOWYCH POWIETRZA FRAKCJI $PM_{2.5}$ I $PM_{10}$ WYZNACZONE METODĄ DODATNIEJ FAKTYRYZACJI MACIERZY (PMF) .....	70
7.7	PORÓWNANIE $PM_{2.5}$ POBRANYCH W 2020/2021 DO ROKU 2018/2019 .....	76
7.7.1	<i>Porównanie stężeń: pyłu <math>PM_{2.5}</math> pierwiastków, jonów i eBC</i> .....	76
7.7.2	<i>Porównanie udziału źródeł emisji <math>PM_{2.5}</math></i> .....	84
7.7.3	<i>Test Wilcoxon dla otrzymanych danych</i> .....	89
<b>8</b>	<b>PODSUMOWANIE</b> .....	<b>90</b>
<b>9</b>	<b>LITERATURA</b> .....	<b>92</b>
<b>10</b>	<b>ZAŁĄCZNIK A</b> .....	<b>107</b>
<b>11</b>	<b>ZAŁĄCZNIK B</b> .....	<b>110</b>
<b>12</b>	<b>ZAŁĄCZNIK C</b> .....	<b>124</b>
<b>13</b>	<b>ZAŁĄCZNIK D</b> .....	<b>126</b>
<b>14</b>	<b>ZAŁĄCZNIK E</b> .....	<b>127</b>
<b>15</b>	<b>ZAŁĄCZNIK F</b> .....	<b>128</b>
<b>16</b>	<b>ZAŁĄCZNIK G</b> .....	<b>129</b>

## Streszczenie

Zanieczyszczone powietrze jest obecnie jednym z największych środowiskowych zagrożeń dla człowieka. Według badań przyczynia się ono do rozwoju alergii, chorób układu oddechowego, czy układu krążenia, co w konsekwencji prowadzi do przedwczesnych zgonów. Europejska Agencja Środowiska (EEA, ang. *European Environment Agency*) oszacowała, że w roku 2020 co najmniej 238 000 osób zmarło przedwcześnie w Unii Europejskiej z powodu narażenia na działanie pyłu  $PM_{2.5}$  o stężeniu powyżej rocznego poziomu zalecanego przez Światową Organizację Zdrowia (WHO, ang. *World Health Organization*). Biorąc pod uwagę wprowadzanie nowych regulacji prawnych ograniczających spalanie paliw kopalnych oraz ewoluujące zachowania społeczne powodują zmiany charakterystyki emisji zanieczyszczeń. Istnieje zatem ciągła potrzeba dokładnej identyfikacji obecnych źródeł emisji zanieczyszczeń powietrza oraz oszacowanie ich udziału w masie pyłu, aby móc zapobiegać szkodliwym skutkom obecności zanieczyszczeń.

Celem badań prowadzonych w ramach prezentowanej rozprawy była ocena wpływu zakazu spalania paliw stałych wprowadzonego na terenie Krakowa na jakość powietrza w mieście, która została sporządzona na podstawie porównania wyników badań uzyskanych z analiz próbek  $PM_{2.5}$  pobranych w latach 2018/2019 (przed wprowadzeniem zakazu) z wynikami badań uzyskanymi na podstawie analiz próbek  $PM_{2.5}$  pobranych w latach 2020/2021 (po wprowadzeniu zakazu). Jednocześnie oceniono wpływ ograniczeń (lockdown) na jakość powietrza w Krakowie. Ograniczenia te polegały na zmniejszeniu ruchu samochodowego i aktywności komunikacyjnej, przejściu pracy i nauki w tryb zdalny co związane było z pozostawianiem ludzi w domach na skutek pandemii COVID-19.

Celem szczegółowym badań naukowych prowadzonych w ramach rozprawy była identyfikacja źródeł emisji zanieczyszczeń powietrza oraz określenie ich udziału w dwóch frakcjach  $PM_{2.5}$  i  $PM_{10}$  na terenie miasta Krakowa. Do modelowania źródeł emisji wybrano metodę receptorową dodatniej faktoryzacji macierzy (PMF, ang. *Positive Matrix Factorization*), w której na podstawie dodatnich stężeń i niepewności składników chemicznych pyłów w miejscu immisji określa się czynniki którym przypisuje się źródła emisji. Znacznikami źródeł emisji były pierwiastki chemiczne, jony rozpuszczalne w wodzie oraz ekwiwalent Black Carbon (eBC). Analizy składu pierwiastkowego zanieczyszczeń pyłowych powietrza przeprowadzono metodą fluorescencji rentgenowskiej, a stężenie eBC wyznaczono metodą optyczną. Analizę składu jonowego pyłów przeprowadzono metodą chromatografii jonowej. Próbkę do badań zostały pobrane w Krakowie na przełomie 2020/2021. Umożliwiło to zaobserwowanie zmian w charakterystyce  $PM_{2.5}$ ,  $PM_{10}$  i źródeł ich emisji, po zaistnieniu dwóch potencjalnie kluczowych zmian, dla jakości powietrza w tym czasie na terenie Krakowa. We wrześniu 2019 roku wprowadzono zakaz spalania paliw stałych na terenie całego miasta, a w marcu 2020 roku nastąpiły ograniczenia (lockdown) spowodowane pandemią COVID-19. Ze względu na fakt, że podobne badania były przeprowadzone w 2018/2019 roku dla tej samej lokalizacji, dla frakcji  $PM_{2.5}$ , zaistniała możliwość porównania obecnie uzyskanych wyników z tymi z okresu poprzedniego wraz z oceną wpływu wymienionych czynników na jakość powietrza w Krakowie.

Fracje  $PM_{2.5}$  i  $PM_{10}$  zanieczyszczeń pyłowych powietrza pobierano równocześnie od 2 marca 2020 do 28 lutego 2021 roku na stacji odpowiadającej typowi stacji tła miejskiego w Krakowie. Analiza składu pierwiastkowego została wykonana metodą fluorescencji rentgenowskiej z dyspersją energii (ED-XRF, ang. *Energy Dispersive X-Ray Fluorescence*). Modyfikacja spektrometru z myślą o zapewnieniu wystarczająco prostej konfiguracji, umożliwiającej przeprowadzenie pomiarów w warunkach ciśnienia atmosferycznego powietrza, a jednocześnie wystarczającej czułości pozwoliła na oznaczenie pierwiastków o niskich liczbach atomowych w atmosferze powietrza. Zastosowanie dwóch różnych



targetów wtórnych: niklowego i molibdenowego, pozwoliło na uzyskanie widm rozszerzonego zakresu pierwiastków. W przypadku wtórnego targetu niklowego możliwa była analiza pierwiastków o niższej liczbie atomowej począwszy od aluminium (Al). W następnej kolejności wyznaczono stężenia ekwiwalentu Black Carbon (eBC) metodą optyczną przy pomocy dedykowanego urządzenia MABI (ang. *Multi-Wavelength Absorption Black Carbon Instrument*). Metodą tą określono udziały eBC pochodzące z niekompletnego spalania paliw kopalnych i biomasy. W kolejnym etapie wyznaczono współczynnik wzbogacenia (EF, ang. *Enrichment factor*), aby wstępnie określić pochodzenie pierwiastków zawartych w pyłe zawieszonym. Metoda ta daje możliwość rozróżnienia pierwiastków o pochodzeniu naturalnym i antropogenicznym. Wykonano również analizy składu jonowego PM<sub>2.5</sub> i PM<sub>10</sub> metodą chromatografii jonowej. Wykorzystując metodę modelowania receptorowego PMF przeprowadzono identyfikację źródeł emisji oraz oszacowanie ich udziału w masie zanieczyszczeń pyłowych powietrza.

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że średnio 63% PM<sub>10</sub> stanowi frakcja PM<sub>2.5</sub>. W składzie pobranych próbek zidentyfikowano następujące pierwiastki: Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, Cr, Mn, Fe, Cu, Zn, Br, Rb, Sr, Pb. Ponad 80% siarki (S) i bromu (Br) występuje we frakcji PM<sub>2.5</sub>. Około 10% krzemu (Si), wapnia (Ca) i żelaza (Fe) występuje we frakcji PM<sub>2.5</sub>. Natomiast tylko we frakcji PM<sub>10</sub> wykryto pierwiastki takie jak: aluminium (Al), tytan (Ti), chrom (Cr), mangan (Mn), miedź (Cu), rubid (Rb), stront (Sr). Zmienność sezonową zaobserwowano dla stężeń chloru (Cl), bromu (Br), siarki (S), potasu (K), ołowiu (Pb), z wyższymi stężeniami w okresie zimowym. Stałe stężenia w ciągu całego roku zaobserwowano dla żelaza (Fe), wapnia (Ca), aluminium (Al) i krzemu (Si). Stężenia eBC wykazują silną zmienność sezonową, gdzie średnia wartość stężenia zimą była 2,4 razy większa niż latem dla frakcji PM<sub>2.5</sub>. Analiza chromatograficzna pokazała, że stężenia jonów: NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> charakteryzują się zmiennością sezonową, z większymi wartościami zimą. Do modelowania źródeł emisji wybrano metodę receptorową dodatkowo faktoryzacji macierzy. W wyniku przeprowadzonego modelowania wyodrębniono cztery czynniki i przypisano im odpowiednie źródła zanieczyszczeń pyłowych powietrza frakcji PM<sub>2.5</sub> i PM<sub>10</sub> takie jak: spalanie paliw stałych (SPS), transport drogowy (TD), nieorganiczne aerozole wtórne (NAW) oraz pył uliczny/prace budowlane/przemysł/gleba (PG). Oszacowano, porównując dwie frakcje, iż we frakcji PM<sub>2.5</sub> największy udział wykazało źródło SPS, natomiast we frakcji PM<sub>10</sub> - PG. Analiza porównawcza wyników badań sprzed wprowadzenia uchwały zakazującej spalania paliw stałych w Krakowie, pokazała spadek stężeń większości składników frakcji PM<sub>2.5</sub> i PM<sub>10</sub>. Zaobserwowano silny spadek udziału spalania paliw stałych zimą 2020/2021, o około 53% w porównaniu do zimy 2018/2019. Wyniki przeprowadzonych analiz wyraźnie wskazują obecność pozytywnych skutków wprowadzonego we wrześniu 2019 zakazu spalania paliw stałych na terenie miasta Kraków.

Podsumowując, wyniki przeprowadzonych badań należy zauważyć, że potwierdziły one praktyczność oraz przydatność metody ED-XRF i metody optycznej, a także chromatografii jonowej w analizie składu próbek zanieczyszczeń pyłowych powietrza. Wykazano, iż kompleksowa ocena składu zanieczyszczeń umożliwia identyfikację źródeł emisji tych zanieczyszczeń oraz oszacowanie ich udziału w masie pyłów. Dowiedziono, iż ze względu na zmieniające się czynniki i warunki środowiskowe takie jak np.: wprowadzony zakaz spalania paliw stałych w Krakowie oraz lockdown spowodowany pandemią COVID-19, istnieje ciągła potrzeba identyfikacji źródeł i oceny ich wpływu na jakość powietrza, a tym samym na zdrowie populacji zamieszkującej dany obszar.

## **Abstract**

Air pollution is one of the greatest environmental threats to human. According to a research, air pollution contributes to the development of allergies, respiratory and cardiovascular system diseases, which consequently leads to premature deaths. The European Environment Agency estimated that in 2020 at least 238 000 people died prematurely in European Union due to exposure to  $PM_{2.5}$  above the annual recommended level by World Health Organization. However, new legal regulations are limiting fuel combustion and influence social behaviour leading to changes in the characteristics of pollution emissions. Therefore there is a constant need to identify current sources of pollution and estimate their negative effect in order to prevent the harmful effects of pollution.

The aim, of the research conducted of this dissertation, was to assess the impact of the ban on using solid fuels introduced in Krakow on air quality in the city. This evaluation was prepared based on the comparison of research results obtained from the analysis of  $PM_{2.5}$  samples collected in 2018/2019 (before the ban was introduced) with results obtained for  $PM_{2.5}$  samples collected in 2020/2021 (after the ban introduction). Additionally, the impact of restrictions (lockdown) on air quality in Krakow was assessed. These restrictions included a reduction in car traffic and communication activity, switch of work and education to remote mode, which was associated with people staying at home as result of the COVID-19 pandemic.

Identification and assessment of contribution sources of air pollution fraction  $PM_{2.5}$  and  $PM_{10}$  in Krakow was the specific aim of this project. To model emission sources, the receptor method Positive Matrix Factorization (PMF) was chosen. In this method, factors are determined based on positive concentrations and uncertainty of chemical components of dust at the place of immission, and next factors are assigned to sources of emission. Chemical elements, water-soluble ions and equivalent Black Carbon (eBC) were used as markers of pollution sources. Chemical elementals analysis was done by using X-ray fluorescence method and optical method was used for analysis of eBC. Ion composition was analyzed for  $PM_{2.5}$  and  $PM_{10}$  with isocratic ion chromatography. For purposes of this study, Krakow was chosen as a sampling place in the period 2020/2021, which gave an opportunity to observe changes in characteristic of  $PM_{2.5}$  and  $PM_{10}$  and their sources of pollution which were caused by two different events that occurred Krakow. The first was the ban on the use of coal and wood for heating purposes which was introduced in September 2019, and the second of them was lockdown which was caused by the COVID-19 pandemic in March 2020. Similar studies were carried out for the  $PM_{2.5}$  fraction at the same sampling place in 2018/2019, so the results for these two periods were compared to assess the impact of the ban and the pandemic on air quality.

$PM_{2.5}$  and  $PM_{10}$  fractions of air pollutants were collected simultaneously from 2nd March 2020 to 28th February 2021 at background urban station in Krakow. Elemental composition of air particulate matter samples was determined by Energy Dispersive X-ray Fluorescence Technique (ED-XRF) with measurements conducted in air at atmospheric pressure. The usage of Ni and Mo secondary targets enabled extension of the method analytical range towards low-Z elements. The usage of a Ni secondary target made it possible to determine some other low-Z elements such as Al, Si, P, S, Cl. Next, the equivalent Black Carbon (eBC) was determined by optical method using Multi-Wavelength Absorption Black Carbon Instrument (MABI). The implementation of this method consequently allowed to determine the shares of eBC originating from incomplete combustion of fossil fuels and biomass. Enrichment factors were determined to identify the origin of the elements contained in dust, distinguishing between anthropogenic and natural sources. Ion composition was analyzed for  $PM_{2.5}$  and

PM<sub>10</sub> by using isocratic ion chromatography. Moreover, the ion analysis was done by ion chromatography. Identification and estimation of the contribution of pollution sources were performed using Positive Matrix Factorization (PMF).

Based on the conducted research was established that 63% of PM<sub>10</sub> is the PM<sub>2.5</sub> fraction. The following elements were identified in the composition of the collected samples: Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, Cr, Mn, Fe, Cu, Zn, Br, Rb, Sr, Pb. Over 80% of sulfur (S) and bromine (Br) occurred in the PM<sub>2.5</sub> fraction. About 10 % of silicon (Si), calcium (Ca) and iron (Fe) were presented in the PM<sub>2.5</sub> fraction. However, only in the PM<sub>10</sub> fraction were detected the following elements: aluminum (Al), titanium (Ti), chromium (Cr), manganese (Mn), copper (Cu), rubidium (Rb), strontium (Sr). Seasonal variability was observed for chlorine (Cl), bromine (Br), sulfur (S), potassium (K), lead (Pb), with high concentrations in winter. For iron (Fe), calcium (Ca), aluminum (Al) and silicon (Si) were observed constant concentrations during the year. EBC concentrations showed seasonal variability, where the average in winter was 2,4 times higher than in summer for PM<sub>2.5</sub> fraction. Ion chromatography analysis showed, that ion concentrations of NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> were characterized by seasonal variability, with high values in winter. Based on elements, ion and eBC analysis; four factors were obtained from PMF modeling, and the following sources were attributed to them: solid fuel combustion, exhaust traffic, secondary inorganic aerosols, and road dust/construction work/industry/soil. A comparative analysis of data from before ban of solid fuel combustion showed a decrease in the concentrations of most of the identified air pollution components. It was estimated that the highest contribution had solid fuel combustion for PM<sub>2.5</sub>, while for PM<sub>10</sub> - road dust/construction work/industry/soil. It was observed that average contribution of solid fuel combustion declined about 53% in winter 2020/2021 in comparison to 2018/2019. This may be due to the ban of using solid fuel in the city of Krakow introduced in September 2019.

To sum up, results of the analysis confirmed the practically and usefulness of the ED-XRF method, the optical method, and ions chromatography in analyzing the composition of air pollution samples. It was shown that a comprehensive assessment of the composition of pollutants enables the identification and estimation of the contribution of pollution sources. It has been proven that with changing environmental factors and conditions, such as the ban on burning solid fuels and the lockdown caused by the COVID-19 pandemic, there is a constant need to identify sources and assess their impact on air quality that influence health conditions of local population.

## 1 Wstęp i cele pracy

Zanieczyszczone środowisko stało się palącym problemem XXI wieku. Plastik w oceanach, rozległe wysypiska śmieci, nielegalne składowanie odpadów, zmiany klimatyczne to tylko nieliczne przykłady wyzwań stojących przed ludzkością.

Jednym z głównych zadań Unii Europejskiej jest ochrona środowiska. W zdefiniowanym planie działania priorytetowo traktowane jest naprawianie u źródła szkód dla środowiska. Aby móc tego dokonać potrzeba prawidłowo wykrywać zanieczyszczenia i znajdować owe źródła. Pozwoli to zarówno naprawiać skutki jak i zapobiegać w przyszłości ich wystąpieniu. Wykrycie źródeł oraz oszacowanie ich udziału w zanieczyszczeniu często jest trudnym i skomplikowanym procesem. Zmieniający się skład zanieczyszczeń jest spowodowany szeregiem różnych czynników jak na przykład: ciągłym rozwojem technologicznym, czy warunkami atmosferycznymi. Generuje to potrzebę ciągłej kontroli i analizy składu zanieczyszczeń oraz ich oddziaływania, aby móc przewidzieć skutki dla środowiska.

W przypadku małopolski jednym z najpoważniejszych problemów jest zanieczyszczone powietrze. Najnowsze badania potwierdzają fakt, iż zła jakość powietrza może przyczyniać się wśród mieszkańców do rozwoju chorób między innymi układu oddechowego, krwionośnego czy nerwowego, powodując astmę, alergie, zawały serca, a także przedwczesne zgony. Jednak rosnąca świadomość i zainteresowanie społeczeństwa tematem jakości powietrza oraz jego wpływu na zdrowie sprawiło, że od 1 września 2019 obowiązuje uchwała całkowicie zakazująca spalania paliw stałych na terenie miasta Krakowa, przyjęta przez Sejmik Województwa Małopolskiego.

Zmieniające się prawo oraz postęp technologiczny zasadniczo wpływają na przygotowywaną metodologię służącą wykrywaniu zanieczyszczeń oraz ich źródeł. Przykładem zmian prawa wpływających na zmianę zanieczyszczeń są uchwały środowiskowe zmuszające użytkowników do przechodzenia na czyste źródła energii, co powinno prowadzić do zmniejszenia stężeń pyłów, natomiast można spodziewać się innych składowych zanieczyszczeń. Mowa tutaj o zmieniającym się na przestrzeni lat składzie zanieczyszczeń spowodowanym ciągłym rozwojem przemysłu oraz motoryzacji jak na przykład samochodów elektrycznych, nowych źródeł energii, stosowania zróżnicowanych materiałów produkcyjnych m.in. do produkcji części samochodowych.

Niniejsza praca podejmuje zagadnienie określenia składu zanieczyszczeń pyłowych frakcji  $PM_{2.5}$  i  $PM_{10}$  próbek pobranych między marcem 2020, a lutym 2021 w Krakowie wraz z oszacowaniem źródeł zanieczyszczeń.

Celem pracy była identyfikacja źródeł emisji na podstawie wyników analiz składu zanieczyszczeń pyłowych powietrza przeprowadzonych różnymi metodami fizycznymi wykorzystującymi fluorescencję rentgenowską oraz właściwości optyczne.

Należy wyszczególnić główne cele rozprawy:

- 1) identyfikacja pierwiastkowa oraz określenie stężeń pierwiastków w zanieczyszczeniach pyłowych powietrza równocześnie dwóch frakcji  $PM_{2.5}$  i  $PM_{10}$  metodą spektrometrii fluorescencji rentgenowskiej z dyspersją energii (ED-XRF ang. *Energy Dispersive X-Ray Fluorescence*) przy wykorzystaniu wtórnych targetów: niklowego (możliwości analizy pierwiastków lekkich w atmosferze powietrza) i molibdenowego (dla analiz pierwiastków o wyższych liczbach atomowych),
- 2) określenie stężenia ekwiwalentu Black Carbon (eBC) w  $PM_{2.5}$  metodą optyczną za pomocą dedykowanego urządzenia MABI (ang. *Multi-Wavelength Absorption Black Carbon Instrument*),

- 3) analiza jonowa metodą izokratycznej chromatografii jonowej,
- 4) zastosowanie metody modelowania dodatniej faktoryzacji macierzy PMF (ang. *Positive Matrix Factorization*) do identyfikacji źródeł emisji, równocześnie, frakcji  $PM_{2.5}$  i  $PM_{10}$  oraz szacowania ich udziału w masie pyłów.

Kolejne aspekty pracy to:

- 1) ocena wpływu zakazu spalania paliw stałych na terenie miasta Krakowa na jakość powietrza w mieście, która została sporządzona na podstawie porównania wyników badań uzyskanych z analiz próbek pobranych w latach 2018/2019 (przed wprowadzonym zakazem) oraz na podstawie wyników badań uzyskanych z analiz próbek pobranych w latach 2020/2021 (po wprowadzonym zakazie),
- 2) ocena wpływu ograniczeń (lockdown), związanych z pandemią COVID-19, na jakość powietrza w Krakowie. Ograniczenia polegały na zmniejszeniu ruchu samochodowego i aktywności komunikacyjnej, przejściu pracy i nauki w tryb zdalny co związane było z pozostaniem ludzi w domach.

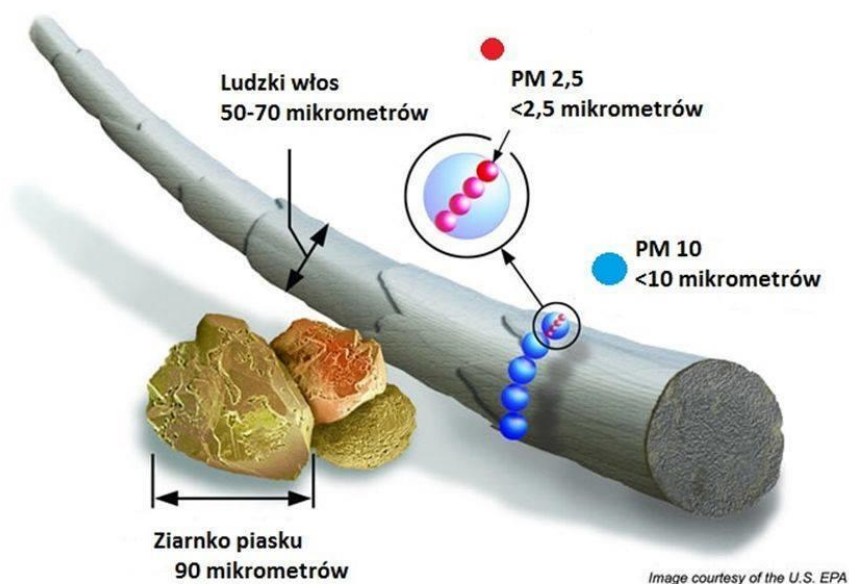
Rozprawa została podzielona na 8 rozdziałów z podrozdziałami oraz 7 załączników z danymi uzupełniającymi. Praca zawiera również streszczenie w języku polskim i angielskim, spis treści oraz bibliografię. Rozdziały 2 - 3 wprowadzają w tematykę zanieczyszczeń pyłowych powietrza oraz stan prawny wraz z obowiązującymi normami w Polsce i Krakowie. Opisano wybrane składniki pyłu będące przedmiotem niniejszych badań. Przedstawiono jakość krakowskiego powietrza ostatniej dekady oraz jego wpływ na zdrowie i życie mieszkańców oraz przyczyny występowania zanieczyszczeń powietrza. Następnie zaprezentowano miejsce i czas poboru próbek wraz z opisem warunków meteorologicznych. Rozdział 5 przedstawia aparaturę stosowaną w badaniach wraz z metodyką, warunkami i procedurami pomiarowymi. Wykorzystane metody interpretacji wyników opisano w rozdziale 6. Otrzymane wyniki stężeń: pyłu  $PM_{2.5}$  i  $PM_{10}$ , pierwiastków, ekwiwalentu BC, jonów; zostały przedstawione w rozdziale 7 w formie tabel, wykresów. W rozdziale tym umieszczono również dyskusję otrzymanych wyników badań. Następnie zostały przedstawione źródła zanieczyszczeń pyłowych wraz z oszacowaniem ich udziału w masie pyłów. Dokonano porównania wyników badań dla lat 2018/2019 i 2020/2021 (wyniki badań dla niniejszej pracy). Dla wyników analiz z dwóch różnych okresów czasowych dokonano oceny statystycznej - test Wilcoxon. Końcowo, w rozdziale 8, podsumowano przedstawione wyniki badań, przeprowadzono analizę i dyskusję.

## 2 Zanieczyszczenia pyłowe powietrza

### 2.1 Rodzaje pyłów

Pył zawieszony (PM, ang. *Particulate Matter*), często definiowany jako aerozol atmosferyczny, jest rozumiany jako mieszanina cząstek stałych lub ciekłych zawieszonych w powietrzu, w tym substancji organicznych i nieorganicznych, rozpuszczalnych i nierozpuszczalnych w wodzie, o różnych właściwościach: chemicznych, fizycznych i termodynamicznych (Błaszczak i in., 2018; Hinds, 1999).

Ze względu na rozmiar cząstek w całkowitym pyłe zawieszonym (TSP, ang. *Total Suspended Particles*) wyróżnia się następujące frakcje: PM<sub>10</sub> to frakcja zawierająca cząstki o średnicy aerodynamicznej mniejszej niż 10 µm, PM<sub>2,5</sub> – frakcja zawierająca cząstki o średnicy aerodynamicznej mniejszej niż 2,5 µm; PM<sub>1</sub> to frakcja pyłu o średnicy aerodynamicznej ziarna mniejszej niż 1 µm,



Rysunek 1. Rozmiar ziaren (źródło: <https://pomorskialarmekologiczny.pl/wp-content/uploads/2022/09/py%C5%82y-PM-10-2.5-wlos.jpg>, dostęp 4.07.2024).

Pyły można podzielić na pierwotne, emitowane bezpośrednio do atmosfery oraz wtórne, powstające w atmosferze w wyniku reakcji chemicznych. Wyróżniamy dwa rodzaje źródeł emisji pyłów – naturalne oraz antropogeniczne, związane z działalnością człowieka. Do naturalnych źródeł zaliczamy: aktywność wulkaniczną, sejsmiczną i geotermiczną; pożary lasów, erozje gleb i skał; pyły z obszarów pustynnych, aerozol morski (z obszarów morskich i oceanicznych), pyłki roślinne, bakterie, czy wirusy. Źródła związane z działalnością człowieka (antropogeniczne) to przede wszystkim pyły pochodzące z procesów spalania paliw w różnych sektorach i procesów produkcyjnych. Mowa tutaj szczególnie o spalaniu paliw stałych przez elektrociepłownie, czy sektor komunalno-bytowy (m.in. niska emisja), zanieczyszczenia pochodzące z przemysłu materiałów budowlanych, metalurgicznego, czy rafinerii naftowych. Duży udział ma również emisja spalinowa i nie spalinowa pochodząca z transportu (m. in. ścieranie klocków hamulcowych, sprzęgła, opon, czy asfaltu; korozje) (Cheremisnoff, 2002; Juda-Rezler i in., 2016; World Health Organization, 2021).

Pyły frakcji grubej, czyli frakcji większej niż  $PM_{2.5}$ , pochodzą głównie z emisji niezwiązanej ze spalaniem co oznacza, że są uwalniane między innymi podczas ścierania lub kruszenia różnych materiałów; natomiast pyły drobne (zawierające cząstki o średnicy aerodynamicznej mniejszej od  $2,5\mu m$ ) są szczególnie związane z emisją spalin (Juda-Rezler i in., 2016; Schwartz i in., 1999). Należy zaznaczyć, że przedstawiony podział nie jest zawsze jednoznaczny, ponieważ poszczególne emisje mogą wpływać na występowanie różnych rodzajów pyłów (European Environment Agency., 2019).

Należy zauważyć, iż rozmiar ziaren pyłu zawieszonego ma kluczowe znaczenie w kontekście określenia jego szkodliwego wpływu na zdrowie człowieka. Cząstki pyłu o średnicy aerodynamicznej większej niż  $10\mu m$  są wylapywane w jamie nosowej, nie powodując większych szkód dla zdrowia, natomiast mniejsze cząstki potrafią akumulować się w układzie oddechowym. Dowiedziono, iż  $PM_{10}$  może przenikać do górnych dróg oddechowych i płuc. Natomiast, pył frakcji  $PM_{2.5}$  uznano za najgroźniejszy dla ludzkiego zdrowia. Cząstki o średnicy aerodynamicznej mniejszej niż  $2,5$  mikrometra przenikają do dolnych dróg oddechowych, osadzając się w pęcherzykach płucnych (Schwartz i in., 1999; Y. Wang i in., 2018). Obserwacje pokazują, że mniejsze cząstki wykazują większe zagrożenie dla zdrowia. Prawdopodobnie jest to spowodowane większą zdolnością do osadzania w płucach, łatwiejszą naczyniową penetracją, większą powierzchnią (większy stosunek powierzchni do masy), a także łatwością dołączania się bardziej toksycznych komponentów do powierzchni cząstki (Kan, 2017; Xing i in., 2016). Co więcej badania dowodzą że drobne cząstki pyłu mogą przenikać również przez barierę łożyskowo-naczyniową do płodu, powodując między innymi ryzyko przedwczesnego porodu, czy niskiej masy urodzeniowej (Jędrychowski i in., 2018; Y. Wang i in., 2018).

Zanieczyszczenia pyłowe przyczyniają się do rozwoju chorób, w szczególności, układu oddechowego i krążenia. Zanieczyszczenia wpływają na upośledzenie czynności płuc i oskrzeli co prowadzi do rozwoju astmy, przewlekłej obturacyjnej choroby płuc (POChP), alergii, a także zawałów, zatorów, udarów, nowotworów, a w konsekwencji nawet do przedwczesnych zgonów (Chowdhury i in., 2022; K.-H. Kim i in., 2015; Šarkan i in., 2023; Zhao i in., 2022). Międzynarodowa Agencja Badań nad Rakiem (IARC, ang. *International Agency for Research on Cancer*) sklasyfikowała zewnętrzne zanieczyszczenie powietrza oraz pył zawieszony (PM) zanieczyszczonego powietrza jako rakotwórcze dla ludzi zaliczając te zagrożenia do Grupy 1, czyli takie o potwierdzonym działaniu rakotwórczym na organizm ludzki (IARC, 2015; Loomis i in., 2013). Do najczęstszych nowotworów spowodowanych zanieczyszczeniem pyłowym zalicza się nowotwory płuc (Turner i in., 2020). Szacunkowe dane Europejskiej Agencji Środowiska (EEA, ang. *European Environment Agency*) pokazują, że w 2020 r. z powodu narażenia na działanie pyłu  $PM_{2.5}$  powyżej zalecanego przez Światową Organizację Zdrowia (WHO, ang. *World Health Organization*) poziomu ( $5\mu g/m^3$ ) przedwcześnie zmarło co najmniej 238 000 osób na terenie Unii Europejskiej, z czego 36 500 w Polsce (European Environment Agency., 2022). Są to zatrważające dane, lecz należy zauważyć, iż według szacunkowych danych liczba przedwczesnych zgonów w UE, spowodowanych narażeniem na pył  $PM_{2.5}$  powyżej zalecanego poziomu, spadła o ok. 45% na przestrzeni lat 2005-2020 (European Environment Agency., 2022; European Environment Agency, 2023).

Zanieczyszczone powietrze ma często również wpływ na środowisko i może niekorzystnie wpływać na naturalne ekosystemy oraz prowadzić do utraty różnorodności biologicznej. Co więcej, udowodniono, że pył zawieszony, a w szczególności  $PM_{10}$  może prowadzić do uszkodzeń budynków oraz dzieł sztuki (European Environment Agency., 2019).

### 2.1.1 Normy i aspekty prawne

Według wytycznych z 2021 roku Światowej Organizacji Zdrowia (WHO) rekomendowane wartości dobowe stężenia pyłu PM<sub>10</sub> to 45 µg/m<sup>3</sup> (wcześniej 50 µg/m<sup>3</sup>) i pyłu PM<sub>2.5</sub> to 15 µg/m<sup>3</sup> (wcześniej 25 µg/m<sup>3</sup>); natomiast roczne rekomendowane stężenia pyłu PM<sub>10</sub> to 15 µg/m<sup>3</sup> (wcześniej 25 µg/m<sup>3</sup>), a PM<sub>2.5</sub> to 5 µg/m<sup>3</sup> (wcześniej 10 µg/m<sup>3</sup>). Z kolei wartości dopuszczalne ustalone przez Unię Europejską, obowiązujące również w Polsce, stężen pyłu PM<sub>10</sub> to 50 µg/m<sup>3</sup> w przypadku doby; natomiast roczne dopuszczalne stężenia pyłu PM<sub>10</sub> to 40 µg/m<sup>3</sup>, a PM<sub>2.5</sub> to 20 µg/m<sup>3</sup> (Dz.U., 2012, 2021).

Podstawowymi przepisami prawnymi, określającymi obowiązki, zasady i kryteria w zakresie prowadzenia oceny jakości powietrza w Polsce są między innymi: ustawa z dnia 27 kwietnia 2001 r. - Prawo ochrony środowiska (Dz. U. z 2024 r., poz. 54), rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 24 sierpnia 2012 r. w sprawie poziomów niektórych substancji w powietrzu (t.j. Dz. U. z 2021 r., poz. 845), rozporządzenie Ministra Klimatu i Środowiska z dnia 11 grudnia 2020 r. w sprawie dokonywania oceny poziomów substancji w powietrzu (Dz. U. z 2020 r., poz. 2279, z późn. zm.). Metodę pomiarów pyłu zawieszonego przedstawia norma PN-EN 12341:2014-07 „Powietrze atmosferyczne – Standardowa grawimetryczna metoda pomiarowa do określania stężeń masowych frakcji PM<sub>10</sub> lub PM<sub>2.5</sub> pyłu zawieszonego”. Przepisy Unii Europejskiej dotyczące monitoringu i oceny jakości powietrza przedstawia w szczególności dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2008/50/WE z dnia 21 maja 2008 roku w sprawie jakości powietrza i czystsze powietrze dla Europy (Rada Unii Europejskiej i Parlamentu Europejskiego, 2008).

Obecnie stan jakości powietrza w Polsce jest przedmiotem badań, ocen, czy zwykłych obserwacji prowadzonych przez instytucje państwowe, uczelnie, organizacje, firmy komercyjne, a także przez osoby prywatne. Instytucje podległe Ministrowi Klimatu i Środowiska zajmujące się jakością powietrza to w szczególności Inspekcja Ochrony Środowiska oraz Instytut Ochrony Środowiska - Państwowy Instytut Badawczy (IOŚ-PIB). W skład Inspekcji wchodzi między innymi Główny Inspektorat Ochrony Środowiska, który koordynuje i prowadzi monitoring jakości powietrza w ramach Państwowego Monitoringu Środowiska (PMŚ). IOŚ-PIB odpowiada za wykonywanie obliczeń i prognoz jakości powietrza na terytorium Polski. W strukturze Instytutu wchodzi Krajowy Ośrodek Bilansowania i Zarządzania Emisjami (KOBIZE), który prowadzi między innymi Krajową bazę zawierającą dane o emisjach gazów cieplarnianych i innych substancjach oraz parametrach z nimi związanych.

Na terenie kraju podjęto szereg działań mających na celu poprawę jakości powietrza. Jednym z nich jest ogólnopolski program „Czyste Powietrze” działający od 2018r. Jest to program dopłat do wymiany starych pieców i kotłów na paliwo stałe oraz termomodernizacje budynków jednorodzinnych. Dodatkowo na terenie 14 województw (na dzień 8.04.2024r.) zostały wprowadzone tzw. „uchwały antysmogowe”, z czego kilka w samym województwie małopolskim.



## 2.2 Charakteryzowane składniki

### 2.2.1 Pierwiastki

Pierwiastki chemiczne pełnią ważne role w organizmie człowieka. Są między innymi ważnymi elementami budulcowymi, jak na przykład P (jako fosforan) i Ca, biorąc udział we wzroście i wpływając na zdrowy stan kości i zębów (Xing i in., 2016). Z kolei, K bierze udział w tworzeniu białek, utrzymywaniu ciśnienia osmotycznego jak i aktywności mięśniowej serca, S jest częścią aminokwasów, natomiast Fe jest głównym składnikiem hemoglobiny, transportującej tlen z płuc do tkanek (Lenntech, 2023; Radulov i in., 2014). Cu i Zn są ważnymi mikroelementami odpowiadającymi między innymi za prawidłowe działanie układu nerwowego (Izydorczyk i in., 2021). Jednak jak niedobór ważnych pierwiastków może być niekorzystny, tak też nadmiar lub forma w jakiej dany pierwiastek występuje może wpływać toksycznie na zdrowie człowieka. Udowodniono, że ponad normatywne stężenie wapnia Ca aktywuje szereg reakcji zapalnych, prowadzących do uszkodzenia komórek. Co więcej, zwiększone wewnątrzkomórkowe stężenie wapnia  $Ca^{2+}$  może dodatkowo zwiększać produkcję wolnych rodników (Y. K. Kim i in., 1997; Xing i in., 2016). Z kolei, Cr(III) jest niezbędny do prawidłowego funkcjonowania organizmu, lecz Cr(VI) jest silnie kancerogenny. Jeśli fosfor występuje w innych formach niż fosforan jest silnie toksyczny. Z kolei udowodniono, że chlor wpływa drażniaco m. in. na układ oddechowy, a długotrwała ekspozycja na miedź może powodować podrażnienia jamy ustnej i nosa oraz uszkodzenia wątroby i nerek. Cr, Mn, Ni, Pb, V znajdują się na liście substancji uznanych przez WHO jako szczególnie niebezpieczne dla zdrowia człowieka, natomiast Międzynarodowa Agencja Badań nad Nowotworami (IARC ang. *International Agency for Research on Cancer*) zaliczyła związki między innymi Cr(VI), Ni, Pb do Grupy I (związków o potwierdzonym działaniu kancerogennym na organizm człowieka) (IARC, 2012; Juda-Rezler i in., 2016; World Health Organization, 2000). Jedne z najnowszych badań wskazują, że metale zawarte w pyłe mogą osadzać się w układzie oddechowym człowieka (Widziewicz-Rzońca i in., 2023). Jest to tylko krótka charakterystyka pierwiastków związana z ich oddziaływaniem na zdrowie człowieka, aby zobrazować złożoność problematyki.

Pierwiastki do powietrza trafiają z różnych źródeł. Dlatego identyfikowane w pyłe zawieszonym pierwiastki chemiczne są często wykorzystywane jako markery źródeł zanieczyszczeń. Na podstawie ich obecności i ilości w pyłe możliwe jest oszacowanie ich udziału i identyfikacja źródła. Tak też, pierwiastki mogą pochodzić ze źródeł naturalnych jak na przykład: rozproszone w skorupie ziemskiej: Al, Si, Fe, K, Ca i w mniejszym udziale procentowym: Ti, Fe, Zn, Sr, z pożarów lasów: S, Mn; wód morskich i mineralnych m. in. Br, Cu; czy te występujące w złożach i kopalniach: S, Mn (Diapouli, Manousakas, i in., 2017; Kebe i in., 2021b; Nihalani i in., 2023).

Ze źródłami antropogenicznymi można powiązać pierwiastki takie jak: S, Zn, Br, Mn, które mogą być identyfikowane ze spalaniem paliw kopalnych, natomiast K ze spalaniem biomasy. Z emisją spalinową pochodzącą z transportu samochodowego może być związany Zn, Br emitowany ze spalania oleju napędowego przez silniki diesla lub Cu, Mn, Sr identyfikowany ze spalaniem benzyny; dodatkowo inne badania wskazują, że z emisją spalinową związany jest też Ca, Cl, Fe i Br. Natomiast z emisją nie spalinową identyfikować można między innymi Zn pochodzący ze ścierania bieżników opon; Fe, Cu i Zn ze zużycia okładzin hamulcowych; Ti, Cr pochodzący z gleby i bruku miejskiego, Cl pochodzący z mieszanki wykorzystywanej do posypywania dróg, lecz jest także wykorzystywany przy systemach oczyszczania wody. S, Sr i Rb mogą występować w pyłe drogowym (unoszonym z powierzchni dróg) (Błaszczak i in., 2018; Chianese i in., 2022; Diapouli, Manousakas, i in., 2017; Nihalani i in., 2023; Sharma i in., 2023; Srivastava i in., 2021).

P, S, Cr, Mn, Fe, Cu, Zn Pb mogą pochodzić z różnego rodzaju form przemysłu (hutniczy,

chemiczny, farmaceutyczny, lotniczy, stomatologiczny), Ca z prac budowlanych; P, S z nawozów sztucznych, natomiast Rb jest powiązany z przemysłem i pracami badawczymi (Izydorzycy i in., 2021).

Powyżej przedstawiono jedynie przykłady powiązań wymienionych pierwiastków ze źródłem emisji. Pierwiastki w różnych kombinacjach mogą pochodzić z określonego źródła. Dokładne określenie źródła na podstawie zidentyfikowanych pierwiastków w zanieczyszczeniu wymaga dogłębnej analizy, wraz z oszacowaniem udziału tego pierwiastka i innych składowych zanieczyszczenia (C. a Belis i in., 2014).

### 2.2.2 Black Carbon

„Czarny węgiel” BC (ang. *Black Carbon*) wchodzi w skład frakcji węglowej pyłu zawieszonego. BC jest emitowany podczas niecałkowitego spalania paliw kopalnych (m. in. w silnikach diesla) i biomasy. W ten sposób BC jest uwalniany bezpośrednio do atmosfery, gdzie następuje absorpcja światła przez cząsteczki. W konsekwencji prowadzi to do ogrzania atmosfery w wyniku czego, dochodzi do zmian klimatycznych. W raporcie Agencji Ochrony Środowiska naukowcy określili BC jako drugi z najbardziej kluczowych przyczyn globalnego ocieplenia, ze względu na definiowanie tej substancji jako idealnie absorbującej światło. Dzieje się tak, ponieważ BC pochłania promieniowanie o wszystkich długościach fal, co powoduje ocieplenie atmosfery, a przyciemnianie (ochładzanie) powierzchni. Co więcej BC osadzony na śniegu i lodzie przyciemnia ich powierzchnię oraz zmniejsza współczynnik odbicia (albedo) promieni światła, a zarazem zwiększając w ten sposób absorpcję i przyspieszając topnienie. Szereg badań pokazuje, iż powoduje to topnienie kriosfery, szczególnie w Himalajach i Arktyce (Liu i in., 2016; U.S. EPA (U.S. Environmental Protection Agency), 2012). BC może również powodować postawanie brązowych mgieł, które przyczyniają się do zmniejszenia widoczności na zurbanizowanych terenach (Horvath, 1993). Pomimo destrukcyjnego wpływu na środowisko, BC charakteryzuje się relatywnie krótkim czasem życia (szacowany na okres od kilku dni do tygodni), co w połączeniu z odpowiednią strategią redukcji BC może złagodzić szkodliwe skutki środowiskowe związane z emisją (U.S. EPA (U.S. Environmental Protection Agency), 2012).

Badania nad oddziaływaniem BC na zdrowie ludzkie były bezpośrednio powiązane z oddziaływaniem zanieczyszczeń pyłowych PM<sub>2.5</sub>. Pierwotnie naukowcy nie byli przekonani o bezpośredniej szkodliwości BC, lecz tylko podejrzewali że BC może działać jak uniwersalny nośnik szerokiej gamy toksycznych substancji dla ludzkiego organizmu (European Environment Agency, 2013). Jednak kolejne badania udowodniły, iż oddziaływanie BC jest szkodliwe dla zdrowia ludzi. Wskazano, iż BC może powodować choroby sercowo-naczyniowe, sercowo-płucne, jak również przyczyniać się do zaburzeń kognitywistycznych czy przedwczesnych zgonów (Chowdhury i in., 2022; Grahame i in., 2014; Janssen i in., 2011). Natomiast spaliny z silników diesla sklasyfikowano do I Grupy substancji kancerogennych (IARC, 2013).

Przez długi czas istniała dyskusja dotycząca poprawnego nazewnictwa BC. Terminologia literaturowa nie była jednoznaczna w nazewnictwie BC, ponieważ można spotkać nazwy między innymi takie jak: węgiel elementarny EC (ang. *Elemental Carbon*), sadza, czy BC, a zasadnicza różnica między nimi polega na innym sposobie pomiaru. Wspólna definicja zaproponowana przez Petzold i in. (Petzold i in., 2013), mówi, iż termin „BC” odnosi się do jakościowego określenia cząstek węglowych silnie absorbujących wszystkie długości światła. Natomiast termin eBC (ang. *Equivalent Black Carbon*) służy określeniu stężenia masowego BC otrzymanego optyczną metodą pomiarową. Metoda optyczna polega na pomiarze natężenia światła przechodzącego przez napyłoną próbkę, gdzie otrzymany wynik określa

zawartość BC wyrażone w jednostkach absorpcji promieniowania. Dla uzyskania eBC do obliczeń stosowany jest współczynnik kalibracji podawany przez producenta urządzenia pomiarowego (European Environment Agency, 2013; Juda-Rezler i in., 2016; Petzold i in., 2013).

Transmisja światła dla cząstek zanieczyszczeń w zakresie długości światła od 405 nm do 1050 nm zależy silnie od średnicy cząstek. Stałe, kuliste (sferyczne) cząstki, których średnica mieści się między 100 a 300 nm powstają w wysokiej temperaturze, np: podczas spalania paliw stałych. Natomiast, cząstki powstałe w niższych temperaturach, jak podczas spalania biomasy, są większe i nie sferyczne. Cząstki węgla wytwarzane w niskich temperaturach absorbują ultrafiolet, natomiast w wyższych temperaturach absorbują bardziej w podczerwieni (Cohen, 2020).

Profesor Michalik przeprowadził badania cząstek zanieczyszczeń pyłowych pobranych w Krakowie przy pomocy elektronowego mikroskopu skaningowego z EDX. W przedstawionych publikacjach, udowodnił, iż cząstki pochodzące ze spalania paliw stałych wykazują sferyczną naturę o małych rozmiarach (rzędu nanometrów), podczas gdy większe rozmiary, rzędu mikrometrów, wykazują cząstki pochodzące ze spalania biomasy. Biorąc pod uwagę liczbę cząstek, silnie dominowały cząstki submikronowe z wysoką zawartością cząstek ultra drobnych (nanocząstek). W badanych próbkach stosunkowo często występowały cząstki typu kulistego, a dominującym składnikiem była sadza (Michalik i in., 2016; Wilczyńska-Michalik i in., 2021).

### 2.2.3 Jony

Jony rozpuszczalne w wodzie takie jak  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  są istotnymi składnikami pyłu zawieszonego (Dao i in., 2014).  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NH}_4^+$  nazywane są wtórnymi aerozolami nieorganicznymi, które powstają w wyniku reakcji w atmosferze prekursorów takich jak  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_x$ , i  $\text{NH}_3$  przy odpowiednich czynnikach meteorologicznych jak temperatura i wilgotność (European Environment Agency, 2019; Hong i in., 2022).

Liczne badania naukowe wskazują, iż jony oddziałują na środowisko. Szczególnie nadmierna ich obecność, wiąże się z niekorzystnym wpływem na zdrowie człowieka, zakwaszeniem i eutrofizacją ekosystemów oraz ograniczeniem widoczności (Chianese i in., 2022; European Environment Agency, 2019; Hong i in., 2022). Wykazano, iż jony rozpuszczalne w wodzie mogą rozpraszać, a także pochłaniać zarówno promienie słoneczne jak i promieniowanie cieplne emitowane z powierzchni Ziemi (Dao i in., 2014). Jon amonowy ( $\text{NH}_4^+$ ), jony siarczanowe ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), jony azotanowe ( $\text{NO}_3^-$ ) mają działanie ochładzające klimat (European Environment Agency, 2019). Natomiast  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  wykazują fizykochemiczne zdolności wchłaniania i kondensacji wody. Co więcej, inicjują powstawanie smogu w określonych warunkach meteorologicznych (wilgotność względna powyżej 60%) (Hong i in., 2022).

Jony obecne w zanieczyszczeniach pyłowych pochodzą zarówno ze źródeł naturalnych jak i tych związanych z działalnością człowieka. Źródłami naturalnymi jonów takich jak:  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  jest gleba/skorupa ziemna, natomiast  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$  pochodzi z mórz (jako sól morską).  $\text{Ca}^{2+}$  może pochodzić z gleby, jak i prac budowlanych (Satsangi i in., 2013).  $\text{PO}_4^{3-}$  jest składnikiem nawozów stosowanych w rolnictwie, a także detergentów stosowanych w przemyśle, dlatego z tych sektorów może przedostawać się do powietrza powodując zanieczyszczenia (Aboud i in., 2021).  $\text{PO}_4^{3-}$  jest obecny również w glebie (Gliński i in., 2007).  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$  przedostaje się do powietrza w wyniku działalności przemysłowej (Cheng i in., 2022). Występowanie  $\text{NH}_4^+$  w powietrzu jest również związane z rozkładem nawozów i lokalnych odpadów sanitarnych (Jiang i in., 2021).  $\text{K}^+$  i  $\text{Cl}^-$  są powiązane ze spalaniem biomasy, natomiast potas w aerozolu

jest powszechnie uznany za wskaźnik spalania biopaliwa i emisji ze spalania biomasy (Fan i in., 2014).  $\text{SO}_4^{2-}$  jest głównie emitowany przez źródła antropogeniczne związane ze spalaniem paliw stałych, w szczególności węgla (Dao i in., 2014).  $\text{NO}_3^-$  jest identyfikowany w wielu miastach ze spalaniem przez silniki samochodowe (Dao i in., 2014; Jiang i in., 2021).

Pochodzenie jonów można również przedstawić jako źródła pierwotne głównie sól morską ( $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$  Cl), czy skorupa ziemiska ( $\text{Ca}^{2+}$ ). Jony wtórne jak:  $\text{SO}_4^{2-}$ , czy  $\text{NO}_3^-$  powstają w wyniku reakcji utleniania gazów pierwotnych ( $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_x$ ), a następnie neutralizacji. Dominującymi związkami wtórnymi są siarczany, azotany i jony amonowe (Chianese i in., 2022; Juda-Rezler i in., 2016; Satsangi i in., 2013).

### 2.3 Przegląd źródeł zanieczyszczeń pyłowych

Na podstawie określonych składników zanieczyszczeń powietrza możliwa jest identyfikacja ich źródeł emisji. Narzędziami często wykorzystywanymi w celu identyfikacji źródeł emisji zanieczyszczeń są modele receptorowe, do których zaliczany jest między innymi model dodatkowej faktoryzacji macierzy PMF. W Polsce do tej pory prowadzone były badania nad zanieczyszczeniami powietrza z szacowaniem źródeł emisji w kilku miejscach. Dostępne dane przedstawiają źródła emisji zanieczyszczeń powietrza między innymi dla Krakowa, Warszawy, Poznania czy Wrocławia.

W Krakowie badania nad identyfikacją źródeł zanieczyszczeń powietrza prowadzone są od wielu lat, a dostępne wyniki pozwalają na analizę zmian zachodzących w czasie. Dla pyłu  $\text{PM}_{2.5}$  na stacji tła miejskiego, najczęściej identyfikowanymi źródłami z rocznymi udziałami procentowymi są następujące: spalanie paliw kopalnych (43% - 2018/2019) w tym spalanie węgla (23% - 2014/2015), spalanie biomasy (15% - 2014/2015), nieorganiczne aerozole wtórne (24% -2018/2019), siarczany wtórne (17,1% - 2014/2015), azotan wtórny (19,3% - 2014/2015), gleba (5% - 2018/2019), przemysł/ruch samochodowy (28% - 2018/2019), przemysł/gleba (2,5% - 2014/2015), ruch samochodowy (8,3 - 2014/2015) (Almeida, Manousakas, Diapouli, Kertész, i in., 2020; Samek, Turek-Fijak, i in., 2020).

Z kolei dla Warszawy podczas badań prowadzonych w 2016 roku zidentyfikowano źródła zanieczyszczeń powietrza takie jak: spalanie w przydomowych kotłowniach (ang. *residential combustion*) (45,6%), emisja samochodowa - spalinowa (21,1%), emisja samochodowa - nie spalinowa (10,2%), pył mineralny/prace budowlane (12,2%), procesy wysoko temperaturowe (8,2%), przemysł stalowy (2,7%) (Juda-Rezler i in., 2020).

Praca badawcza dla Poznania, stacji tła miejskiego pyłu  $\text{PM}_{2.5}$ , z roku 2016/2017 ukazuje zidentyfikowane 4 źródła emisji: emisje z sektora komunalno-bytowego (46%), emisje z komunikacji (11%), napływ związany z procesami spalania (30%) oraz pył mineralny (13%)(Chlebowska-Styś, 2020).

We Wrocławiu dla pilotażowych badań próbek  $\text{PM}_{2.5}$  z roku 2009 zidentyfikowano źródła takie jak: motoryzacja, paleniska domowe, pył drogowy i procesy energetyczne (energetyka zawodowa) (Szałata i in., 2017). Natomiast informacje o udziałach procentowych źródeł w badanym okresie nie zostały przedstawione w przytoczonej publikacji.

Należy zauważyć, że w przedstawionych powyżej badaniach udziały źródeł w masie pyłu różnią się często w zależności od pory roku. Jednak w Polsce, w czasie sezonu jesienno-zimowego szczególnie zauważalny jest wzrost udziału spalania paliw wykorzystywanych w celu ogrzewania budynków.

W 2017 roku przeprowadzono badania zanieczyszczeń pyłowych powietrza (opublikowane w 2021) dla lokalizacji w pięciu państwach: Ateny i Saloniki (Grecja), Brno (Czechy), Lublana (Słowenia), Madryt (Hiszpania). Na stacjach tła miejskiego przytoczonych miast zidentyfikowano następujące źródła zanieczyszczeń powietrza: emisje spalinowe - ruch

samochodowy, emisje nie spalinowe, spalanie paliw stałych, pył glebowy. Spalanie biomasy zidentyfikowano we wskazanych miastach z wyjątkiem Madrytu, a źródła soli morskiej nie wskazano tylko w Brnie. Natomiast siarczany wtórne zidentyfikowano tylko w Atenach i Brnie, a aerozole wtórne w Salonikach i Lublanie. Przedstawione badania prezentują, iż spalanie biomasy dla Grecji jest na poziomie 38%-45%, dla Czech na poziomie 20% i Słowenii 16% (Saraga i in., 2021).

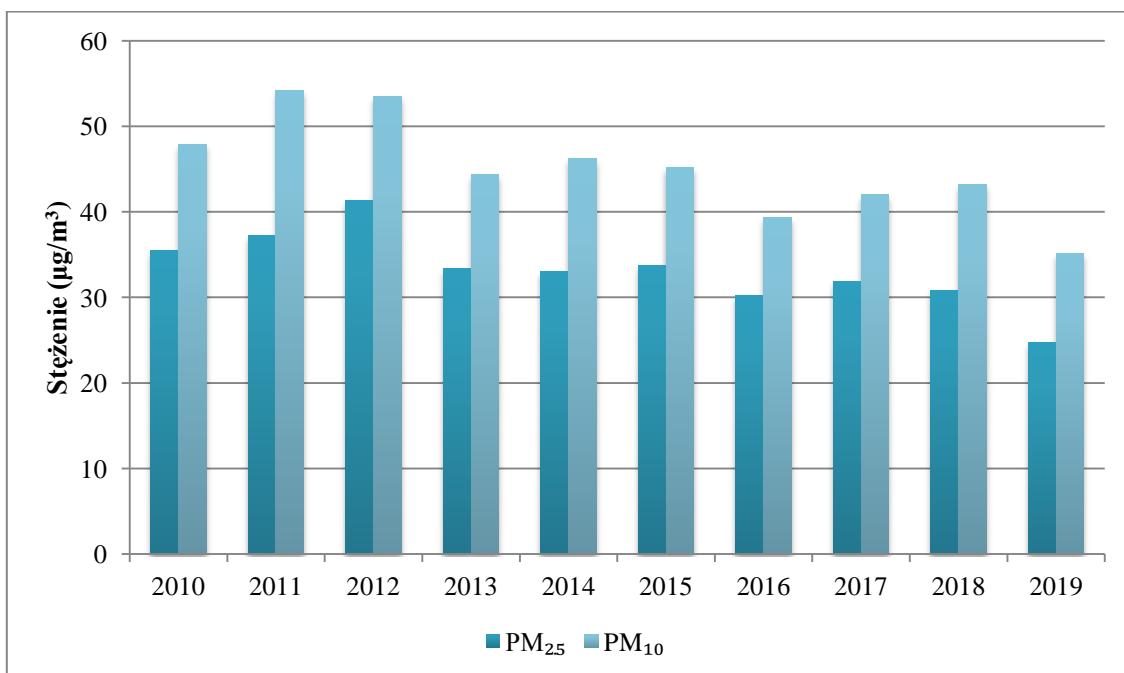
Inne badania dla Czech z roku 2019 na podstawie próbek PM<sub>2.5</sub> stacji tła miejskiego, pokazują źródła zanieczyszczeń powietrza takie jak: regionalny aerozol (29%), ogrzewanie mieszkań typu 1 (35%), ogrzewanie mieszkań typu 2 (5%), transport długoterminowy (10%), skorupa ziemiska (20%) oraz huty żelaza i stali (2%) (Seibert i in., 2020). Zimą dostrzegalny jest większy udział niż latem, dla źródeł związanych z ogrzewaniem mieszkań typu 1 i 2, co jest związane ze zwiększonym zapotrzebowaniem na ogrzewanie domów.

### 3 Przedmiot badania - Kraków i zanieczyszczenie powietrza

#### 3.1 Ogólna sytuacja w Krakowie na przestrzeni lat

Problem związany ze złą jakością powietrza w Krakowie istnieje co najmniej od początków nowożytności. Natomiast pod koniec lat 40. XX wieku, oprócz zanieczyszczeń pochodzących ze spalania węgla, pojawiły się również te pochodzące z przemysłu, co spowodowało, że poziom zanieczyszczeń osiągał rekordowe wartości. Największe średnie roczne stężenia odnotowane w latach 60. i 70. XX wieku dla pyłów zawieszonych między innymi w Śródmieściu to  $195 \mu\text{g}/\text{m}^3$  w 1972r (Bokwa, 2008, 2017). Naukowcy dostarczali dowody, iż zanieczyszczenia niekorzystnie wpływają na zdrowie i życie ludzi. Badania z lat 70. i 80. ubiegłego wieku wskazują istotną korelację pomiędzy stężeniem pyłów, a zgonami z powodu chorób układu oddechowego, układu krążenia, a także wzrostem napadów astmatycznych u dzieci przy wzroście zanieczyszczeń (Morawska-Horawska i in., 1984).

Automatyczne pomiary zanieczyszczeń powietrza w Krakowie są prowadzone od 1993 (Bokwa, 2017). Obecnie, dane z pomiarów archiwalnych i bieżących oraz prognozy zanieczyszczeń są dostępne na stronie Głównego Inspektoratu Ochrony Środowiska (GIOŚ) pod adresem <https://powietrze.gios.gov.pl/pjp/>. Dane pomiarowe ostatniej dekady dla pyłów frakcji  $\text{PM}_{2.5}$  i  $\text{PM}_{10}$  przedstawiono na rysunku 2.



Rysunek 2. Stężenia pyłu frakcji  $\text{PM}_{2.5}$  i  $\text{PM}_{10}$  na przełomie dekady (2010-2019) na stacji Bujaka (stacja tła miejskiego - Główny Inspektorat Ochrony Środowiska).

Tylko na przełomie ostatniej dekady stężenia pyłów frakcji  $\text{PM}_{2.5}$  i  $\text{PM}_{10}$  fluktuowały, lecz wykazywały tendencję spadkową. Średnie roczne stężenia obu frakcji spadły o 31% dla  $\text{PM}_{2.5}$  i o 36% dla  $\text{PM}_{10}$  w tym okresie.

Raporty o stanie środowiska województwa małopolskiego wskazują, iż źródłami zanieczyszczeń powietrza są głównie emisje pochodzące z zakładów przemysłowych, sektora bytowego i komunikacji. Dane wskazują, że na przestrzeni lat funkcjonowały zakłady uznane za szczególnie uciążliwe dla środowiska, a wśród nich między innymi: „Arcelor Mittal Poland” S.A oddział w Krakowie, PGE Kraków S.A. (dawniej Elektrociepłownia Kraków), Elektrownia Skawina S.A. PKE S.A. Na przestrzeni lat liczba zakładów ulegała fluktuacjom,

a ich wpływ na środowisko zmieniał się między innymi przez wprowadzanie coraz to nowocześniejszych filtrów spalin, technologii odsiarczania czy odazotowania (Główny Inspektorat Ochrony Środowiska, 2020; Wojewódzki Inspektorat Ochrony Środowiska, 2007).

Istnieje szereg badań i dowodów naukowych mówiących o szkodliwym wpływie zanieczyszczeń powietrza na zdrowie i życie krakowian. Badania przeprowadzone przez naukowców w krakowskich ośrodkach badawczych dowodzą, iż zanieczyszczone powietrze powoduje choroby układu oddechowego, czy alergie. Wyniki opublikowanych badań przeprowadzonych w Krakowie wykazują, że w wyniku narażenia na zanieczyszczone powietrze, dzieci oraz nastolatki cierpią na astmę oskrzelową i przewlekły nieżyt nosa, a objawy te nasilają się zimą. Jednak na przestrzeni lat, liczba tych chorych spada wraz z poprawą jakości powietrza (Czarnobilska i in., 2021; Mazur i in., 2022; Petryk, 2018). Co więcej, zła jakość powietrza przyczynia się do rozwoju chorób między innymi układu krążenia, w tym zawałów i zatorów. Ewa Konduracka i in. w swoich badaniach przedstawiają, iż wraz z wzrostem poziomu  $PM_{2.5}$  wzrasta dzienna liczba hospitalizacji z powodu zawałów mięśnia sercowego (Konduracka i in., 2019). Dodatkowo, lekarze w czasie wysokich poziomów zanieczyszczeń obserwują wzrost liczby konsultacji oraz hospitalizacji w krakowskich szpitalach. Są to przypadki związane z problemami kardiologicznymi jak arytmia, zawały serca, a także onkologicznymi jak nowotwory płuc, czy oskrzeli (Konduracka i in., 2019; Petryk, 2018). Co więcej krakowscy naukowcy, epidemiolodzy wskazują negatywne skutki dla życia prenatalnego. W wynikach badań epidemiologicznych ujawniono związek pomiędzy ekspozycją kobiety w ciąży na zanieczyszczone powietrze, a niską wagą urodzeniową, liczbą poronień, czy częstością wad wrodzonych u noworodków (Jędrzychowski i in., 2018; Jędrzychowski i in., 2010, 2017).

Wpisanie Krakowa na I Światową Listę Dziedzictwa Przyrodniczego i Kulturowego UNESCO zwróciło nie tylko lokalną, ale również międzynarodową uwagę na oddziaływanie zanieczyszczeń na bezcenne zabytki. Między innymi kwaśne deszcze spowodowane reakcjami związków siarki, azotu i węgla z wodą deszczową przynoszą katastrofalne skutki dla budynków, w tym dla architektury zabytkowej poprzez, na przykład, rozpuszczanie wapiennych elementów elewacyjnych (Kuchcik i in., 2018).

Na terenie miasta Krakowa, z uwagi na zły stan jakości powietrza oraz w celu ograniczenia negatywnego oddziaływania zanieczyszczeń na zdrowie ludzi i środowisko, 1 września 2019 r. weszła w życie „Uchwała Nr XVIII/243/16 Sejmiku Województwa Małopolskiego z dnia 15 stycznia 2016 r. w sprawie wprowadzenia na obszarze Gminy Miejskiej Kraków ograniczeń w zakresie eksploatacji instalacji, w których następuje spalanie paliw”. Oznacza to, iż w instalacjach spalania paliw, czyli między innymi w przydomowych kotłowniach, można używać jedynie paliw gazowych, oraz lekkiego oleju opałowego (Sejmik Województwa Małopolskiego, 2016).

Na terenie województwa małopolskiego wprowadzono, z pewnymi wyjątkami, w 2017r. uchwałę dotyczącą ograniczeń i zakazów w zakresie eksploatacji instalacji, w których następuje spalanie paliw, a także wyszczególniono wymagania jakie mają spełniać paliwa wykorzystywane w instalacjach (Sejmik Województwa Małopolskiego, 2017b, 2017a). Co więcej na terenie województwa obowiązuje uchwalony przez Sejmik Województwa Małopolskiego we wrześniu 2020 r. „Program ochrony powietrza dla województwa małopolskiego” (Sejmik Województwa Małopolskiego, 2020). Program ten prezentuje przyczyny przekroczeń norm jakości powietrza oraz przedstawia strategię działania, której celem jest poprawa jakości powietrza. Do podejmowanych działań można zaliczyć między innymi likwidację lub wymianę kotłów przeznaczonych do spalania paliw stałych, modernizację

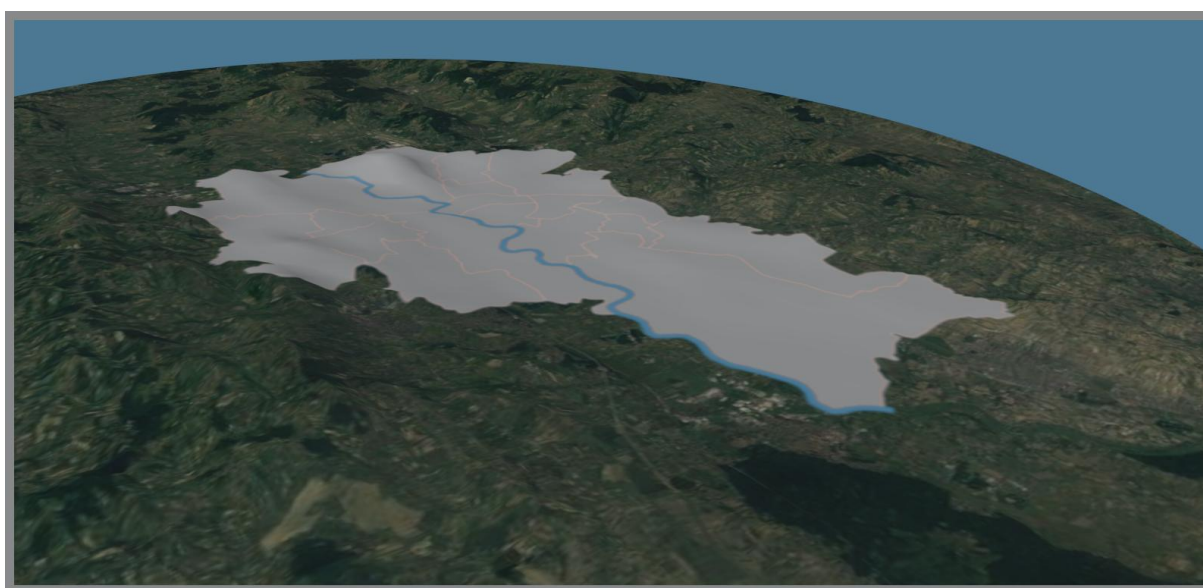
sieci ciepłowniczej i gazowych, termomodernizację budynków, czy wykorzystywanie odnawialnych źródeł energii (Główny Inspektorat Ochrony Środowiska, 2020).



## 3.2 Główne przyczyny zanieczyszczenia

### 3.2.1 Warunki topograficzne i meteorologiczne

Głównym czynnikiem wpływającym na niekorzystną sytuację związaną z jakością krakowskiego powietrza jest niefortunne usytuowanie miasta. Kraków położony jest w dolinie Wisły, otoczony od południa i północy obłymi formami terenu, natomiast od zachodu zróżnicowanymi topograficznie formami Pomostu Krakowskiego. Pomost Krakowski obejmuje najwyższe punkty miasta jak m.in. Zrąb Sowińca (355 m n.p.m.) z kopcami Niepodległości im. J. Piłsudskiego (383,6 m n.p.m.) oraz Tadeusza Kościuszki (326,5 m n.p.m.), zręby Tynieckie: m.in. Guminek (293,4 m n.p.m.), Zrąb Podgórski (254 m n.p.m.) z kopcem Krakusa (269,3 m n.p.m.), czy zręby Wawelu (238 m n.p.m.) i Skałki (Bajorek-Zydroń i in., 2016). Położenie Krakowa w dolinie Wisły z otoczeniem miasta przez wzniesienia Pomostu Krakowskiego ograniczają naturalną wentylację poziomą i pionową, szczególnie utrudniając wietrzenie przez dominujący wiatr zachodni (Bajorek-Zydroń i in., 2016; Bokwa, 2019; Ośródk, 2010).



Rysunek 3. Mapa pogładowa ukształtowania terenu miasta Kraków (materiały własne).

Na jakość powietrza mają wpływ czynniki zarówno zmieniające się cyklicznie (rocznie, sezonowo czy dobowo) jak i nie cyklicznie. Wyróżnić można tutaj warunki meteorologiczne, jak i emisje zanieczyszczeń. Warunki pogodowe mogą modyfikować wymuszenie wzrostu bądź spadku emisji zanieczyszczeń lub zmianę warunków wentylacji, które odpowiadają za usuwanie zanieczyszczeń poza miasto. Temperatura powietrza ma znaczący wpływ na wielkość emisji zanieczyszczeń. Spadek temperatury zimą, generuje wzrost emisji zanieczyszczeń pochodzących z systemów grzewczych oraz może wpływać na wzrost emisji pochodzącej z komunikacji, jak również pogorszyć warunki spalania w silnikach samochodowych. Powoduje to między innymi wzrost emisji pyłu zawieszonego, tlenków azotu i siarki, a także węglowodorów aromatycznych. Natomiast latem wysoka temperatura z bezchmurną pogodą i układem wyżowym wpływa na zwiększenie procesów fotochemicznych, przyczyniających się do produkcji ozonu i innych zanieczyszczeń związanych ze smogiem letnim (Bajorek-Zydroń i in., 2016; Godłowska, 2019).

Badania pola wiatru w Krakowie prowadzone od wielu lat, pokazały że średnia roczna prędkość wiatru w Krakowie wynosiła około 2 m/s i przez około 50% dni w roku nie przekraczała tej wartości co świadczy o słabych warunkach wentylacji poziomej (Bokwa,

2019). Kolejne badania na stacji pomiarowej w Ogrodzie Botanicznym w okresie 2001-2010 potwierdziły średnią prędkość wiatru na poziomie 1,8 m/s z kierunku zachodniego (Matuszko i in., 2015). W raporcie z analiz modelowych danych z roku 2013 zaprezentowano obszary wymiany powietrza, dla których średnia roczna prędkość wiatru na wysokości 10 m przekracza 3 m/s (Bajorek-Zydroń i in., 2016; Bokwa, 2019). Należy zaznaczyć, iż w przypadku większych prędkości wiatru warunki anemologiczne zapewniają wydajne usuwanie zanieczyszczeń poza miasto. Niniejszy raport prezentuje również, iż średnia roczna prędkość wiatru nie przekracza 1 m/s dla znacznej części miasta na wysokości 4 m n. p. m, istotnej dla rozprzestrzenienia się emisji z komunikacji. Natomiast zalecenia ekspertów są, aby ciągi komunikacyjne były zlokalizowane na obszarze gdzie uśredniona wartość prędkości rocznej na tej wysokości przekraczała 2,5 m/s. Wyniki analiz modelowych z danych sodarowych pokazują, że warunki wentylacyjne atmosfery w warstwie 0 – 150 m n. p. m. latem, szczególnie w sierpniu, są korzystniejsze niż zimą, zwłaszcza w listopadzie. Co więcej, latem zaobserwowano znaczną różnicę warunków wentylacyjnych pomiędzy dniem i nocą oraz małe zróżnicowanie przestrzenne. W nocy warunki wentylacyjne są bardzo złe, natomiast w dzień bardzo dobre. Z kolei w zimie nie występuje tak wyraźna różnica, a warunki wentylacyjne w nocy zimą są lepsze niż w lecie. Można to wyjaśnić faktem słabszego wychładzania powierzchni ziemi zimą niż w lecie, spowodowanego obecnością pokrywy śnieżnej. Co więcej w zimie zwiększona jest emisja ciepła antropogenicznego. Analiza zróżnicowania przestrzennego wskaźnika wentylacji pokazała, że w szczególności źle wentylowanym obszarem miasta w zimie, a zwłaszcza w nocy są tereny otaczające Wisłę (Bajorek-Zydroń i in., 2016). Co więcej, w mieście prowadzone są intensywne procesy urbanizacyjne prowadzące do zwiększenia gęstości i wysokości zabudowań, co wpływa na szorstkość podłoża i w konsekwencji ogranicza dyspersję poziomą zanieczyszczeń przez osłabienie prędkości wiatru w warstwie przy powierzchniowej (Bajorek-Zydroń i in., 2016; Godłowska, 2019).

Dlatego niefortunne uwarunkowanie topograficzne oraz procesy urbanizacyjne, wpływają niekorzystnie na warunki anemologiczne (czyli prędkość i kierunek wiatru) i częste występowania ponadnormatywnych stężeń zanieczyszczeń powietrza.

### 3.2.2 Źródła zanieczyszczeń powietrza w Krakowie

Jako jedno z głównych źródeł zanieczyszczeń powietrza wymienia się te pochodzące ze spalania paliw stałych. Związane jest to zarówno z niską, jak i wysoką emisją. Są one dominujące szczególnie w miesiącach zimowych, gdy spadek temperatury zewnętrznej generuje potrzebę ogrzewania budynków. Wyniki badań pyłu PM<sub>10</sub>, przeprowadzone przez zespół naukowców dla lat 2018 i 2019 w Krakowie pokazują, że dla analizy bilansu izotopowo-masowego około 50 % (46%-54%) frakcji węglowej w okresie zimowym pochodziło ze spalania węgla kamiennego. Natomiast analiza źródeł, przeprowadzona z wykorzystaniem modelowania PMF w tym badaniu wskazuje, iż zimą dominującym źródłem, oprócz spalania paliw stałych były nieorganiczne aerozole wtórne, dla których procentowy udział wahał się od 28 % - 60%, w zależności od stacji pomiarowej. Natomiast latem największy udział procentowy w masie PM<sub>10</sub> odnotowano dla transportu samochodowego na stacji Aleje Krasińskiego (48%) i emisji związanej z ruchem samochodowym oraz procesami przemysłowymi i budowlanymi na stacji Złoty Róg (48%) (Samek, Różański, i in., 2020). Z kolei, badania dla frakcji PM<sub>2.5</sub> przeprowadzone w latach 2018-2019 przedstawiają średni roczny udział źródła spalania paliw kopalnych w masie PM<sub>2.5</sub> na poziomie 9,2 µg/m<sup>3</sup> (36%), z najwyższą wartością stężenia dla tego źródła w grudniu – 28,45 µg/m<sup>3</sup> i udziałem podczas całego okresu poboru między 1,9 - 76%. Również zimą najwyższą wartość stężenia osiągnęło źródło nieorganiczne aerozole wtórne – 10,58 µg/m<sup>3</sup> (styczeń), a dla całego okresu poboru udział mieścił się w przedziale 8 - 40%. Natomiast ruch uliczny/przemysł przyjął najwyższą wartość stężenia w listopadzie na poziomie 18,34 µg/m<sup>3</sup>. Z kolei latem, udział źródła ruch uliczny/przemysł dominował w zanieczyszczeniach pyłowych ze średnimi stężeniami miesięcznymi od 5,8 do 6,7 µg/m<sup>3</sup>., natomiast podczas całego okresu miesięczne udziały wahały się od 5% do 49%. (Samek, Turek-Fijak, i in., 2020).

Wprowadzony zakaz spalania paliw stałych od września 2019 roku w Krakowie nie oznacza całkowitego wyeliminowania zanieczyszczeń pochodzących z tej emisji, gdyż mogą one docierać do miasta z sąsiednich gmin. Badania pod kierownictwem profesora Tomasza Danka przeprowadzone podczas lockdown-u w czasie pandemii COVID-19, gdy w samym centrum miasta w znacznym stopniu ograniczono ruch samochodowy, były doskonałą okazją do przyglądnięcia się migracji zanieczyszczeń z sąsiednich miejscowości. Opublikowane wyniki pokazują, że warunki meteorologiczne, jak między innymi zachodni kierunek wiatru i morfologia terenu Krakowa ze wzniesieniami ograniczającymi miasto od południa i północy mają kluczowe znaczenie. W badanym okresie, zanieczyszczenia powstające ze spalania paliw kopalnych, w szczególności wykorzystywanych do ogrzewania domów w czasie dni z niską temperaturą w gminach, gdzie dozwolone jest ich stosowanie, były transportowane z wiatrem do miasta (Danek i in., 2022; Zaręba i in., 2022).

Dane pokazują również, że co roku wzrasta zamówienie na moc cieplną. W roku 2021 było to 1 557,3 MW, a w 2022 roku 1 594,3 MW. Głównymi dostawcami są: PGE Energia Ciepła S.A. Oddział nr 1 w Krakowie, CEZ Skawina S.A., Krakowski Holding Komunalny S.A. (ZTPO) (Urząd Miasta Krakowa, 2023). Należy również zauważyć, iż w elektrociepłowniach PGE Energia Ciepła S.A. oraz CEZ Skawina S.A. w głównej mierze wykorzystywany jest węgiel kamienny.

Drugim znaczącym źródłem zanieczyszczeń pyłowych powietrza są te pochodzące z transportu samochodowego. Należy tu wyszczególnić dwa typy emisji takie jak spalinowe, czyli pochodzące z rury wydechowej pojazdów i nie spalinowe. Do nie spalinowych zalicza się przede wszystkim te związane ze zużyciem części pojazdów i nawierzchni, często zależnych również od prędkości jazdy, czy warunków pogodowych. Ścieranie klocków hamulcowych, opon, sprzęgła, korozje samochodów, czy ścieranie nawierzchni dróg to jedno

z często wymienianych emisji nie spalinowych. Należy również pamiętać, iż wpływ na wysokość wartości stężeń zanieczyszczeń pochodzących z transportu ma również płynność ruchu drogowego. Co więcej, poruszające się pojazdy powodują powtórne unoszenie pyłów z powierzchni ziemi (tzw. resuspencja pyłów) (Godłowska, 2019).

Dane z Wydziału Ewidencji Pojazdów i Kierowców Urzędu Miasta Krakowa dla roku 2021 wskazują, że średnio dziennie po Alejach Trzech Wieszczów poruszało się ok. 62 tysiące pojazdów. Z kolei dane szacunkowe dla okresu wprowadzenia stanu epidemii COVID-19 (marzec, kwiecień 2020) mówią, iż ruch w Krakowie w dni robocze spadł o ok. 30 - 40 % w porównaniu do lutego 2020 (Wydział Miejskiego Inżyniera Ruchu, 2020). Co więcej, liczba zarejestrowanych pojazdów w Krakowie rośnie co roku. Dane pokazują, iż w roku 2020 liczba ta wynosiła 665 881, natomiast w 2021 roku - 688 041, a w 2022 roku 702 988 (Urząd Miasta Krakowa, 2022). Dane (Wydziału Ewidencji Pojazdów i Kierowców Urzędu Miasta Krakowie) dotyczące norm EURO pojazdów zarejestrowanych w Krakowie na dzień 01.2022 roku mówią, iż 220 019 pojazdów benzynowych spełnia normę EURO 0-1-2-3, natomiast 216 912 - EURO 4-5-6. Z kolei 61 844 pojazdów diesel spełnia normę EURO 0-1-2-3, a 148 337 pojazdów diesel normę EURO 4-5-6.

Dodatkowo, zanieczyszczenia napływać mogą z odległych źródeł jak na przykład z Górnośląskiego Okręgu Przemysłowego (Bajorek-Zydroń i in., 2016).

### 3.2.3 Ocena jakości powietrza w Krakowie na podstawie badań przeprowadzonych dotychczas

Badania jakości powietrza w Krakowie prowadzone są na przestrzeni lat zarówno w aspekcie oceny składu zanieczyszczeń, jak i identyfikacji źródeł najbardziej wpływających na stan jakości powietrza. Wyniki badań, które ukazały się w czasopiśmie naukowych, do tej pory, w dużym stopniu przedstawiają stan jakości powietrza w Krakowie przed wprowadzeniem zakazu spalania paliw stałych na terenie miasta.

Jedne z ostatnich badań przeprowadzonych przed zakazem spalania paliw stałych pochodzą z przełomu 2018 i 2019 roku. Wyniki przedstawiają stężenie  $PM_1$  w przedziale 17 – 43  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , natomiast  $PM_{10}$  rzędu 38 – 107  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ . W badaniach tych zaobserwowano wysoki udział węgla organicznego (OC) w węglu całkowitym (TC) rzędu 75 do 88 %. Sezonowa zmienność udziałów masowych węgla na podstawie bilansu masowo – izotopowego, wskazała większy udział spalania węgla w sezonie grzewczym zarówno dla frakcji  $PM_1$  (41 %) i  $PM_{10}$  (44 %), natomiast w sezonie nie grzewczym odpowiednio 14% i 28%. (Skiba i in., 2024). Wyniki dla frakcji  $PM_{10}$  są podobne dla badań przeprowadzonych również w tym czasie w Krakowie na innej stacji pomiarowej, lecz tego samego typu (Samek i in., 2021). Wskazały one, że dominującym źródłem węgla w okresie grzewczym jest spalanie węgla na poziomie 42% ( $10 \pm 6,2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ), natomiast udział emisji drogowych w węglu całkowitym w tym czasie wyniósł 19% ( $4,7 \pm 3,6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ), a dla badań przedstawionych przez A. Skiba i in. (Skiba i in., 2024) - 15%. Natomiast w sezonie letnim dla obu badań najwyższy był udział emisji biogenicznych w całkowitym węglu i wynosił 47% ( $3,9 \pm 0,8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) dla (Samek i in., 2021), 54% dla (Skiba i in., 2024) i udział emisji drogowych w całkowitym węglu wynosił 48 % ( $4,7 \pm 0,9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) (Samek i in., 2021), 32% (Skiba i in., 2024). Rozprawa doktorska pani dr Alicji Skiby przedstawia zidentyfikowane, metodą PMF, źródła dla okresu 2018/2019 jako spalanie węgla i biomasy, nieorganiczne aerozole wtórne (SIA), materia glebowa, przemysł i emisje drogowe. Największy udział zaobserwowano zimą dla spalania węgla i biomasy zarówno dla frakcji  $PM_1$  i  $PM_{10}$ , odpowiednio 41% i 33%, natomiast latem największy udział przypadł SIA na poziomie 34% dla  $PM_1$  i emisji drogowej 39% dla  $PM_{10}$  (Skiba, 2022).

Obserwacje jakości powietrza w Krakowie ubiegłej dekady przedstawiają notoryczne przekroczenia dopuszczalnych norm stężenia pyłów zimą. Badania z okresu 2009/2010 wskazują na mocne przekroczenia dziennych dopuszczalnych wartości stężeń pyłu  $PM_{10}$ . Wśród zidentyfikowanych źródeł zanieczyszczeń największy udział w zimie miało spalanie z udziałem 61% (Samek i in., 2013) Wyniki dla badań kolejnych lat 2011 i 2012 wskazują na coraz niższe stężenia pyłu  $PM_{10}$  zimą, kolejno wynoszące 93  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  i 40  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ . Dla tego okresu największy udział w zanieczyszczeniach miało źródło zidentyfikowane jako: procesy: spalania, przemysł i emisje drogowe, gdzie udział wahał się między 60, a 90% (Samek, Stegowski, & Furman, 2016). Dla danych z 2014/2015 stacji miejskiej przedstawiających wyniki badań frakcji  $PM_{2,5}$  stężenie zimą było wyższe - na poziomie 57  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , w porównaniu do lata, gdzie stężenie wyniosło 12,7  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ . Jest to spodziewane zjawisko, na które ma wpływ spalanie węgla i biomasy w okresie grzewczym, podczas którego udział tego źródła zanieczyszczeń był na poziomie 27% oraz dodatkowe spalinowe emisje drogowe (16% - spalanie z silników diesla i 18% - spalanie z silników benzynowych). Natomiast podczas lata największy udział w zanieczyszczeniach miały spalinowe emisje drogowe na poziomie 25% (spalanie z silników diesla) i 35% (spalanie z silników benzynowych) (Samek, Stegowski, Furman, i in., 2016). W ujęciu rocznym stężenie  $PM_{2,5}$  wyniosło 31  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  na przełomie 2014/2015 w Krakowie. Najwyższy udział w zimie miało zidentyfikowane źródło jako spalanie, ze stężeniem na poziomie 27  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  w styczniu z całkowitym udziałem rocznym na poziomie 23 %. W styczniu również wysoki był udział stężeń azotany wtórne – 11,4  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  i siarczany wtórne – 10,5  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ . Natomiast w sierpniu zaobserwowano również wysoki udział

siarczanów wtórnych na poziomie  $2,7 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (27%) i azotanów wtórnych na poziomie  $1,4 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (14%), co może wskazywać na pochodzenie ich ze spalin silnikowych. Udział roczny siarczanów wtórnych wyniósł 17,1 %, a azotanów wtórnych – 19,3%. Ruch drogowy był na poziomie  $1,6 - 4 \mu\text{g}/\text{m}^3$  podczas całego okresu z udziałem 8,3%, oraz największymi wzrostem udziału w lipcu, sierpniu i listopadzie. Tak też spalanie, azotany wtórne, siarczany wtórne i spalanie biomasy wykazywały największe sezonowe udziały zimą. Natomiast źródło przemysł/gleba, jak i ruch samochodowy nie wykazywał szczególnej zmienności sezonowej (Samek i in., 2017). Z kolei dla lat 2018/2019 dostrzegalny jest spadek stężenia  $\text{PM}_{2.5}$  zimą do poziomu  $35 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , natomiast latem stężenie  $\text{PM}_{2.5}$  wyniosło  $15 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . Również roczna wartość stężenia spadła, w porównaniu do wcześniejszych lat, wynosząc  $24 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . Miesiące zimowe charakteryzowały się największym udziałem: spalanie paliw kopalnych – od  $21 \mu\text{g}/\text{m}^3$  do  $28,45 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , nieorganiczne aerozole wtórne ( $3,6 \mu\text{g}/\text{m}^3 - 10,57 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ). Ruch samochodowy/przemysł wykazywał zmienność miesięczną z najwyższymi wartościami udziału w listopadzie ( $18,37 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) i październiku ( $10,3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) i podobnym udziałem od czerwca do września (na poziomie  $5,1 \mu\text{g}/\text{m}^3 - 6,7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ). Udział gleby był stabilny podczas całego rocznego poboru z miesięcznymi stężeniami od 0,6 do  $1,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (Samek, Turek-Fijak, i in., 2020).

## 4 Fluorescencja rentgenowska

### 4.1 Promieniowanie X

Promieniowanie rentgenowskie X to promieniowanie elektromagnetyczne o długości fali między 0,005 a 10 nm, czyli w zakresie długość fali między promieniowaniem ultrafioletowym, a promieniowaniem gamma. Promieniowanie X jest niewidzialne, z propagacją w linii prostej z prędkością światła, bez wpływu na pole elektryczne i magnetyczne. Promieniowanie to może ulegać odbiciu, czy załamaniu. Posiada właściwości jonizujące materię, jak i zdolność do wywoływania reakcji biologicznych (jak np.: uszkodzenie lub zabijanie żywych komórek i powodowanie mutacji genetycznych) (Van Grieken i in., 2002).

Źródłem promieniowania X mogą być izotopy, synchrotrony, czy lampy rentgenowskie. To właśnie lampa rentgenowska jest najpopularniejszym źródłem promieniowania X. Lampa rentgenowska w porównaniu do innych źródeł promieniowania X cechuje się stosunkowo łatwą dostępnością. W lampie rentgenowskiej energia promieniowania X quasi-monochromatycznego zależy od materiału (pierwiastka) z jakiego zbudowana jest anoda. (Dziunikowski i in., 1995).

Lampę rentgenowską stanowi szklana bańka w której panuje próżnia. W jej wnętrzu znajduje się katoda i anoda. Rozżarzona katoda jest źródłem elektronów, które przyspieszone w polu elektrycznym pomiędzy katodą i anodą, bombardują anodę. Następnie elektrony wytracają energię w polu kulombowskim jąder atomu. Energia tracona przez elektron zwana jest jako bremsstrahlung z ciągłym rozkładem energii. Z kolei charakterystyczne promieniowanie rentgenowskie emitowane jest jako nadmiar energii przez atomy materiału anody (Dziunikowski i in., 1995).

### 4.2 Oddziaływanie promieniowania X z materia

#### 4.2.1 Absorpcja fotoelektryczna

Absorpcja fotoelektryczna to zjawisko polegające na przekazaniu przez foton energii  $h\nu$  elektronowi związanemu na wewnętrznej powłoce elektronowej atomu. W wyniku czego foton znika, a elektron zostaje wybity z atomu. Energię kinetyczną  $E_k$  wybitego elektronu (fotoelektronu) można przedstawić następująco

$$E_k = h\nu - E_w \quad (1)$$

gdzie  $E_w$  to energia wiązania elektronu w atomie.

Aby powyższe zjawisko zaistniało energia wiązania  $E_w$  musi być mniejsza niż energia fotonu  $h\nu$ . Przekrój czynny na absorpcję fotoelektryczną  $\tau_a$  na jeden atom jest dany wzorem:

$$\tau_a = \tau_0 \frac{Z^5}{(h\nu)^3} \quad (2)$$

gdzie  $\tau_0$  to stały współczynnik proporcjonalności, natomiast  $Z$  to liczba atomowa.

#### 4.2.2 Rozpraszanie niekoherentne – zjawisko Comptona

Zjawisko Comptona jest zderzeniem fotonu ze słabo związanym elektronem walencyjnym, który może przejąć część energii i pędu fotonu. Elektron zyskuje w ten sposób energię kinetyczną (energię odrzutu), natomiast foton traci energię zmieniając kierunek dalszego lotu.

Kąt rozproszenia fotonu może wynosić od  $0^\circ$  do  $180^\circ$ . Energię fotonu  $h\nu$  rozproszonego pod kątem  $\varphi$  przedstawia następująca zależność:

$$h\nu = \frac{h\nu_0}{1 + \frac{h\nu_0}{m_0c^2}(1 - \cos\varphi)} \quad (3)$$

gdzie  $h\nu_0$  to energia pierwotna fotonu,  $m_0$  to masa spoczynkowa elektronu,  $c$  to prędkość światła.

#### 4.2.3 Rozpraszanie koherentne

Rozpraszanie koherentne jest zjawiskiem w którym, następuje rozproszenie fotonu, a nie wybite elektronu związanego silnie z jądrem atomu w efekcie czego atom nie zostaje wzbudzony. Wyszczególnić tu należy rozpraszanie Thomsona, czyli rozproszenie elastyczne na jądrach atomowych, czy na elektronach silnie związanych w atomach zwane rozpraszaniem Rayleigha.

#### 4.3 Fluorescencja rentgenowska i zjawisko Augera

Jednym ze zjawisk powrotu atomu do stanu równowagi jest fluorescencja rentgenowska. Wzbudzony atom znajduje się w stanie nietrwałym i dąży do osiągnięcia stanu równowagi (stanu podstawowego). Powrót do stanu podstawowego atomu, następuje przez przeskok elektronu z wyższego poziomu energetycznego (np. z poziomu L) na zwolnione miejsce po elektronie wyemitowanym (np. na poziomie K), co prowadzi do kolejnych przeskoków z wyższych poziomów i powstawanie wolnych miejsc na tych poziomach. Proces ten trwa dopóki atom jako całość nie osiągnie minimum energii potencjalnej dozwolonej przez zakaz Pauliego. Przeskokowi elektronu z poziomu wyższego na niższy może towarzyszyć emisja fotonu charakterystycznego promieniowania X – fluorescencja, o energii przedstawionej wzorem poniżej:

$$(h\nu)_{j,i} = E_j - E_i \quad (4)$$

gdzie  $E_j$  i  $E_i$  to energie wiązania elektronów na poziomach energetycznych  $j, i$ .

Energia promieniowania fluorescencyjnego jest wielkością charakterystyczną dla danego pierwiastka. Zależność energii promieniowania dla danej linii widmowej od liczby atomowej badanego pierwiastka doświadczalnie stwierdził to H. G. Moseley w 1913 r, a zależność przedstawia się następująco:

$$(h\nu)_{j,i} = a(Z - b)^2 \quad (5)$$

gdzie  $Z$  to liczba atomowa,  $a$  to współczynnik proporcjonalności, a  $i$  i  $b$  to stałe.



Zjawiskiem konkurencyjnym do fluorescencji rentgenowskiej jest zjawisko Augera. Wzbudzony atom może wrócić do stanu podstawowego przez wyemitowanie elektronów zwanych elektronami Augera. Prawdopodobieństwo zjawiska Augera jest największe dla niskich liczb atomowych  $Z$ , czyli dla pierwiastków lekkich. Warunkiem zajścia jest, to aby energia wyzwolana w atomie między linami np.: L i K, była większa od energii wiązania elektronu na poziomie L. co można przedstawić zależnością (Dziunikowski, 1989):

$$E_K - E_L \geq E_L \quad (6)$$

gdzie  $E_K$  i  $E_L$  to energie wiązania na poziomach K i L dla danego atomu.

#### 4.4 Metoda fluorescencji rentgenowskiej

##### 4.4.1 Analiza fluorescencji rentgenowskiej (ang. *X-Ray Fluorescence*)

Fluorescencja rentgenowska to metoda analityczna zarówno jakościowa, jak i ilościowa oznaczania pierwiastków w próbce. Jest metodą opartą o prawo Moseleya, które wiąże „charakterystyczne” promieniowanie fluorescencyjne z liczbą atomową emitującego pierwiastka. Metoda ta wyróżnia się nieniszczącym charakterem badania, precyzją oraz brakiem potrzeby skomplikowanego przygotowania próbek. Emisja promieniowania rentgenowskiego daje możliwość szybkiej analizy, gdyż jeden pomiar daje informację równocześnie o wielu pierwiastkach wchodzących w skład próbki (Dziunikowski i in., 1995; Wobrauschek i in., 2010).

##### 4.4.2 Efekt matrycy i ziarnistości jako potencjalne źródła błędów podczas analiz

###### a) Efekt matrycy

Zjawisko to związane jest z wpływem składu chemicznego podłoża próbki, na zmianę natężenia promieniowania fluorescencyjnego identyfikowanego pierwiastka. Możliwy jest wtedy efekt absorpcyjny, gdy zmienia się wartość średnia współczynnika absorpcji promieniowania pierwotnego oraz charakterystycznego danego pierwiastka. Związane jest to ze zróżnicowanym składem chemicznym matrycy. Inny jest natomiast efekt wzmocnienia, również należący do efektów matrycy. Występuje wówczas, dodatkowe wzbudzenie atomów pierwiastka przez promieniowanie fluorescencyjne, pochodzące ze wzbudzonych atomów pierwiastków matrycy (Dziunikowski, 1989).

###### b) Efekt ziarnistości

Zjawisko to związane jest z niejednorodnością próbki oraz różną wielkością ziaren, ze względu na penetrację głębokościową promieni rentgenowskich. Dlatego, natężenie promieniowania wtórnego próbki niejednorodnej zależy od rozmiarów ziaren. W celu wyeliminowania efektu wielkości ziaren należy dany materiał analizowany rozpuścić lub stopić (Dziunikowski, 1989).

##### 4.4.3 Spektrometria promieniowania X

Spektrometria promieniowania X to metoda analizy widm fluorescencji rentgenowskiej. Technika ta wymaga odpowiedniego sprzętu laboratoryjnego, składającego się między innymi ze źródła promieniowania X, detektora, układu chłodzenia, czy niezbędnej elektroniki.

Wyróżniamy dwa typy spektrometrii: z dyspersją energii (ED-XRF, ang. *Energy Dispersive X-Ray Fluorescence*) oraz z dyspersją długości fal (WD-XRF, ang. *Wavelength Dispersive X-Ray Fluorescence*). Zarówno ED-XRF i WD-XRF wykorzystują źródło promieniowania

rentgenowskiego do wzbudzenia próbki, lecz różnią się sposobem detekcji widma promieniowania rentgenowskiego emitowanego przez próbkę.

Dla ED-XRF promieniowanie wtórne zbierane jest przez detektor, gdzie amplituda impulsu elektrycznego na wyjściu jest proporcjonalna do energii danego fotonu. Kolejno, wzmacniane są impulsy i przetwarzane przez analizator wielokanałowy, a dzięki kalibracji energetycznej każdy kanał odpowiada określonej energii otrzymanego promieniowania.

Natomiast WD-XRF polega na dyfrakcji fotonów promieniowania wtórnego pochodzących z badanej próbki na kryształach. Promieniowanie o danym kącie ugięcia określonej długości fali jest rejestrowane, co w konsekwencji daje pomiar natężenia promieniowania o określonej długości fali (Dziunikowski, 1989; Van Grieken i in., 2002).

## 5 Baza aparaturowa i metodyka pomiarów

### 5.1 Pobór próbek zanieczyszczeń pyłowych powietrza PM<sub>2,5</sub> i PM<sub>10</sub>

#### 5.1.1 Miejsce i czas

Próbki zanieczyszczeń pyłowych powietrza PM<sub>2,5</sub> i PM<sub>10</sub> były pobierane od 2 marca 2020 do 28 lutego 2021 roku. Pobór zanieczyszczeń pyłowych odbywał się co trzy dni i trwał 24 godziny (rozpoczęcie i zakończenie pomiaru o 8.00).



Rysunek 4. Miejsce poboru próbek (materiały własne).

Poboru dokonano na stacji tła miejskiego monitoringu powietrza zlokalizowanej na dachu budynku D-10 Wydziału Fizyki i Informatyki Stosowanej Akademii Górniczo – Hutniczej w Krakowie (N 50° 4' 2,054", E 19° 54' 47,293").

Stacja sąsiaduje z budynkami uczelni, osiedlami mieszkalnymi, a w odległości około 800 metrów znajduje się trzy pasmowa jezdnia w przeciwnych kierunkach rozdzielona pasem zieleni. Co więcej stacja ta oddalona jest około 2 kilometry od centrum miasta, jak i od rzeki Wisły w linii prostej również około 2 kilometry.

#### 5.1.2 Warunki meteorologiczne podczas poboru

Wyniki badań obejmują okres jednego roku (marzec 2020 – luty 2021, 12 miesięcy). Analiza uzyskanych wyników opiera się więc o sezon grzewczy oraz nie grzewczy, z wyróżnieniem czterech pór roku – wiosna (marzec, kwiecień, maj), lato (czerwiec, lipiec, sierpień), jesień (wrzesień, październik, listopad) i zima (grudzień, styczeń, luty).

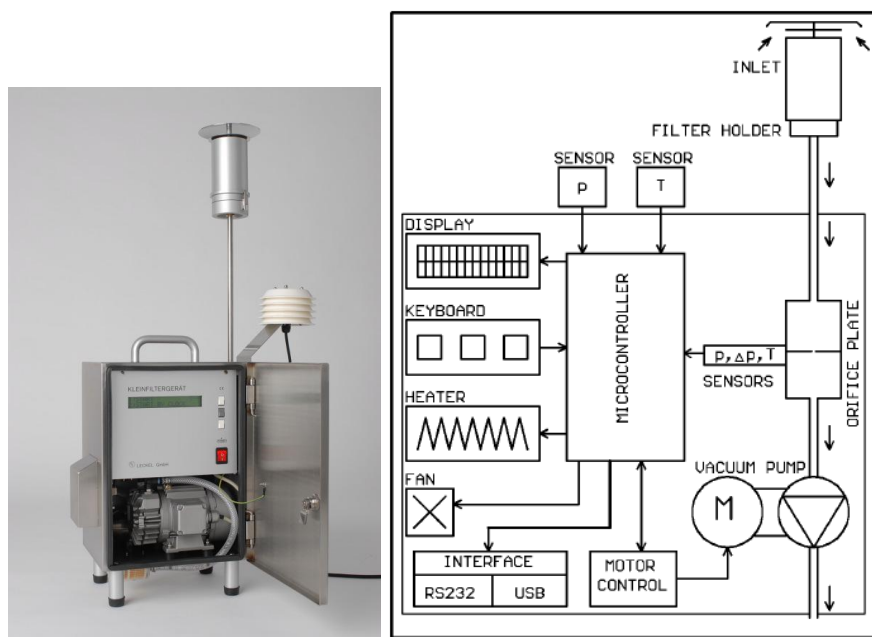
Podczas dni wiosennych, średnia temperatura powietrza wynosiła 11 °C, z minimalną wartością 4 °C i maksymalną 20 °C. Średnie ciśnienie atmosferyczne wynosiło 988 hPa. Latem średnia temperatura wynosiła 19 °C (min – 14 °C; max – 25 °C), natomiast ciśnienie 988 hPa. Jesienią 11 °C (min – 1 °C; max – 21 °C) ze średnim ciśnieniem 992 hPa. Zimą natomiast średnia temperatura była najniższa wynosząca 1 °C (min – -9 °C; max – 9 °C) oraz średnie ciśnieniem atmosferycznym wynoszące 984 hPa. Średnia prędkość wiatru latem wynosiła 1,44 m/s (min – 1 m/s; max – 1,9 m/s), natomiast zimą 1,77 m/s (min – 0,7 m/s; max – 3,71 m/s).

Przedstawione wartości warunków meteorologicznych (temperatura, ciśnienie atmosferyczne, prędkość wiatru) panujące podczas dni poboru próbek, ukazują zmienność podczas poszczególnych pór roku. Informacje te pomogą w poprawnej analizie stężeń. Dane zostały pobrane ze strony internetowej <http://meteo.ftj.agh.edu.pl/> (dostęp 30.06.2022r.), która przedstawia pomiary dla stacji na której zostały pobrane próbki zanieczyszczeń powietrza.

## 5.2 Pobór próbek wraz z analizą grawimetryczną

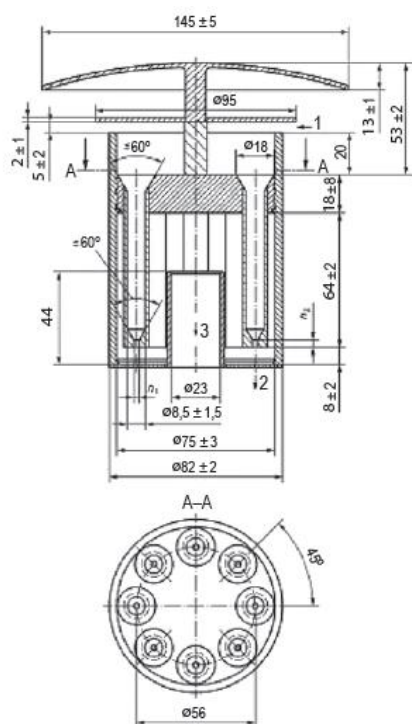
Próbki zanieczyszczeń pyłowych powietrza były pobrane jednocześnie, dla dwóch frakcji:  $PM_{2.5}$  i  $PM_{10}$ . Zanieczyszczenia pyłowe powietrza były pobierane na filtry teflonowe PTFE (GE's Whatman, PTFE 46,2 mm, 2,0  $\mu m$ ).

Do poboru próbek zostały wykorzystane jednocześnie, dwa identyczne urządzenia - referencyjne (zgodne z normą PN-EN 12341:2014-07) poborniki pyłowe niskoprzepływowe LVS6-RV firmy Sven Leckel z przepływem powietrza o strumieniu objętości 2,3  $m^3/h$ . Zastosowane poborniki manualne posiadały miejsce na jeden indywidualny, filtr co generowało potrzebę wymiany filtra po każdorazowym 24-godzinnym poborze zanieczyszczeń pyłowych. Pobornik pyłowy cechuje się małym rozmiarem, lecz wytrzymałą i lekką konstrukcją ze stali nierdzewnej. Schemat budowy pobornika przedstawiono na rysunku 5. Pobornik składa się z głowicy separującej daną frakcję pyłu wraz z uchwytem na filtr. Wyposażony jest w mikrokontroler przechowujący dane, pompę, silnik, sensory ciśnienia oraz temperatury, podgrzewacz (podgrzewanie zimną) i wentylator. Posiada również panel z wyświetlaczem, klawiaturą z trzema przyciskami i włącznikiem; urządzenie kontrolujące natężenie przepływu powietrza (przepływomierz) z sensorami temperatury i ciśnienia oraz interfejs z miejscami złączy na transmisje danych np.: USB.



Rysunek 5. Zdjęcie pobornika użytego w niniejszych badaniach (źródło zdjęcia: <https://www.leckel.de/devices/lvs3b/> (dostęp:28.12.2023)). Schemat budowy pobornika LVS6-RV firmy Sven Leckel (Sven Leckel, 2014).

W celu zebrania jednocześnie dwóch frakcji użyto głowic separacyjnych  $PM_{2.5}$  i  $PM_{10}$ . Schemat budowy głowicy aspiracyjnej próbnika przedstawiono na rysunku 6, zaczerpniętym z normy PN-EN 12341:2014-07. Zasada działania głowicy opiera się na zasysaniu powietrza przez otwór pomiędzy obudową, a okrągłą pokrywą znajdującą się u samej góry. Zastosowanie pokrywy ma na celu ochronę otworu wlotowego przed deszczem i śniegiem. Wewnątrz głowicy wlotowej przepływające powietrze ulega przyśpieszeniu w 8 dyszach impaktorowych, a następnie powietrze kierowane jest na płytę osadczą. Przez rurę wylotową powietrze wyprowadzane jest do oprawy filtra (PN-EN 12341:2014-07, 2014). Rura ta jest wykonana tak, by zminimalizować straty depozycji pyłu przez procesy kinetyczne i straty spowodowane procesami cieplnymi, chemicznymi, czy elektrostatycznymi (Juda-Rezler i in., 2016). Natomiast oprawa filtra dostosowana jest do mocowania w niej okrągłych filtrów o średnicy od 47 mm do 50 mm (PN-EN 12341:2014-07, 2014).



Rysunek 6. Schemat budowy głowicy pobornika dla pyłu  $PM_{2,5}$  i  $PM_{10}$ . Schemat zaczerpnięty z normy EN 12341:2014.

Próbki pobrano zgodnie z obowiązującą normą PN-EN 12341:2014-07. Filtry przed i po ekspozycji na zanieczyszczenia pyłowe były ważone pięciokrotnie na wadze HM-202 firmy A&D o dokładności 0,01 mg. Przed ważeniem były przechowywane 48 godzin w temperaturze  $20 \pm 1$  °C oraz względnej wilgotności  $50 \pm 5\%$ . Do analiz próbki były przechowywane w indywidualnych, opisanych szalkach Petriego w warunkach chłodni. Na podstawie różnicy mas filtrów (przed i po pobraniu) oraz objętości przepływu powietrza obliczono stężenia pyłu w próbkach dla  $PM_{2,5}$  i  $PM_{10}$ .

$$PM = \frac{m_2 - m_1}{V} \quad (7)$$

gdzie:  $PM$  – stężenie pyłu dla danej frakcji ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ );  $m_2$  – średnia masa próbki po poborze zanieczyszczeń ( $\mu\text{g}$ );  $m_1$  - średnia masa filtra przed poborem zanieczyszczeń pyłowych ( $\mu\text{g}$ );  $V$  – objętość powietrza przepływającego przez filtr ( $\text{m}^3$ ).

Niepewność  $u(PM)$  dla stężenia pyłu  $PM$  danej frakcji obliczono następująco:

$$u(PM) = \frac{\sqrt{((u(m_2))^2 + (u(m_1))^2)}}{V} \quad (8)$$

gdzie  $u(m_2)$  - niepewność jako odchylenie standardowe dla średniej masy próbki po poborze zanieczyszczeń;  $u(m_1)$ - niepewność jako odchylenie standardowe dla średniej masy filtra przed poborem zanieczyszczeń.

Kilka próbek wykluczono z analizy z powodu problemów technicznych z pobornikiem, aby uniknąć błędnych wyników analiz. Całkowita liczba zebranych próbek i poddanych analizom to 91 dla frakcji  $PM_{2,5}$  i 91 dla  $PM_{10}$ .

### 5.3 Spektrometr fluorescencji rentgenowskiej z dyspersją energii (EDXRF ang. Energy Dispersive X-Ray Fluorescence)

Spektrometr fluorescencji rentgenowskiej z dyspersją energii (EDXRF ang. *Energy Dispersive X-Ray Fluorescence*) został zaprojektowany i skonstruowany przez pracowników Katedry Fizyki Medycznej i Biofizyki Wydziału Fizyki i Informatyki Stosowanej Akademii Górniczo –Hutniczej w Krakowie.

Spektrometr składa się ze źródła promieniowania - czterookienkowej lampy rentgenowskiej o mocy 3 kW z molibdenową anodą chłodzoną wodą. Lampa rentgenowska typu fine – focus o ognisku 0,4 mm x 0,8 mm, kącie wyjścia 6° i 300 μm okienku berylowym pracuje przy maksymalnym napięciu 55 kV oraz maksymalnym natężeniu prądu 30 mA. Detektor typu SDD (ang. *silicon drift detektor*), produkcji Ketek AXAS-D, z powierzchnią aktywną 70 mm<sup>2</sup> skolimowaną kolimatorem wielowarstwowym do 50 mm<sup>2</sup>, zdolność rozdzielcza (FWHM, ang. *full width at half maximum*) wynosi 124 eV przy 5,9 kV oraz okienkiem berylowym o grubości 12,5 μm, przy niewielkiej odległości od próbki (10 mm) zapewnia szeroki kąt bryłowy detekcji. W spektrometrze zastosowano geometrię z próbką oświetlaną od góry co znacząco wpływa na ochronę okienka detektora. Geometrię pomiaru określają trzy osie prostopadłe do siebie: źródło promieniowania X – target wtórny; target wtórny – próbka; próbka – detektor. Trzyosiowa geometria z targetem wtórnym pozwala poprawić stosunek sygnału do szumu. Zastosowanie bardzo krótkiej drogi wiązki promieniowania pozwala ograniczyć straty oraz absorpcje w powietrzu promieniowania X: 90 mm dla źródła promieniowania X– target wtórny; 20 mm dla target wtórny – próbka, 12,5 mm próbka – detektor. Zastosowano berylowe i aluminiowe wyściółki dla uzyskania widm z niskim poziomem tła. Wszystkie pomiary próbek wykonywane są w warunkach ciśnienia atmosferycznego w powietrzu.

Układ wyposażony jest w ośmiopozycyjny, automatyczny talerz zmieniający próbki z dedykowanymi uchwytami gwarantującymi zachowanie stałej geometrii pomiaru. Talerz zmieniający napędzany jest silnikiem krokowym sterowanym przez moduł Arduino Uno. Zmieniający próbek zintegrowany jest z uchwytem służącym zmianie targetów wtórnych, dzięki czemu możliwe jest dostosowywanie promieniowania wzbudzającego w zależności od potrzeb pomiarowych. Proces automatycznej akwizycji widm promieniowania X wraz ze zmianą próbek kontrolowany jest przez program napisany w środowisku LabView.

Podczas pomiarów wykonanych dla realizacji rozprawy doktorskiej lampa rentgenowska pracowała przy napięciu 55 kV i natężeniu prądu 30 mA dla obu wybranych targetów wtórnych: niklowego i molibdenowego. Charakterystyczne promieniowanie linii  $K_{\alpha}$  emitowane przez oba targety wtórne zostały wykorzystane do analizy promieniowania charakterystycznego pierwiastków wchodzących w skład próbek zanieczyszczeń pyłowych powietrza. Natężenie pików charakterystycznych dla 33 pierwiastków zostało zmierzone i sprawdzone dla linii  $K_{\alpha}$  pierwiastków takich jak: Al, Si, S, P, Cl, K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Br, Rb, Sr, Y; oraz dla linii  $L_{\alpha}$ : Ag, Te, I, Cs, Ba, Nd, Tb, W, Au, Pb. Uzyskane widma promieniowania X dla próbek, zostały opracowane przy pomocy programu „QXAS-AXIL” opracowanym przez Międzynarodową Agencję Energii Atomowej MAEA (IAEA, ang. International Atomic Energy Agency).



Rysunek 7. Spektrometr EDXRF – talerz zmieniający próbki.

### 5.3.1 Kalibracja spektrometru

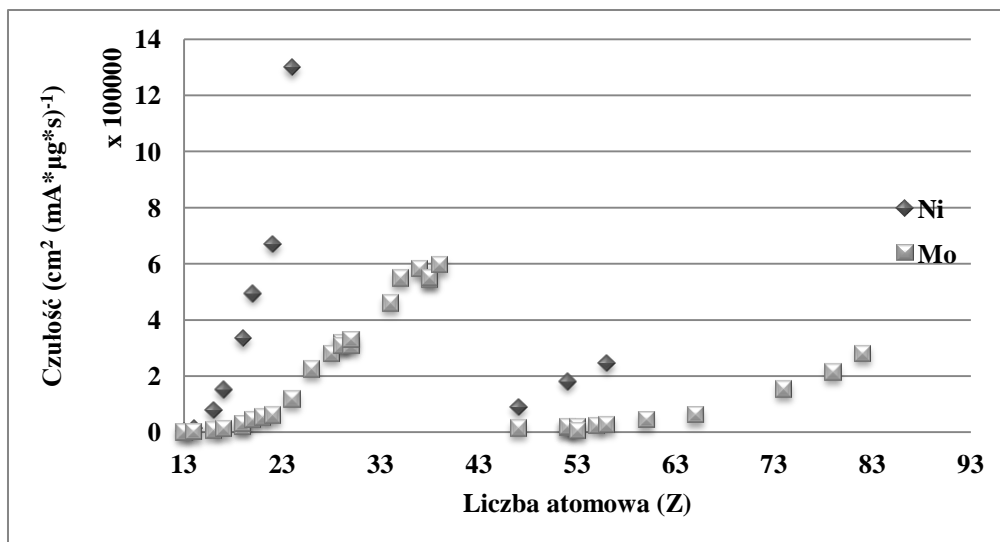
Kalibracja została wykonana przy użyciu cienkowarstwowych standardów produkcji Micromatter. Standardy te składają się z pierwiastków lub prostych związków nieorganicznych o znanych stężeniach napyłonych na folię Mylar (Ag, Al, Au, BaF<sub>2</sub>, CaF<sub>2</sub>, Cr, CsBr, Cu, CuS<sub>x</sub>, Fe, KCl, KI, NdF<sub>3</sub>, Ni, Pb, RbI, ScF<sub>3</sub>, Se, SiO, SrF<sub>2</sub>, TbF<sub>3</sub>, Ti, WO<sub>3</sub>, YF<sub>3</sub>, ZnTe).

Czas pomiaru każdego standardu dla targetu wtórnego niklowego i molibdenowego wynosił 600 sekund. Czas pomiaru był tak dobrany, aby niepewność wynosiła około 10 % (Gatari i in., 2006). Kalibracja polegała na wyznaczeniu czułości dla poszczególnych pierwiastków, według poniższego wzoru:

$$S = \frac{P}{I * C * t} \quad (9)$$

S – czułość (cm<sup>2</sup>(mA\*μg\*s)<sup>-1</sup>), P – powierzchnia pod pikem dla pierwiastka, C – stężenie powierzchniowe pierwiastka (μg/cm<sup>2</sup>), t – czas pomiaru (s), I – natężenie prądu na lampie rentgenowskiej (mA).

Uzyskane wyniki czułości zostały przedstawione na rysunku 8, który przedstawia wykres zależności czułości od liczby atomowej dla target-u wtórnego niklowego i molibdenowego dla linii serii K i dla linii serii L.



Rysunek 8. Przebieg czułości w zależności od liczby atomowej dla linii serii  $K_{\alpha}$  i  $L_{\alpha}$  dla targetów wtórnych niklowego i molibdenowego.

Zgodnie z oczekiwaniami czułość rośnie wraz ze wzrostem liczby atomowej. Dla linii serii  $K_{\alpha}$  wzrost czułości obserwowany jest do żelaza ( $Z = 26$ ) przy wtórnym targecie niklowym, natomiast przy targecie wtórnym molibdenowym do itru ( $Z = 39$ ). Tłumaczy to fakt, iż energia charakterystycznego promieniowania dla linii serii  $K_{\alpha}$  emitowanego przez target wtórny nie jest wystarczająca do wybicia elektronów z powłoki K dla cięższych pierwiastków niż  $Z = 26$  przy targecie wtórnym niklowym i  $Z = 39$  w przypadku targetu wtórnego molibdenowego. Przedstawione dane czułości pokazują, iż dla pierwiastków takich jak aluminium, krzem, fosfor, czy chlor (Al, Si, P, Cl) przy linii serii  $K_{\alpha}$  czułość jest znacznie większa dla targetu wtórnego niklowego w porównaniu do targetu wtórnego molibdenowego. Dla pierwiastków z liczbą atomową z przedziału 19 - 39 czułość dla linii serii  $K_{\alpha}$  jest znacznie większa dla molibdenowego targetu wtórnego. „Cięższe” pierwiastki z liczbą atomową od 44 do 82 mogły zostać zidentyfikowane po wybiciu elektronów z powłoki  $L_{\alpha}$ .

### 5.3.2 Walidacja kalibracji

Następnie dokonano sprawdzenia poprawności wykonanej kalibracji. W tym celu przeprowadzono pomiar wielopierwiastkowego standardu materiału referencyjnego zanieczyszczeń pyłowych powietrza SRM2783 (ang. *Standard Reference Material*) produkcji NIST (ang. *National Institute of Standards and Technology*) USA. Dodatkowo wykonano analizę standardu zanieczyszczeń pyłowych powietrza - Urban Dust dostarczonego przez Międzynarodową Agencję Energii Atomowej (MAEA) z siedzibą w Wiedniu, w ramach ogólnoświatowego testu laboratoriów (Worldwide Open Proficiency Test PTXRFIAEA1). Wartość stężeń powierzchniowych pierwiastków w próbce standardu ( $C_1$ ) ( $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ ) wraz z niepewnościami, zostały obliczone przy wykorzystaniu programu „ASR reader”, który posiadał wczytaną krzywą kalibracji.

Otrzymane wartości stężeń ( $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ ) przeliczono na masy (ng) w celu porównania ich do wartości certyfikowanych dla standardu SRM2783 zgodnie ze wzorem (10):

$$m = (C_1 - C_B) * P * 1000 \quad (10)$$

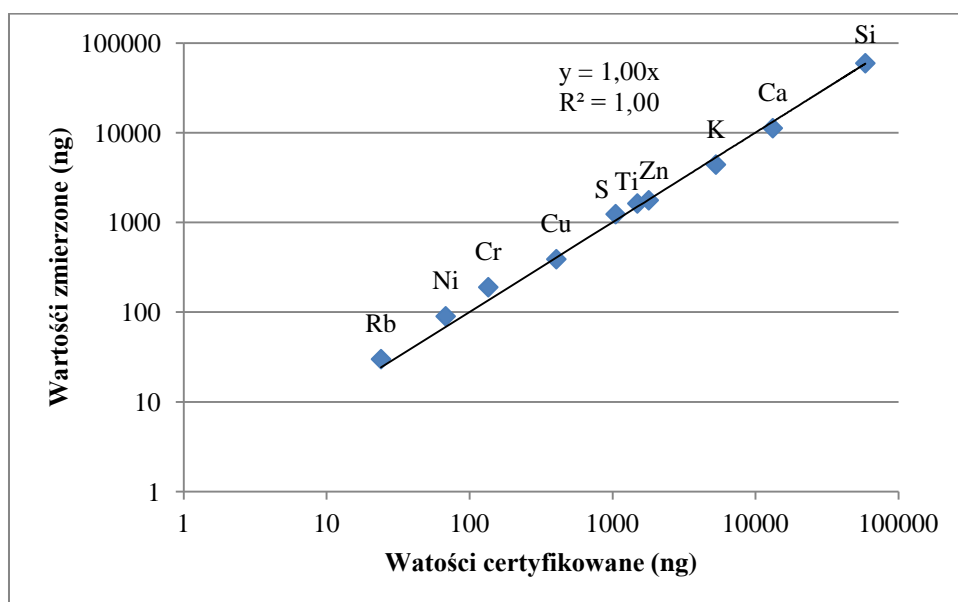
gdzie:  $C_1$ - stężenia powierzchniowe pierwiastka w standardzie,  $C_B$  – stężenie powierzchniowe pierwiastka w blanku ( $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ ),  $P$  – pole powierzchni napyłonej części filtra ( $9,96 \text{ cm}^2$ ).



Uzyskane wartości stężeń pierwiastków wraz z wartościami certyfikowanymi przedstawiono w Tabeli 1.

Tabela 1. Zmierzone i certyfikowane wartości stężeń pierwiastków w standardzie SRM 2783.

Pierwiastek	Wartość (ng)	
	Zmierzona	Certyfikowana
Si (ref)	59 391 ± 3 307	58 600 ± 1 600
S (ref)	1 235 ± 325	1 050 ± 260
K	4 402 ± 460	5 280 ± 520
Ca	11 215 ± 631	13 200 ± 1 700
Ti	1 623 ± 180	1 490 ± 240
Cr	189 ± 70	135 ± 25
Ni	90 ± 50	68 ± 12
Cu	388 ± 45	404 ± 42
Zn	1 763 ± 90	1 790 ± 130
Rb (ref)	30 ± 14	24 ± 6



Rysunek 9, Porównanie wartości zmierzonych i certyfikowanych dla wzorca wielopierwiastkowego SRM2783, gdzie niepewność dla współczynnika wynosi  $u(a) = 0,01$ .

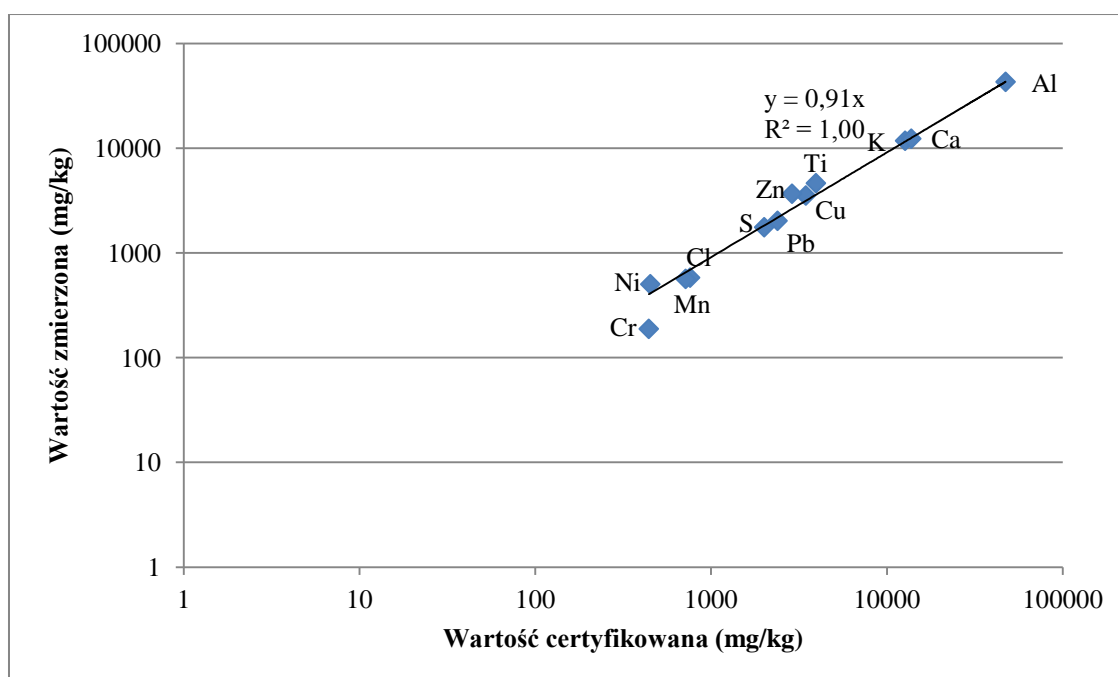
Dla standardu Urban Dust otrzymane wartości stężeń ( $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ ) przeliczono według wzoru 11 i zestawiono je z wartościami certyfikowanymi w Tabeli 2:

$$m_* = \frac{(C_1 - C_{B*}) \times P_* \times 1000}{m_L} \quad (11)$$

gdzie:  $C_1$  – stężenie powierzchniowe pierwiastka w próbce,  $C_{B*}$  – stężenie powierzchniowe pierwiastka w blanku ( $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ ),  $P_*$  – pole powierzchni filtra ( $12,9 \text{ cm}^2$ ),  $m_L$  – masa napylenia próbki (ang. *mass load*) (mg).

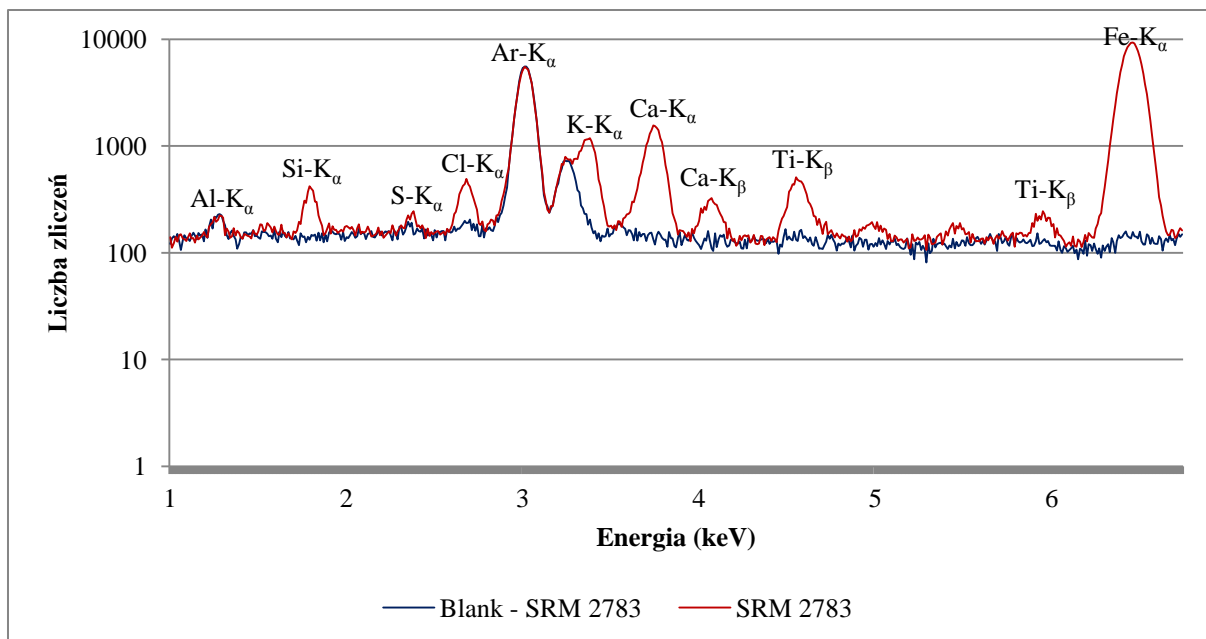
Tabela 2. Zmierzone i certyfikowane wartości stężeń pierwiastków w standardzie Urban Dust (MAEA).

Pierwiastek	Wartość (mg/kg)	
	Zmierzona	Certyfikowana
Al	42 932 ± 8 703	47 340 ± 3 660
S	1 756 ± 514	2 004 ± 207
Cl	580 ± 280	759 ± 75
K	11 756 ± 926	12 696 ± 914
Ca	12 304 ± 790	13 760 ± 1 630
Ti	4 624 ± 372	3 946 ± 519
Cr	188 ± 111	442 ± 156
Mn	564 ± 100	716 ± 71
Ni	502 ± 100	451 ± 160
Cu	3 527 ± 224	3 458 ± 590
Zn	3 668 ± 190	2 886 ± 471
Pb	2 022 ± 130	2 387 ± 160

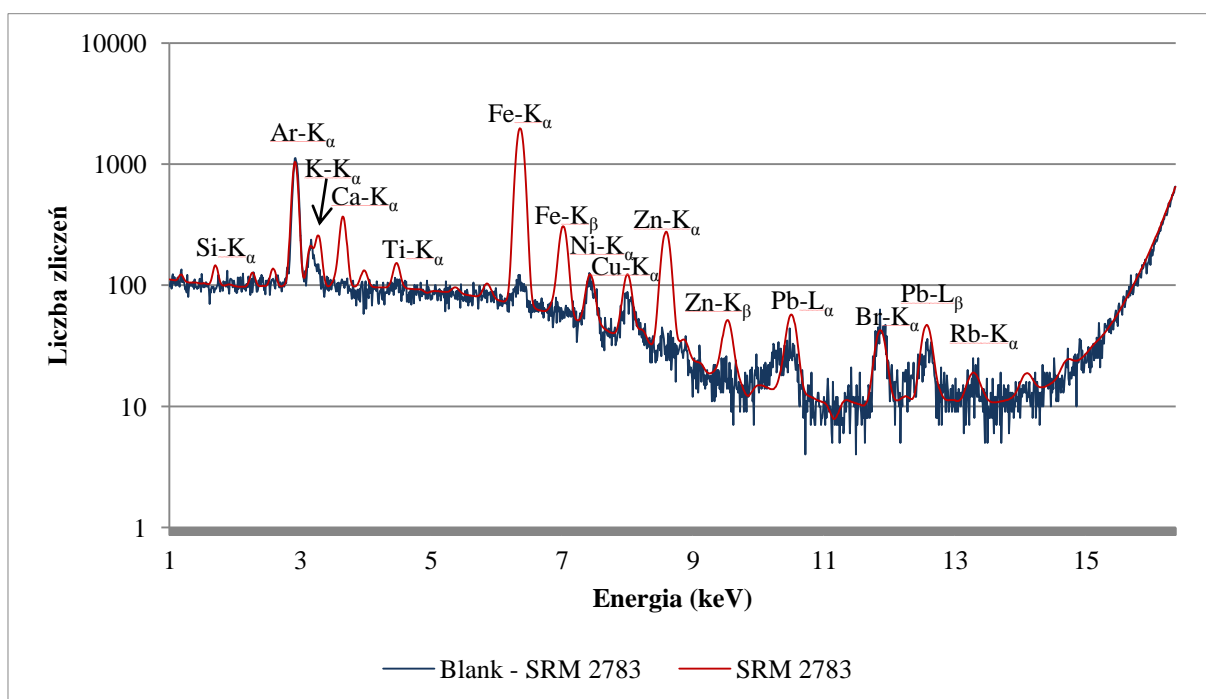


Rysunek 10. Porównanie wartości zmierzonych i certyfikowanych dla wzorca wielopierwiastkowego Urban Dust (MAEA), niepewność dla współczynnika wynosi  $u(a) = 0,01$ .

Na podstawie przedstawionych wyników sprawdzenia kalibracji w powyższych tabelach (Tabela 1 i Tabela 2) można ocenić, iż kalibracja została wykonana poprawnie. Wartości stężeń pierwiastków w zakresie niepewności pomiarowych są zgodne z wartościami certyfikowanymi. Tak przedstawiona analiza, daje podstawę do podjęcia zasadniczej części badawczej, czyli analizy pierwiastkowej dla próbek zanieczyszczeń pyłowych powietrza.



Rysunek 11. Widmo EDXRF dla SRM2783 dla wtórnego targetu niklowego.



Rysunek 12. Widmo EDXRF dla SRM2783 dla wtórnego targetu molibdenowego.

### 5.3.3 Wyznaczenia dolnej granicy wykrywalności

Przed przystąpieniem do analizy stężeń pierwiastków wyznaczono dolną granicę wykrywalności pierwiastków pyłów PM<sub>2.5</sub> oraz PM<sub>10</sub>. Wartości stężeń poniżej dolnej granicy wykrywalności zostały odrzucone z analiz.

$$LOD = \frac{3\sqrt{B} \times C_V}{N} \quad (12)$$

gdzie LOD (ang. *limit of detection*) oznacza dolną granicę wykrywalności,  $C_V$  to stężenie objętościowe pierwiastka w próbce wyrażone w  $\text{ng/m}^3$ ,  $N$  oznacza sumę zliczeń pod pikiem dla danego pierwiastka, a  $B$  oznacza sumę zliczeń pod pikiem dla tła. LOD obliczono na reprezentatywnych próbkach dla obu targetów wtórnych.

Tabela 3. Dolna granica wykrywalności pierwiastków dla PM<sub>2.5</sub> i PM<sub>10</sub> w ( $\text{ng/m}^3$ ).

Pierwiastek	LOD ( $\text{ng/m}^3$ )	
	PM <sub>2.5</sub>	PM <sub>10</sub>
Al	168	182
Si	49	53
P	21	27
S	11	11
Cl	4,2	5,4
K	13	14
Ca	4,6	9,3
Ti	1,1	2,2
V	5,1	4,6
Cr	2,2	2,9
Mn	0,8	1,9
Fe	1,5	1,9
Ni	0,07	0,03
Cu	0,2	0,9
Zn	1,1	1,2
As	1,0	3,0
Se	0,7	1,2
Br	0,6	0,5
Rb	0,5	0,5
Sr	0,4	0,6
Pb	0,6	0,8

Czas pomiaru dla jednej próbki trwał 2 400 sekund przy targacie wtórnym molibdenowym i 1 000 sekund przy targacie wtórnym niklowym. Po opracowaniu otrzymanych widm w programie „AXIL”, wykorzystano program „ASR reader”, który posiadał wczytaną krzywą kalibracji, w celu przeliczenia powierzchni pod pikiem na stężenia powierzchniowe w  $\mu\text{g/cm}^2$  wraz z niepewnościami.

Stężenia objętościowe ( $C_V$ ) obliczono na podstawie poniższego wzoru:

$$C_V = \frac{(C_1 - C_B) \times A \times 1000}{V} \quad (13)$$

gdzie  $A$  to pole powierzchni filtra ( $\text{cm}^2$ );  $V$  objętość przepływającego przez filtr powietrza ( $\text{m}^3$ ).

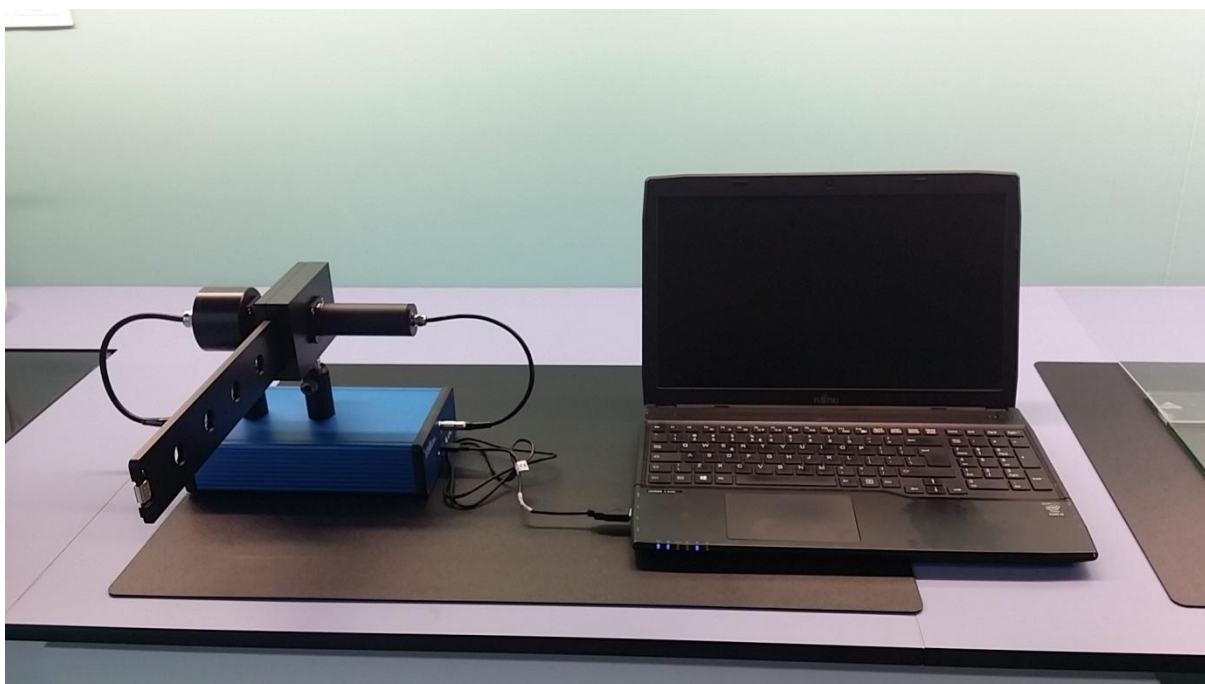
Natomiast niepewności obliczono według następującego wzoru:

$$\mu(C_V) = \frac{1000 \times \sqrt{u(C_B)^2 + u(C)^2} \times A}{V} \quad (14)$$

gdzie  $u(C_B)$  to niepewność standardowa stężenia pierwiastka w czystym filtrze, a  $u(C)$  to niepewność standardowa stężenia pierwiastka w próbce.

#### 5.4 Multi-Wavelength Absorption Black Carbon Instrument - metoda optyczna

W niniejszej pracy wyznaczenie stężenia ekwiwalentu black carbon zostało wykonane metodą optyczną przy pomocy urządzenia MABI (ang. *Multi-Wavelength Absorption Black Carbon Instrument*) zbudowanego przez ANSTO (ang. *Australian Nuclear Science and Technology Organisation*). MABI jest to urządzenie służące do pomiaru transmisji światła dla siedmiu różnych długości fali: 405 nm(UV), 465 nm, 525 nm, 639 nm, i 870 nm(IR), 940 nm, i 1050 nm. Część optyczna, która połączona jest z niezbędną elektroniką, składa się między innymi ze źródła światła - siedem lampek LED o różnych długościach fali, kolimatora oraz fotodetektora. Kalibracja urządzenia oraz zerowanie detektora następuje automatycznie przed przystąpieniem do wykonywania pomiarów. Podczas pomiarów urządzenie połączone jest z komputerem wyposażonym w dedykowane oprogramowanie. Czas pomiaru jednej próbki dla wszystkich długości fal trwa około 35 sekund. Uzyskane wyniki pozwalają ustalić udział zanieczyszczeń związanych z frakcją węglową, black carbon, pochodzących ze spalania biomasy i paliw kopalnych.



Rysunek 13. MABI połączone z laptopem.

## 5.5 Chromatografia jonowa

Stężenia jonów rozpuszczalnych w wodzie oznaczono metodą izokratycznej chromatografii jonowej. Przygotowanie próbek do analizy polegało na wycięciu z napyłonego filtra, dwóch krążków o 1 cm średnicy, jeden dla oznaczenia anionów i drugi dla oznaczenia kationów. Dla analizy anionów dokonano ekstrakcji krążka w myjce ultradźwiękowej przez 40 minut w 1,5 ml wody dejonizowanej, natomiast dla kationów w 1,5 ml 12 mM kwasu metanosulfonowego. Następnie próbki odwirowano i 0,75 ml przygotowanego ekstraktu przeniesiono do fiolek chromatograficznych.

Analizę metodą chromatografii jonowej wykonano na aparacie ICS-1100 (Thermo Scientific, Sunnyvale, USA) wyposażonym w autosampler AS-DV (Thermo Scientific, Sunnyvale, USA). Separacji dokonano przy użyciu analizatora (kolumn jonowymiennych): Ion Pac AS22 (4 x 250 mm) kolumna dla anionów (faza ruchoma: 4,5 mM Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + 1,4 mM NaHCO<sub>3</sub>) oraz CS16 (5 x 250 mm) kolumna analityczna dla kationów (faza ruchoma: 12 mM MSA). Po supresji elektrochemicznej (supresory AERS 500 (4 mm) i CERS 500 (4 mm)) przeprowadzono kwantyfikację za pomocą detektora przewodności (objętość nastrzyku 25 µl, szybkość przepływu 1,2 ml/min). Kalibrację urządzenia przeprowadzono przy pomocy zewnętrznych wzorców przygotowanych z roztworów kalibracyjnych dostarczanych przez firmę Thermo Scientific. Analiza chromatografii jonowej jest analizą niszczącą próbki, dlatego wykonano ją jako ostatnią.

Dolna granica wykrywalności (LOD) dla jonów została określona na podstawie średniej stężeń oraz odchylenia standardowego ze wszystkich wartości stężeń otrzymanych dla roztworów próbek ślepych. Otrzymaną wartość odchylenia standardowego pomnożono przez wartość krytyczną rozkładu t-Studenta dla stosownej liczby stopni swobody ( $\nu$ ) ( $\nu = n - 1$ , gdzie  $n$  to liczba uzyskanych wyników stężenia dla roztworów próbek ślepych) i poziomie istotności  $\alpha = 0,05$ . Tabela 4 przedstawia otrzymane wartości LOD dla jonów.

Tabela 4. Dolna granica wykrywalności dla jonów dla frakcji PM<sub>2.5</sub> i PM<sub>10</sub> w (ng/m<sup>3</sup>).

Jon	LOD (ng/m <sup>3</sup> )
Cl <sup>-</sup>	87
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	44
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	75
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	17
Na <sup>+</sup>	90
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	70
K <sup>+</sup>	47
Ca <sup>2+</sup>	90

Analiza składu jonowego próbek pyłu zawieszzonego frakcji PM<sub>2.5</sub> i PM<sub>10</sub> została przeprowadzona przez zespół Współczesnych Zagrożeń Środowiskowych: dr inż. Alicję Skibę oraz dr inż. Przemysława Furmana, pod opieką dr hab. inż. Katarzynę Styszko, prof. AGH z Katedry Chemii Węgla i Nauk o Środowisku na Wydziale Energetyki i Paliw Akademii Górniczo Hutniczej w Krakowie.

## 6 Metody identyfikacji źródeł na podstawie składu pierwiastkowego, jonowego i „eBlack Carbon”

Modele receptorowe to matematyczne podejście do ilościowego określenia udziału źródeł na podstawie składu lub znaczników źródeł. Celem modeli receptorowych jest rozwiązanie równania bilansu masy pomiędzy zmierzonymi stężeniami składników, a profilami źródeł, co przedstawia poniższe równanie:

$$x_{ij} = \sum_{k=1}^p g_{ik} f_{kj} + e_{ij} \quad (16)$$

gdzie  $x_{ij}$  to stężenie składnika  $j$  w  $i$  próbce,  $g_{ik}$  to udział źródła  $k$  w próbce  $i$ ,  $f_{kj}$  to stężenie składnika  $j$  w źródle  $k$ ,  $e_{ij}$  to część niewyjaśniona (ang. *residual term* - tłum „resztkowa”) dla każdej próbki/składnika (C. a Belis i in., 2014; Juda-Rezler i in., 2016; Paatero i in., 1994; U.S. Environmental Protection Agency, 2014; Zwoździak, 2017).

Istnieje wiele narzędzi modelowania receptorowego różniących się stopniem zaawansowania techniki potrzebnej do ich obliczeń i interpretacji wyników. Metody eksploracyjne są zaliczane do jednych z prostych metod modelowania identyfikujące źródła pyłów do których należy między innymi podejście Lenschow’a, czy współczynnik wzbogacenia EF. Podejście Lenschow’a zostało opracowane w celu określenia udziału transportu w  $PM_{10}$ , na podstawie wykonanych pomiarów na trzech typach stacji jednocześnie. Współczynnik wzbogacenia (EF) natomiast skupia się na rozróżnieniu dwóch źródeł: naturalnego i antropogenicznego, a sama identyfikacja i interpretacja pochodzenia pierwiastka wymaga dużej ostrożności ze względu na bardzo rzadkie istnienie unikatowych markerów poszczególnych źródeł emisji (C. A. Belis i in., 2013; Juda-Rezler i in., 2016). Jednym z najbardziej popularnych modeli jest chemiczny bilans masy (CMB, ang. *Chemical Mass Balance*), lecz do jego zastosowania niezbędna jest znajomość liczby źródeł i ich profili, wraz z dużą liczbą składników, a wynik skupia się na przedstawieniu udziału źródeł nawet dla ograniczonej liczby próbek. Z kolei, do modeli eksploracyjnej analizy czynnikowej takich jak PCA (ang. *Principal Component Analysis*), UNMIX, czy PMF wymagana jest niewielka wiedza dotycząca liczby źródeł emisji i ich profili na danym terenie (Juda-Rezler i in., 2016). PCA wykorzystywane jest do identyfikacji źródeł, lecz to użytkownik programu ma wpływ na końcową ilość wyodrębnionych czynników. Dodatkowe trudności w PCA występują na etapie interpretacji wyników, z powodu braku uwzględnienia niepewności danych wejściowych (C. A. Belis i in., 2013). Model UNMIX pozwala na uzyskanie liczby źródeł z ich profilami w poszczególnych próbkach. Natomiast nie cieszy się on znaczną popularnością wśród naukowców, co może być spowodowane brakiem uwzględnienia niepewności w analizie i problemem z rozróżnieniem źródeł o słabym; udziale co przekłada się na słabą zgodność między oczekiwanym, a oszacowanym udziale źródła (Chlebowska-Styś, 2020). PMF dokonuje również identyfikacji i szacowania udziału źródeł, lecz wymaga dużej ilości próbek (więcej niż 50) wraz ze znajomością niepewności pomiarowych składników (C. A. Belis i in., 2013; C. a Belis i in., 2014; Chlebowska-Styś, 2020; Johnson i in., 2011; Juda-Rezler i in., 2016).

W niniejszej rozprawie wykorzystano EF i PMF w celu analizy zebranych danych. EF zastosowano, aby wstępnie ocenić pochodzenie zidentyfikowanych pierwiastków w danym sezonie. Natomiast zdecydowano o wyborze PMF w celu zaawansowanej analizy z identyfikacją źródeł oraz oszacowaniem ich udziału. Wybrano tą metodą ze względu na dużą ilość zebranych próbek potrzebnych do analizy, dysponowanie danymi stężeń składników zanieczyszczeń wraz niepewnościami. Dodatkowo PMF umożliwia indywidualne



ważenie każdego punktu danych, co pozwala na dostosowanie wpływu każdego punktu danych, w zależności od pewności pomiaru. (Landis i in., 2012) Dlatego naukowcy zwracają uwagę iż PMF jest nieco bardziej złożony i trudniejszy w użyciu, ale zapewnia lepszą rozdzielczość źródeł i lepszą kwantyfikację tych źródeł niż na przykład PCA (Huang i in., 1999) Co więcej zwiększający się trend popularności tej metody wśród światowych naukowców, czyni daną analizę wartościową i atrakcyjną pod względem merytorycznym ze względu na wykorzystanie nowoczesnej metody analitycznej do oceny stanu jakości powietrza wraz z wyznaczeniem źródeł zanieczyszczeń. Dodatkowo daje możliwość porównywania wyników z innymi dostępnymi badaniami analizowanymi tą samą techniką i opublikowanie uzyskanych wyników w czasopismach naukowych na światowym poziomie.

### 6.1 Współczynnik wzbogacenia

Współczynnik wzbogacenia (EF, ang. *Enrichment factor*) to wskaźnik stosowany w celu określenia pochodzenia pierwiastków zawartych w pyłe zawieszonym. EF umożliwia ocenę wpływu antropogenicznego na występujące stężenia metali nie tylko w pyłe, ale także w osadach dennych, porostach, czy w glebie itp. (Duczmal-Czernikiewicz i in., 2015; Kłós, 2009). Na jego podstawie można rozróżnić źródła pochodzenia pierwiastków jako naturalne (pochodzące ze skorupy ziemskiej) i antropogeniczne (Galindo i in., 2018).

Współczynnik wzbogacenia to stosunek, stężenia zidentyfikowanego pierwiastka przez stężenie pierwiastka referencyjnego w pyłe, do stężenia danego pierwiastka przez stężenie pierwiastka referencyjnego w skorupie ziemskiej; co przedstawia poniższy wzór (C. A. Belis i in., 2013; Buat-Menard i in., 1979; Zoller i in., 1974):

$$EF_x = \frac{\left(\frac{C_x}{C_r}\right)_{PM}}{\left(\frac{C_x}{C_r}\right)_{crust}} \quad (15)$$

gdzie:  $C_x$  oznacza stężenie pierwiastka,  $C_r$  oznacza stężenie pierwiastka referencyjnego; natomiast przypis dolny do stosunków stężeń: „PM” – w próbce pyłu zawieszzonego; „crust” – w skorupie ziemskiej.

Pierwiastek referencyjny to pierwiastek stabilny, o dużym stężeniu w skorupie ziemskiej (Barbieri, 2016; Gałuszka i in., 2012). Zazwyczaj, w celu oceny współczynnika wzbogacenia, wybieranym jako pierwiastek referencyjny jest Al, Si, Ti, lub Fe (Juda-Rezler i in., 2020; Samek, Turek-Fijak, i in., 2020; X. Wang i in., 2006; Zhang i in., 2021). Jednak nie istnieje uniwersalna reguła mówiąca o konkretnym wyborze danego pierwiastka referencyjnego (Duan i in., 2012; X. Wang i in., 2006).

W interpretacji wyników współczynnika wzbogacenia, najczęściej przyjmuje się, że pierwiastek pochodzi z naturalnych źródeł jeśli wartość współczynnika wzbogacenia jest mniejsza niż 10 ( $EF < 10$ ) (Rogula-Kozłowska i in., 2011; Rushdi i in., 2013) Z kolei jeśli jego wartość jest powyżej 100 ( $100 < EF$ ), źródło pierwiastka traktowane jest jako antropogeniczne. Wartość współczynnika między 10, a 100 ( $10 < EF < 100$ ) wskazują na mieszane źródło (naturalne i antropogeniczne) pochodzenia pierwiastków (Juda-Rezler i in., 2020; W. Li i in., 2023; Oujidi i in., 2023; Rogula-Kozłowska i in., 2016; Samek, Turek-Fijak, i in., 2020).

Analiza EF jest zaliczana do prostych metod i może być stosowana samodzielnie lub jako uzupełnienie innej analizy z niewielką ilością informacji o źródłach. Należy jednak pamiętać, że istnienie unikalnych znaczników źródeł zanieczyszczeń jest rzadkie, dlatego wyniki

EF należy interpretować bardzo ostrożnie (C. A. Belis i in., 2013).

Analiza współczynnika wzbogacenia jest często przedstawiana przez naukowców w pracach w celu uogólnionej dyskusji nad źródłem pochodzenia pierwiastków. Istnieje wiele publikacji prezentujących wyniki dla miejscowości w Polsce, w których pierwiastki takie jak Cd, Cu, Cr, Br, Pb, Zn, As zazwyczaj przypisywane są pochodzeniu antropogenicznemu, z kolei dla Ti, V, Fe, Ca, Rb przypisywane jest źródło naturalne (pochodzenie ze skorupy ziemskiej/gleby) (Gałuszka i in., 2012; Juda-Rezler i in., 2020; Rogula-Kozłowska i in., 2011, 2016; Rybak i in., 2020; Samek i in., 2021; Samek, Turek-Fijak, i in., 2020; Skorbiłowicz i in., 2023).

## 6.2 Dodatnia faktoryzacja macierzy

Dodatnia faktoryzacja macierzy (PMF, ang. *Positive Matrix Factorization*) zaliczana jest do modeli receptorowych szeroko stosowanych w badaniach jakości powietrza. PMF to zaawansowane narzędzie analizy wieloczynnikowej opartej na dekompozycji macierzy danych pomiarowych na dwie macierze: czynników ( $G$ ) i profili ( $F$ ) (Paatero i in., 1994; U.S. Environmental Protection Agency, 2014; Zwoździak, 2017) Model PMF przedstawia się następująco:

$$X = G \times F + E \quad (17)$$

gdzie  $X$  to znana macierz danych  $n \times m$  dla  $m$  zmierzonych substancji w  $n$  próbkach,  $G$  to macierz udziału źródeł w poszczególnych próbkach  $n \times p$  dla  $p$  jako ilość czynników/źródeł,  $F$  to macierz składu źródła (profil źródła)  $p \times m$ ,  $E$  to macierz resztkowa rozumiana jako różnica między pomiarem  $X$  i modelem  $Y = G \times F$  (Paatero i in., 1994; Zwoździak, 2017)

Założeniem modelu PMF jest nieujemność profili źródłowych i ich udziałów. Natomiast rozwiązanie, w modelu PMF, opiera się na wykorzystaniu ważonej metody najmniejszych kwadratów, gdzie wagi obliczane są na podstawie znanych niepewności stężeń składników (Juda-Rezler i in., 2020; Paatero i in., 1994). Należy pamiętać, iż stosowanie modelu PMF wymaga interpretacji profili przez użytkownika w celu identyfikacji typów źródeł (Zwoździak, 2017). Wiąże się to z potrzebą posiadania przez użytkownika wiedzy z zakresu identyfikatorów źródeł. Składniki macierzy czynników  $G$  i macierzy profili  $F$  wyznacza model PMF przez minimalizację funkcji kryterialnej  $Q$ :

$$Q = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m \left( \frac{x_{ij} - \sum_{k=1}^p g_{ik} f_{kj}}{u_{ij}} \right)^2 \quad (18)$$

gdzie  $x_{ij}$  stężenie zanieczyszczenia  $j$  w próbce  $i$ ;  $g_{ik}$  to udział źródła emisji  $k$  w próbce  $i$ ;  $f_{kj}$  to stężenie zanieczyszczenia  $j$  w źródle emisji  $k$ ;  $u_{ij}$  niepewność pomiaru stężenia substancji  $j$  w próbce  $i$ ,  $p$  to liczba czynników,  $m$  liczba składników,  $n$  liczba próbek.

Analiza danych zanieczyszczeń pyłowych powietrza za pomocą modelowania PMF jest często przedstawiana w publikacjach prezentujących badania przeprowadzone w kraju (Juda-Rezler i in., 2020; Reizer i in., 2021; Samek i in., 2017, 2021; Samek, Stegowski, Furman, i in., 2016; Samek, Turek-Fijak, i in., 2020) i zagranicą (Almeida, Manousakas, Diapouli, Kertesz, i in., 2020; Jandacka i in., 2021; W. Li i in., 2023; Srivastava i in., 2021; Todorović i in., 2020). Najczęściej identyfikowanymi źródłami zanieczyszczeń pyłowych powietrza obszarów miejskich i tła miejskiego przedstawionych w publikacjach są: procesy spalania (paliw stałych, biomasy), przemysł, wtórny aerozol nieorganiczny, wtórne siarczany, pył glebowy, emisje spalinowe i nie spalinowe pochodzące z transportu, pył uliczny, pył mineralny, pył pochodzący z budownictwa.

W niniejszej rozprawie, modelowanie PMF zostało przeprowadzone za pomocą programu EPA PMF wersja 5.0. Program EPA PMF jest bezpłatny i nie wymaga licencji, ani dodatkowego oprogramowania. Można go pobrać ze strony Environmental Protection Agency (US EPA) (<https://www.epa.gov/air-research/positive-matrix-factorization-model-environmental-data-analyses>). Program posiada graficzny interfejs ułatwiający wprowadzanie danych wejściowych, wizualizację i eksport wyników. Użytkownik w programie udostępnia plik zawierający dane wejściowe ze stężeniami składników i ich niepewnościami. Wynikiem

modelowania są profile źródłowe i udziały źródeł w stężeniu wraz z niepewnościami (U.S. EPA, 2023).

Analiza modelowania PMF została wykonana dla dwóch frakcji  $PM_{2.5}$  i  $PM_{10}$ . Do analizy wykorzystano zidentyfikowane składniki: pierwiastki chemiczne, jony oraz BC. Pierwiastki zidentyfikowano metodą fluorescencji rentgenowskiej, a jony metodą chromatografii jonowej.

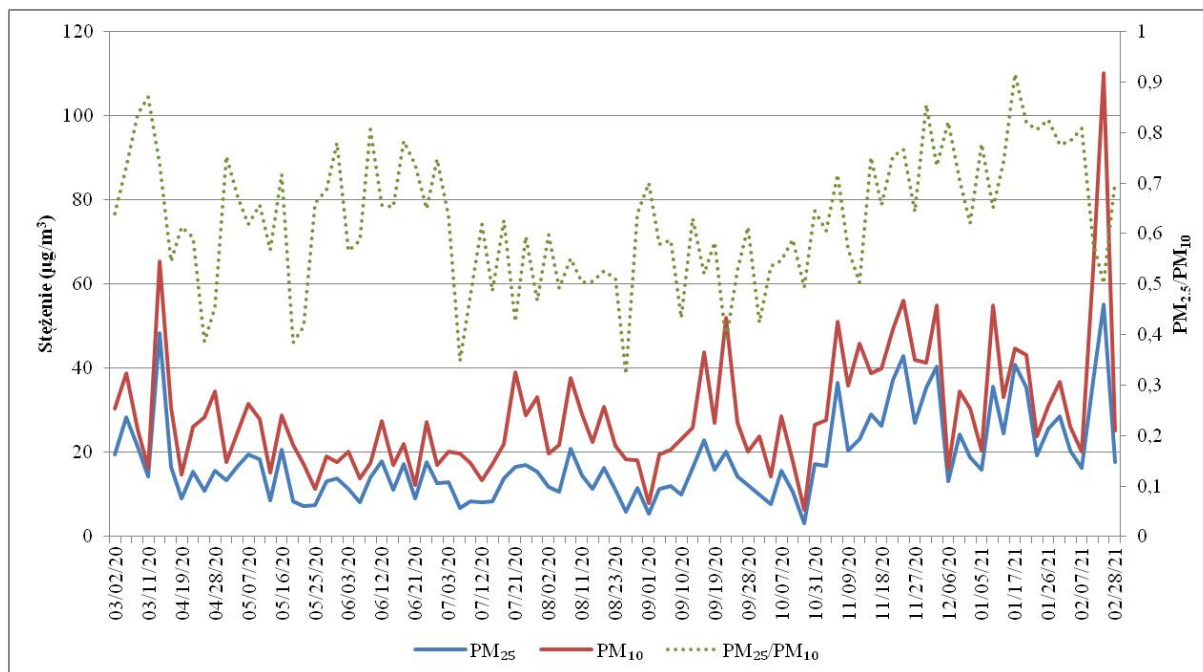
Dane wejściowe składają się z arkusza stężeń pierwiastków, jonów i BC wraz ich niepewnościami dla każdej próbki. Dla składników, których wartości były poniżej LOD, przyjęto połowę wartości LOD ( $\frac{1}{2}$  LOD), natomiast jako niepewność przyjęto ( $\frac{5}{6}$  LOD). Brakującym danym przypisano wartość („-999”), a program wykluczył je z analizy. Składniki, dla których wartości były powyżej LOD wprowadzono bez zmian. Dane wejściowe, zostały sklasyfikowane względem stosunku sygnału do szumu (S/N) (Paatero i in., 2003; U.S. Environmental Protection Agency, 2014). Składniki, których stosunek był  $0,2 < S/N$  określono jako złe („bad”) i zostały wykluczane z analizy programu PMF, jeśli ( $0,2 < S/N < 2$ ) sklasyfikowano jako słabe („weak”) i ich niepewność została potrojona przez PMF. Natomiast jeśli stosunek składników był  $2 < S/N$  to zostały sklasyfikowane jako „dobre” („strong”) i zostały analizowane bez zmian (Amato i in., 2016; Cesari i in., 2018; Juda-Rezler i in., 2020; Reizer i in., 2021).

Dla  $PM_{2.5}$  następujące składniki sklasyfikowano jako „dobre” („strong”) S, Cl, K, Ca, Fe, Zn, Br, Pb,  $NO_3^-$ ,  $NH_4^+$ , BC, natomiast P,  $Na^+$  jako słabe („weak”); pozostałe Si, V, Cr, Mn, Ni, Cu określono jako „złe” („bad”). Dla  $PM_{10}$  - Si, S, P, Cl, K, Ca, V, Cr, Mn, Fe, Cu, Zn, Br, Rb, Pb, BC,  $NO_3^-$ ,  $NH_4^+$ ,  $Na^+$  sklasyfikowano jako „dobre” („strong”); Al, Ti, Cr jako słabe („weak”); natomiast V, Ni jako „złe” („bad”).

## 7 Opracowanie i dyskusja otrzymanych wyników

### 7.1 Stężenie pyłu zawieszonego PM<sub>2.5</sub> i PM<sub>10</sub> w badanym okresie

Analizę rozpoczęto od określenia stężeń pyłów dla frakcji PM<sub>2.5</sub> i PM<sub>10</sub>. Na rysunku 14 przedstawiono otrzymane wyniki.



Rysunek 14. Dobowa zmienność stężeń PM<sub>2.5</sub> i PM<sub>10</sub> oraz wartości stosunków stężeń PM<sub>2.5</sub>/PM<sub>10</sub>.

Na rysunku powyżej przedstawiono stężenia PM<sub>2.5</sub> i PM<sub>10</sub> w  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  oraz stosunek PM<sub>2.5</sub> do PM<sub>10</sub>. Niebieska krzywa przedstawia wyniki stężeń PM<sub>2.5</sub>, czerwona PM<sub>10</sub>, natomiast jasnozielona to wartość stosunku PM<sub>2.5</sub>/PM<sub>10</sub>.

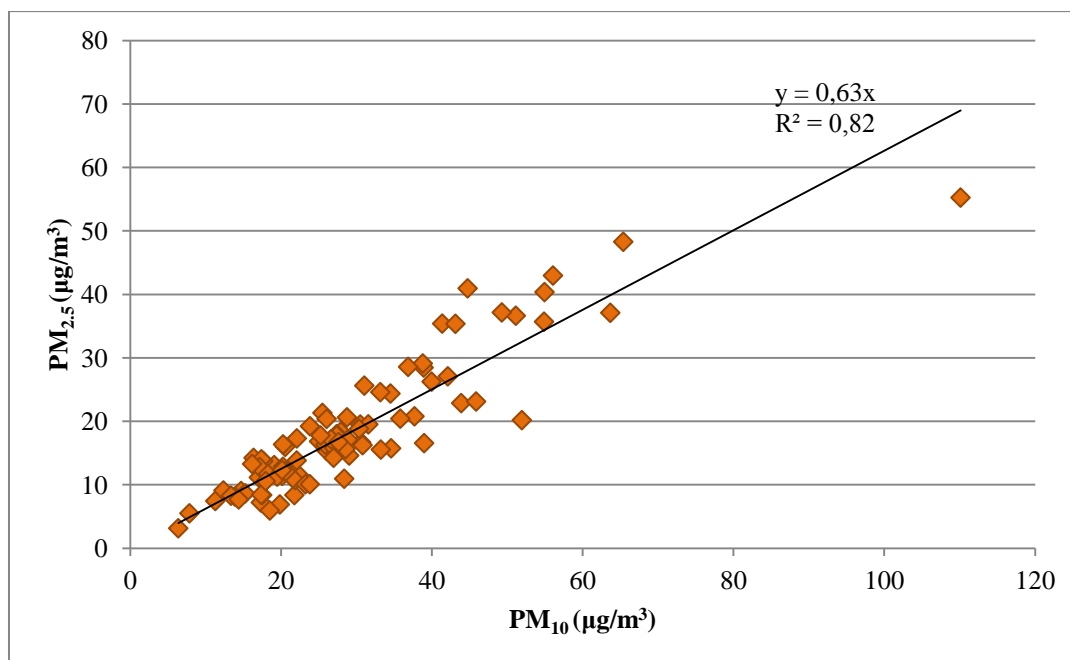
Dobowe stężenie PM<sub>2.5</sub> w badanym okresie mieści się w zakresie od  $3 \mu\text{g}/\text{m}^3$  do  $55 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , natomiast PM<sub>10</sub> od  $6 \mu\text{g}/\text{m}^3$  do  $110 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . Stężenia pyłu PM<sub>10</sub> są wyższe niż stężenia pyłu PM<sub>2.5</sub>, co jest spodziewanym zjawiskiem.

Zaobserwowano zmienność sezonową stężenia pyłów. Wartości stężeń pyłów dla miesięcy chłodnych/jesienno-zimowych są wyższe niż dla cieplejszych/wiosenno-letnich zarówno dla PM<sub>2.5</sub> i PM<sub>10</sub>. Zauważalne są dwa epizody z wysokimi stężeniami pyłów w dniu 17.03.2020 –  $48 \mu\text{g}/\text{m}^3$  dla PM<sub>2.5</sub> i  $65 \mu\text{g}/\text{m}^3$  dla PM<sub>10</sub>, oraz w dniu 25.02.2021 –  $55 \mu\text{g}/\text{m}^3$  dla PM<sub>2.5</sub> i  $110 \mu\text{g}/\text{m}^3$  dla PM<sub>10</sub>. Co więcej dla tych dni odnotowano niską prędkość wiatru (dla 25.02 odnotowano wartość minimalną prędkości wiatru  $0,7 \text{ m/s}$  oraz temperaturę wynoszącą  $9,26 \text{ }^\circ\text{C}$ , czyli maksymalną temperaturę dla tej pory roku) co może prowadzić do akumulacji zanieczyszczeń w jednym miejscu.

Dla PM<sub>2.5</sub> wartości stężeń od kwietnia do października przyjmują wartości poniżej  $23 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . Średnie stężenia pyłu PM<sub>2.5</sub> dla lata to  $13 \mu\text{g}/\text{m}^3 \pm 4 \mu\text{g}/\text{m}^3$  natomiast dla zimy to  $28 \mu\text{g}/\text{m}^3 \pm 10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . Zaobserwowano ponad dwukrotny wzrost średniego stężenia PM<sub>2.5</sub> zimą w porównaniu do lata. Średnie stężenie pyłu PM<sub>10</sub> dla lata wynosi  $22 \mu\text{g}/\text{m}^3 \pm 5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , a dla zimy  $39 \mu\text{g}/\text{m}^3 \pm 16 \mu\text{g}/\text{m}^3$ .

Rekomendowana dobowa wartość stężenia PM<sub>2.5</sub> przedstawiona przez WHO ( $25 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) została przekroczona podczas 17 dni dla całego okresu poboru próbek. Dobowa wartość stężenia rekomendowana przez WHO z 2021 wynosząca  $15 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , została przekroczona dla

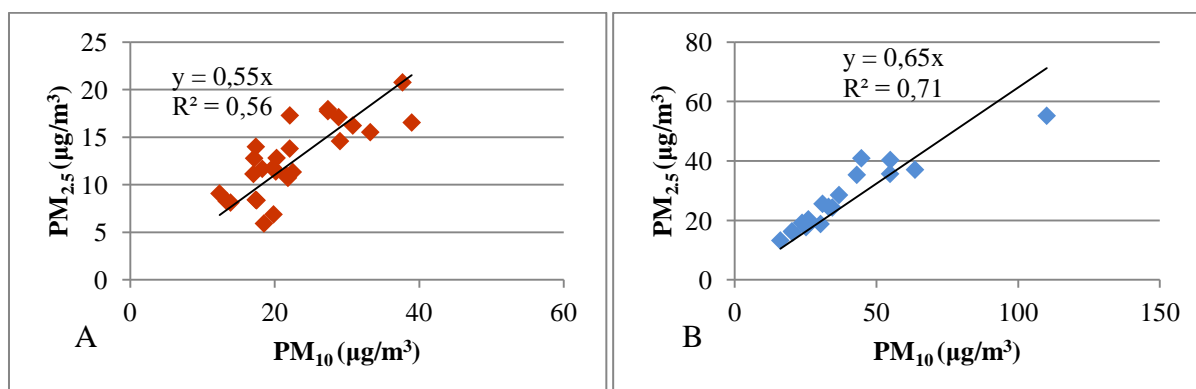
wszystkich dni poboru próbek z 2021 roku. Dobowa rekomendowana wartość stężenia podana przez WHO dla  $PM_{10}$  (zarówno wcześniejsza -  $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ; jak i ta obowiązująca od 2021r -  $45 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) zostały przekroczone podczas 8 dni poboru próbek.



Rysunek 15. Roczna zależność  $PM_{2,5}$  od  $PM_{10}$ .

Powyższy rysunek 15 przedstawia roczną zależność  $PM_{2,5}$  od  $PM_{10}$ . Wykres pokazuje dobre dopasowanie krzywej ( $R^2 = 0,82$ ). Wskazuje to, że stężenia  $PM_{2,5}$  stanowią średnio 63% stężeń  $PM_{10}$ .

Rysunek 16 (A) przedstawia zależność  $PM_{2,5}$  od  $PM_{10}$  wraz z krzywą dopasowania podczas lata 2020. Odnotowano dobrą korelację ( $R^2 = 0,56$ ). Natomiast rysunek 16 (B) przedstawia zależność  $PM_{2,5}$  od  $PM_{10}$  wraz z krzywą dopasowania podczas zimy 2020/2021. Krzywa wykazuje dobre dopasowanie ( $R^2 = 0,71$ ). Dopasowanie, a ponadto wysoka zawartość  $PM_{2,5}$  w  $PM_{10}$  (65 %) świadczy o tym, iż zanieczyszczenia mogą pochodzić ze spalania paliw stałych wykorzystywanych w sezonie grzewczym, co jest związane z wyższą emisją drobnych cząstek.



Rysunek 16. Zależność  $PM_{2,5}$  od  $PM_{10}$  dla lata (A) i zimy (B).

## 7.2 Analiza składu pierwiastkowego metoda EDXRF próbek zanieczyszczeń powietrza PM<sub>2,5</sub> i PM<sub>10</sub>

Tabela 5. Zestawianie rocznych wartości stężeń pierwiastków oraz PM<sub>2,5</sub> i PM<sub>10</sub>. Stężenia PM podane w µg/m<sup>3</sup>, pierwiastków w ng/m<sup>3</sup>.

Pierwiastek	PM <sub>2,5</sub>					PM <sub>10</sub>					PM <sub>2,5</sub> PM <sub>10</sub>
	Średnia	SD*	Min**	Max***	Mediana	Średnia	SD*	Min**	Max***	Mediana	
PM	18	8	3	55	16	29	10	6	110	26	0,63
Al	<LOD	-	-	-	-	530	345	186	3562	324	-
Si	130	98	49	666	71	1048	714	97	8293	705	0,12
P	54	22	22	143	50	103	49	30	362	88	0,53
S	950	350	161	2312	893	1156	463	206	3526	1045	0,82
Cl	500	500	8	2620	130	732	711	11	3801	275	0,66
K	128	73	17	474	100	256	118	45	1221	200	0,50
Ca	45	29	5	279	30	684	433	19	3470	489	0,07
Ti	<LOD	-	-	-	-	29	22	6	251	14	-
Cr	<LOD	-	-	-	-	7,3	3,7	3,0	26	5,0	-
Mn	<LOD	-	-	-	-	8,7	5,0	1,8	55	6,3	-
Fe	66	32	10	312	51	493	243	96	2979	407	0,13
Cu	<LOD	-	-	-	-	9,6	6,6	0,8	39,4	6,0	-
Zn	27	17	1,3	102	21	53	27	5,5	210	45	0,52
Br	5,2	2,8	1,3	15,9	3,9	6,3	3,6	0,8	20,8	4,3	0,82
Rb	<LOD	-	-	-	-	1,0	0,4	0,5	5,5	0,8	-
Sr	<LOD	-	-	-	-	2,6	1,3	0,8	17,6	2,0	-
Pb	7,1	3,4	1,0	22,6	6,5	9,7	4,5	1,3	31,1	9,3	0,73

\*SD (standard deviation) – rozrzut wyników w badanym okresie; \*\*Min – wartość minimalna w badanym okresie; \*\*\*Max – wartość maksymalna w badanym okresie;  $\frac{PM_{2,5}}{PM_{10}}$  – stosunek wartości średniej stężeń we frakcji PM<sub>2,5</sub> do wartości średniej stężeń we frakcji PM<sub>10</sub>.

W rocznym zestawieniu wyników stężenie pyłu PM<sub>2,5</sub> stanowi 63% pyłu PM<sub>10</sub>. Analizowane pierwiastki stanowią 10,6 % frakcji PM<sub>2,5</sub> i 17,7 % frakcji PM<sub>10</sub>.

Najwyższe średnie wartości stężeń pierwiastków w PM<sub>2,5</sub> zostały zaobserwowane dla: S (950 ± 350 ng/m<sup>3</sup>), Cl (500 ± 500 ng/m<sup>3</sup>), Si (130 ± 98 ng/m<sup>3</sup>), K (128 ± 73 ng/m<sup>3</sup>). Z kolei najniższe roczne stężenia wystąpiły dla: Pb (7,1 ± 3,4 ng/m<sup>3</sup>) i Br (5,2 ± 2,8 ng/m<sup>3</sup>). Natomiast dla pierwiastków takich jak glin (Al), tytan (Ti), chrom (Cr), mangan (Mn), miedź (Cu), rubid (Rb), stront (Sr) wartości średnie zostały oznaczone jako poniżej dolnej granicy wykrywalności. Oznacza to, iż stężenia były poniżej dolnej granicy wykrywalności lub wystąpiły jedynie w pojedynczych próbkach, co uniemożliwia przeprowadzenie dla nich poprawnej analizy statystycznej. Zbliżone wartości stężeń pierwiastków dla pyłu PM<sub>2,5</sub> do PM<sub>10</sub> zaobserwowano dla siarki (S), bromu (Br), co potwierdzają również wartości stosunku tych stężeń pierwiastków PM<sub>2,5</sub> do PM<sub>10</sub> wynoszących około 80%.

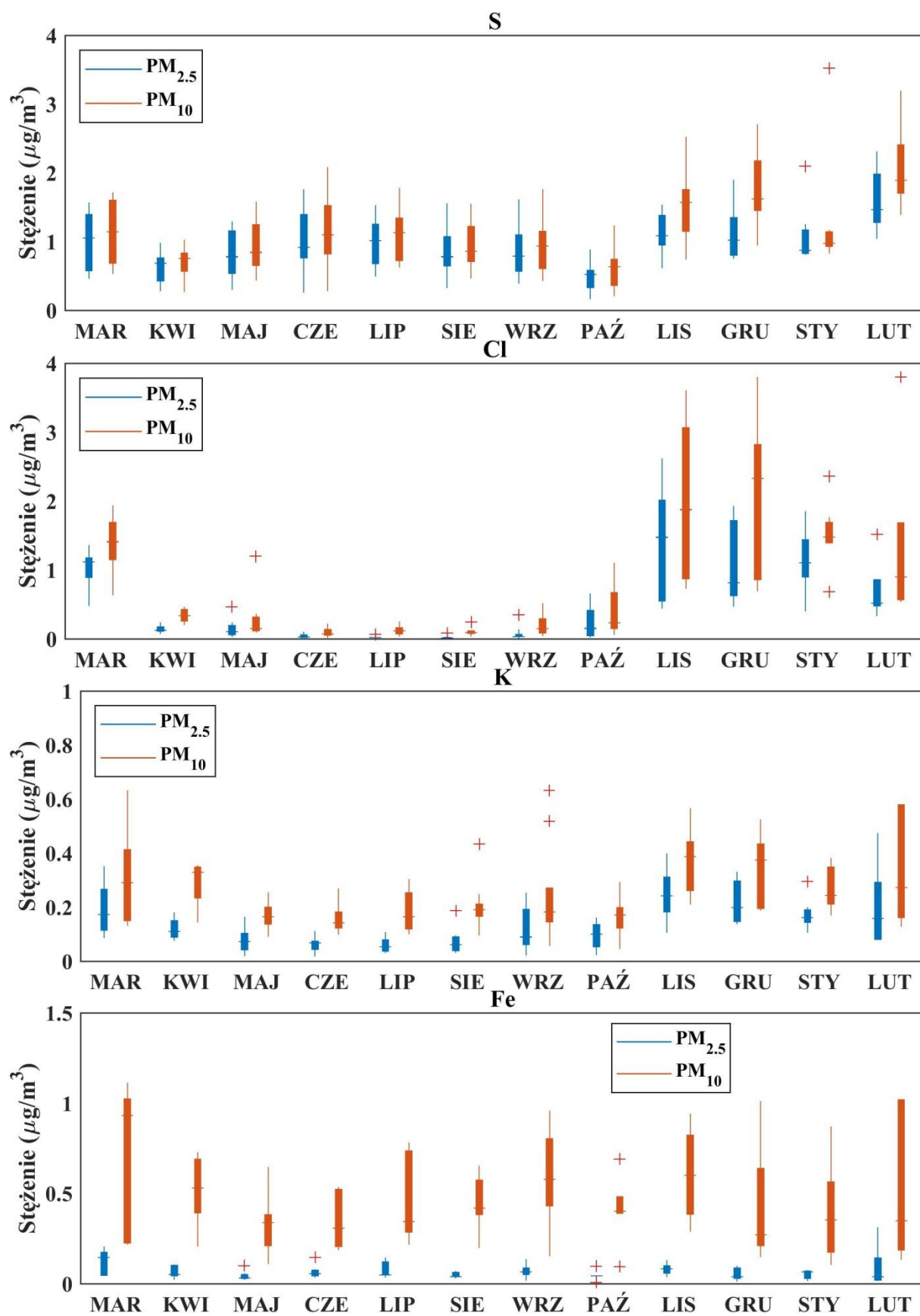
Również we frakcji PM<sub>10</sub> najwyższe średnie stężenie wystąpiło dla S (1156 ± 463 ng/m<sup>3</sup>). W pyłe PM<sub>10</sub> zaobserwowano obecność Al, Ti, Cr, Mn, Cu, Rb, Sr (pierwiastków tych nie wykryto we frakcji PM<sub>2,5</sub>) oraz wyższe stężenia Si, Ca, Fe niż w PM<sub>2,5</sub> (prawie 90 % Si, Ca

i Fe występuje we frakcji  $PM_{10}$ ). Pochodzenie pyłu frakcji grubych ziaren -  $PM_{10}$  jest w literaturze przypisywane w istotnej części źródłom naturalnym, a wyżej wymienione pierwiastki chemiczne mogą temu dowodzić. Pierwiastki takie jak: Al, Si, Ti są identyfikowane ze źródłami naturalnymi np.: pyłem mineralnym, glebą (pochodzenie z skorupy ziemskiej), natomiast Ca, Fe, Cu może pochodzić z prac budowlanych; występowanie Cu i Zn w pyłe związane jest z zużywaniem części samochodowych takich jak okładziny hamulcowe i bieżniki opon, a Cr, Mn, Fe, Rb mogą być związane z ruchem ulicznym (Diapouli, Manousakas, i in., 2017; Hjortenkrans i in., 2007; Kebe i in., 2021a; Srivastava i in., 2021). K szczególnie przypisywany jest spalaniu biomasy. S, Cl, Pb są najczęściej przedstawiane jako identyfikatory spalania paliw stałych z wyszczególnieniem węgla (Sharma i in., 2023). W tabeli 5 stosunek stężeń tych pierwiastków we frakcjach  $PM_{2.5}/PM_{10}$  świadczy o dużym udziale S, Cl, K i Pb w drobnej frakcji pyłu, który jest charakterystyczny dla procesów spalania.

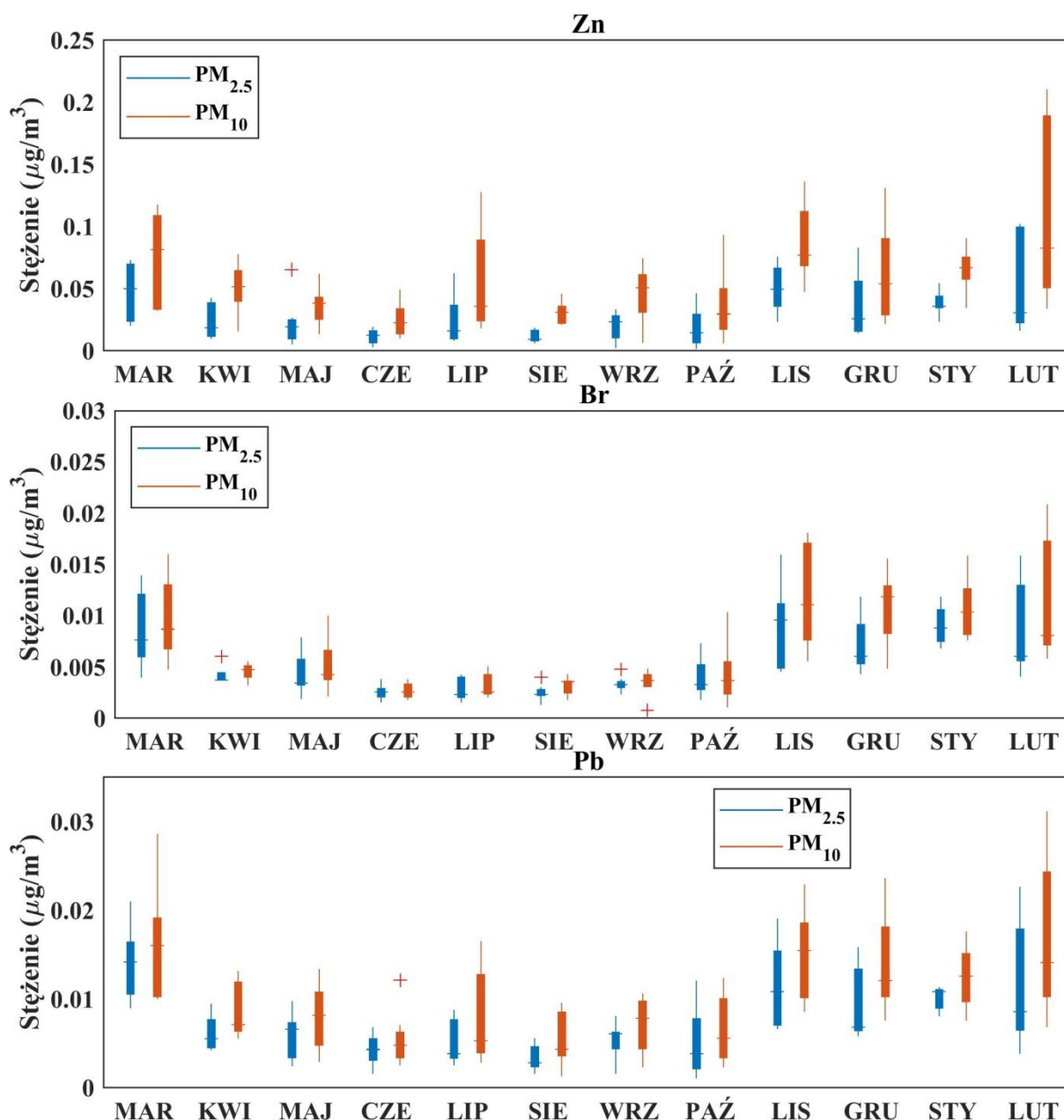
Na rysunku 17 i rysunku 18 przedstawiono rozkład średnich dobowych stężeń w poszczególnych miesiącach dla wybranych pierwiastków chemicznych, na podstawie których dokonano porównań stężeń pierwiastków obu frakcji.

Nieznaczna zmienność można zaobserwować dla stężeń i median siarki (S), szczególnie w pyłe  $PM_{10}$ . W listopadzie, grudniu, lutym oraz pojedynczych pomiarach w styczniu stężenia siarki były najwyższe. Największa różnica sezonowa obserwowana jest dla wartości stężeń oraz median między innymi chloru (Cl), czy bromu (Br), obu frakcji, wyznaczników spalania paliw stałych, a w przypadku Cl również, posypywanie ulic solą podczas okresu zimowego. Dlatego charakteryzują się wyższymi wartościami stężeń w okresie grzewczym (listopad, grudzień, styczeń, luty, marzec) niż poza nim. Wartości stężeń i median potasu (K), który jest efektem spalania biomasy, są nieznacznie wyższe dla sezonu grzewczego w przypadku obu frakcji. Dla żelaza (Fe) nie można stwierdzić jednoznacznie charakterystyki sezonowej. Pierwiastek ten pochodzi szczególnie z pyłu glebowego, okładzin hamulcowych, czy przemysłu; a zanieczyszczenia te są charakterystyczne dla grubych ziaren frakcji pyłu  $PM_{10}$  (Galon-Negru i in., 2019; Sharma i in., 2023). Dla cynku (Zn) zaobserwowano wyższe wartości stężeń i median w pyłe  $PM_{10}$ , lecz trudno mówić tu o typowej zmienności sezonowej. W tym przypadku wyższe stężenia cynku (Zn) występują dla marca, lipca, listopada, grudnia oraz lutego niż dla pozostałych miesięcy, szczególnie dla pyłu  $PM_{10}$ . Dla pierwiastka ołowiu (Pb) można zauważyć zmienność sezonową wraz z najwyższymi stężeniami występującymi w marcu oraz od listopada do lutego dla obu frakcji, czyli dla okresu grzewczego. Poza tym stężenia Si, Ca zarówno dla frakcji  $PM_{2.5}$  i  $PM_{10}$  wykazują stałe wartości; podobnie jak i wartości stężeń Al, Rb, Sr we frakcji  $PM_{10}$  wykazują stały udział podczas całego roku.





Rysunek 17. Wykresy skrzynkowe z kwartylami, wartościami minimalnymi i maksymalnymi, z poziomą linią oznaczającą medianę dla stężeń pierwiastków chemicznych: S, Cl, K, Fe.



Rysunek 18. Wykresy skrzynkowe z kwartylami, wartościami minimalnymi i maksymalnymi, z poziomą linią oznaczającą medianę dla stężeń pierwiastków chemicznych: Zn, Br, Pb.

### 7.3 Analiza eBC metodą optyczną próbek zanieczyszczeń powietrza PM<sub>2.5</sub>

Wyniki stężeń ekwiwalentu black carbon (eBC) zostały wyznaczone dla długości fali 639 nm. eBC pochodzi między innymi ze spalania paliw kopalnych, czy silników diesla. Wartości otrzymane przez odjęcie stężenia BC dla długości fali 1050 nm od stężenia dla 405 nm są identyfikowane jako BC<sub>bb</sub>, czyli black carbon pochodzący z niecałkowitego spalania biomasy.

Ze względu na dostępne informacje oraz sposób obliczeń wraz z interpretacją danych rekomendowany przez producenta MABI stężenia ekwiwalentu black carbonu (eBC) zostały przedstawione w µg/m<sup>3</sup> tylko dla pyłu PM<sub>2.5</sub>.

Pomiaru transmisji dla każdej próbki dokonano dwukrotnie: przed i po ekspozycji na zanieczyszczenia pyłowe dla każdej długości fali. Na podstawie uzyskanych pomiarów obliczono współczynnik absorpcji światła –  $b_{abs}$  ( $Mm^{-1}$ ) dla każdej długości fali według poniższego wzoru:

$$b_{abs} = 10^2 \cdot \frac{A}{V} \cdot \ln \left[ \frac{I_0}{I} \right] \quad (19)$$

gdzie  $I_0$  i  $I$  są wartościami transmisji światła przez filtr przed i po ekspozycji,  $A$  to pole powierzchni napylonej części filtra ( $cm^2$ ) i  $V$  to objętość powietrza przepuszczonego przez filtr w czasie poboru próbek ( $m^3$ ).

Stężenie black carbon (BC) w  $ng/m^3$  zostało wyznaczone dla każdej długości fali na podstawie poniższego wzoru:

$$BC = \frac{10^5 \cdot A}{\varepsilon \cdot V} \cdot \ln \left[ \frac{I_0}{I} \right] = \frac{10^3 \cdot b_{abs}}{\varepsilon} \quad (20)$$

gdzie  $\varepsilon$  to masowy współczynnik absorpcji ( $m^2/g$ ). Stężenie eBC w niniejszej pracy zostało obliczone według równania 20, gdzie masowy współczynnik absorpcji przyjęto równy  $\varepsilon = 6,0$  dla długości fali  $\lambda = 639$  nm, zgodnie z zaleceniami ANSTO (Cohen, 2020).

Dołączona dokumentacja do urządzenia MABI przedstawia wyniki analiz, testów oraz masowe współczynniki absorpcji dla różnych typów filtrów przy wszystkich długościach fal. Powyższy wzór został zaczerpnięty z tej dokumentacji (Atanacio i in., b.d.; Cohen, 2020; Taha i in., 2007). Masowy współczynnik absorpcji dla pozostałych długości fal został otrzymany na podstawie poniższego wzoru:

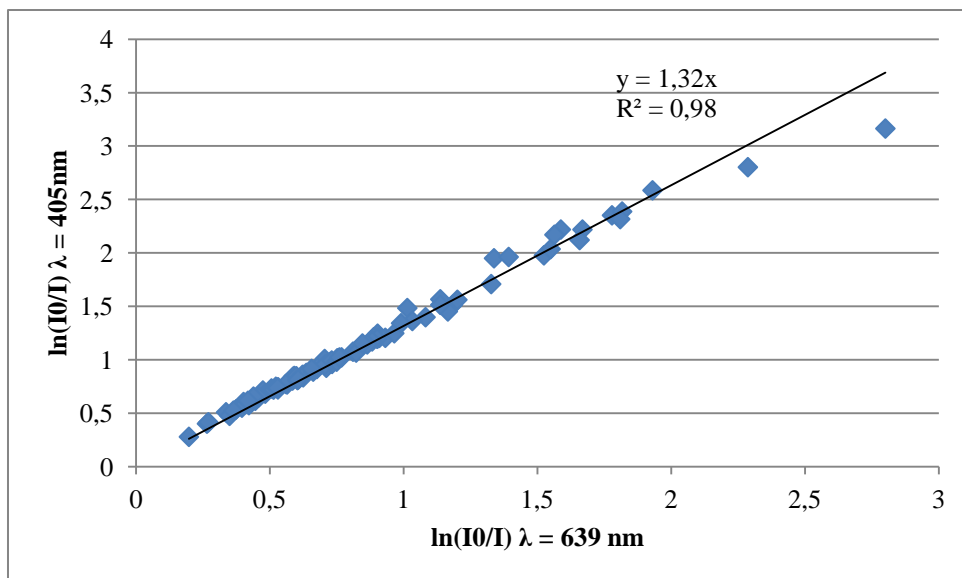
$$\varepsilon(\lambda_1) = \varepsilon(\lambda_2) \cdot gradient \left( \frac{\lambda_2}{\lambda_1} \right) \quad (21)$$

Rysunek 19 przedstawia wykres  $\ln(I_0/I)$  dla długości fali  $\lambda = 405$  nm i  $\lambda = 639$  nm. Gradient (wartość współczynnika kierunkowego) otrzymany dla długości fali 405 nm został użyty w celu obliczenia masowego współczynnika absorpcji według wzoru 21. Wartość masowego współczynnika absorpcji dla  $\lambda = 639$  nm została przyjęta z raportu Cohen i była równa 6,0 (Cohen, 2020). Wykonano wykresy dla każdej długości fali między 405 nm a 1050 nm względem długości 639 nm, w wyniku czego otrzymano masowe współczynniki absorpcji w zakresie 4,4  $m^2/g$  do 8  $m^2/g$ . dla analizowanych długości fal. Stężenie BCbb zostało uzyskane w wyniku rachunku odejmowania danych stężenia BC dla długości fali  $\lambda = 1050$  nm od stężenia BC dla długości fali  $\lambda = 405$  nm.

Wyniki stężeń otrzymane przy pomocy urządzenia MABI, zostały obliczone według metodologii opisanej powyżej, co dało informację o masowym współczynniku absorpcji, a w konsekwencji wyznaczono wartość ekwiwalentu black carbon-u na podstawie wzoru 20. Masowy współczynnik absorpcji został przedstawiony jako:

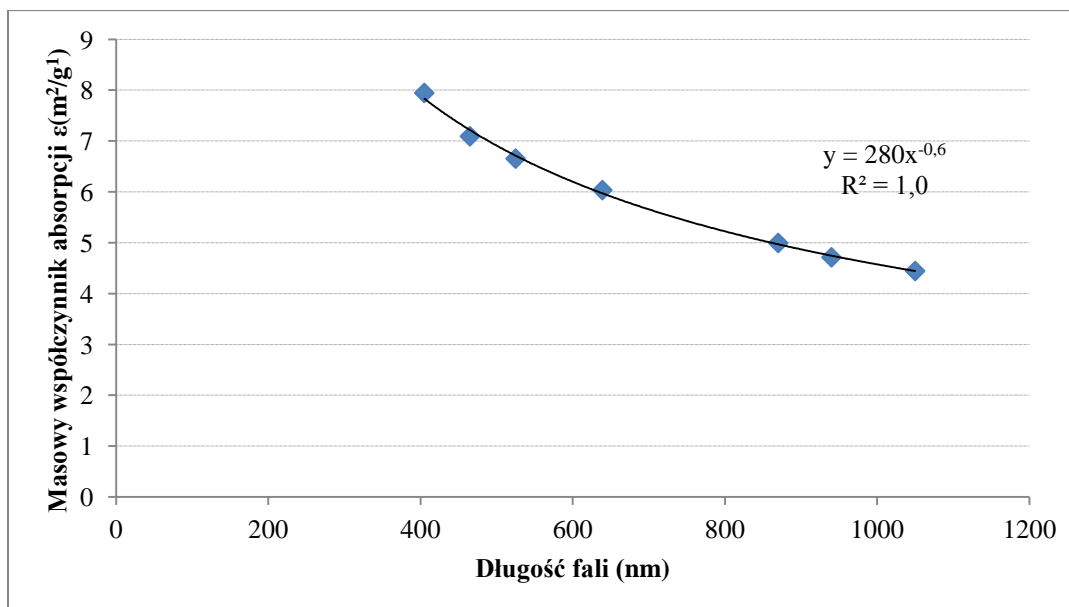
$$\varepsilon(\lambda) = a \cdot \lambda^{-\alpha} \quad (22)$$

gdzie  $a$ ,  $\alpha$  to stałe i  $\alpha$  to współczynnik Angstroma (ang. *absorption Angstrom exponent*)



Rysunek 19. Wykres  $\ln(I_0/I)$  dla długości fali  $\lambda = 405 \text{ nm}$  od  $\ln(I_0/I)$  dla długości fali  $\lambda = 639 \text{ nm}$ , gdzie gradient  $\left(\frac{\lambda_2}{\lambda_1}\right) = 1,32$  i  $\varepsilon(\lambda_{405}) = 7,95 \text{ m}^2/\text{g}$ .

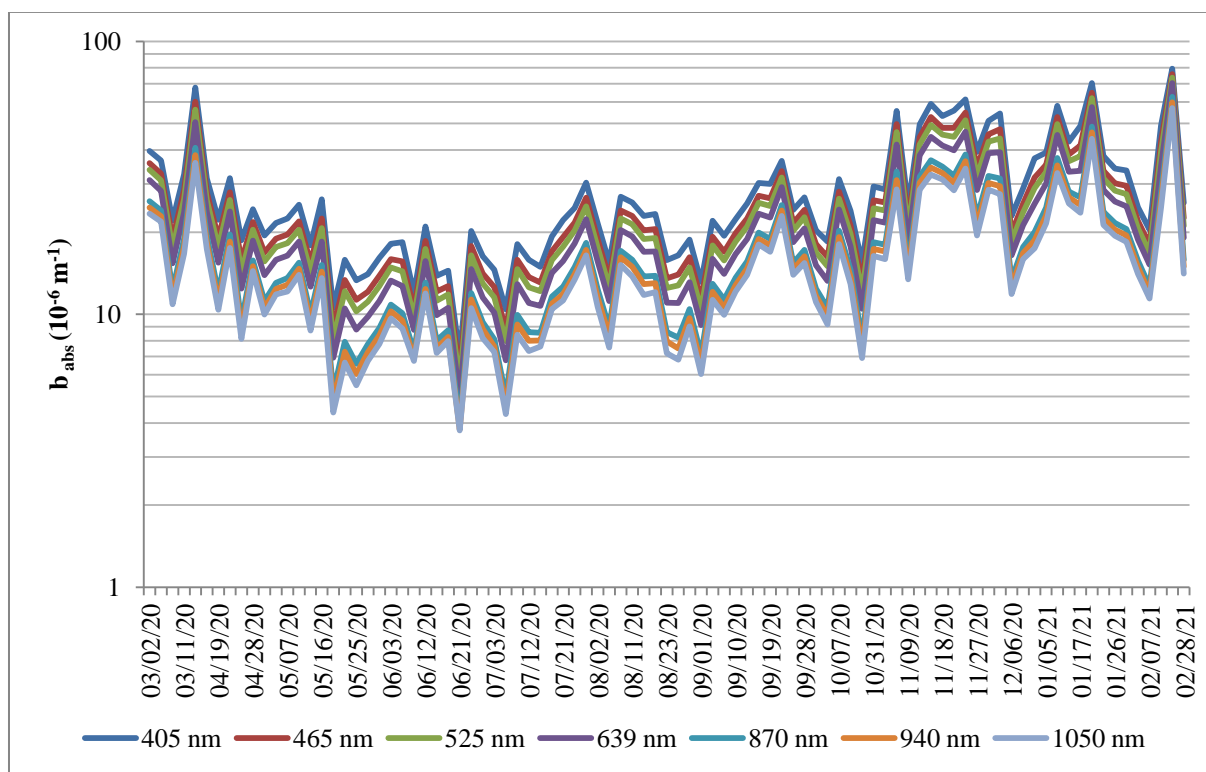
Rysunek 20 przedstawia wartości masowych współczynników absorpcji dla każdej długości fali. Współczynnik dopasowania wyniósł  $a = 280$  i  $\alpha = 0,6$ . Zauważalna jest bardzo silna korelacja z współczynnikiem dopasowania  $R^2$ . Kształt krzywej dopasowania jest zgodny z oczekiwaniami, przedstawionymi w badaniach zespołu producentów MABI, a wartości masowych współczynników absorpcji mieszczą się w przedziale od  $4,4 \text{ m}^2/\text{g}$  –  $8 \text{ m}^2/\text{g}$ , co jest zgodne z wartościami rekomendowanymi (Atanacio i in., b.d.).



Rysunek 20. Zależność masowego współczynnika absorpcji ( $\varepsilon$ ) od długości fal ( $\lambda$ ).

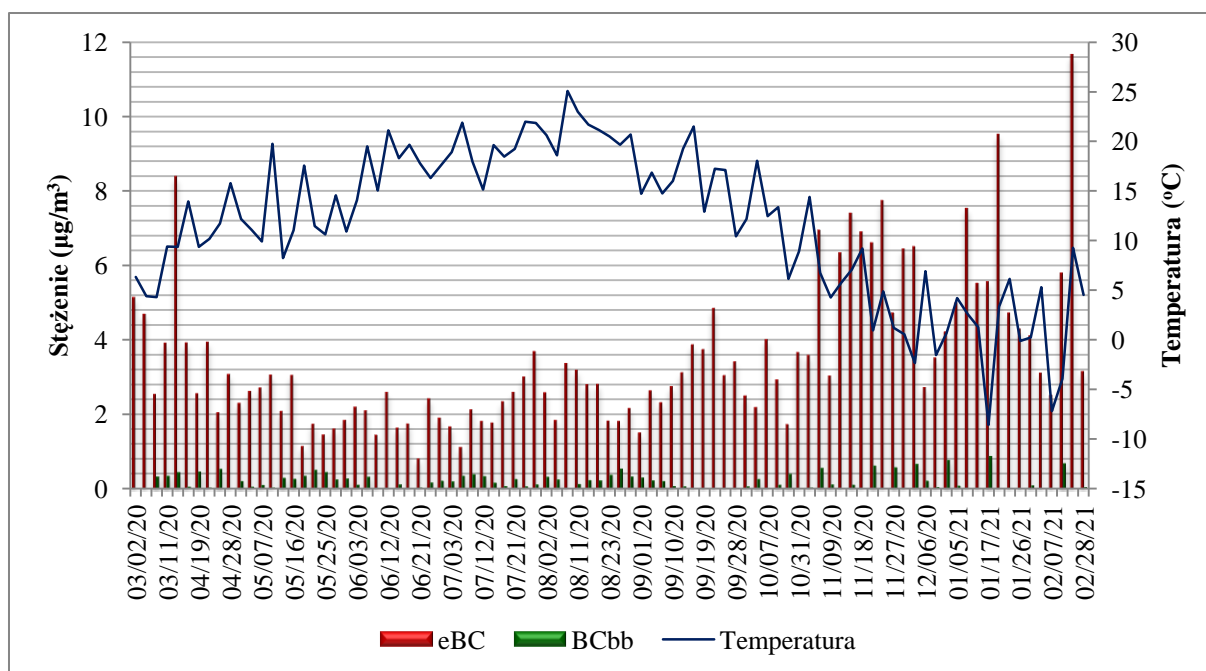
Na Rysunku 21 przedstawiono przebieg współczynnika absorpcji światła. Zaobserwowano silną fluktuację wartości współczynnika podczas całego analizowanego okresu. Współczynnik absorpcji światła przyjmuje najwyższe wartości podczas sezonu grzewczego, natomiast najniższe w czerwcu i lipcu. Świadczy to o zwiększonej emisji eBC w czasie sezonu zimowego. Może być to związane z potrzebą ogrzewania domów oraz zwiększonym ruchem samochodowym, dlatego mowa tu między innymi o emisji pochodzącej z silników diesla, czy

niskiej emisji (np.: ze spalaniem węgla) (Minderytė i in., 2023). Kształt krzywych oraz przyjęte wartości współczynnika absorpcji światła na wykresie, są porównywalne dla danych otrzymanych podczas badań przez ośrodek naukowy w Grecji w 2017 roku (Diapouli, Kalogridis, i in., 2017).



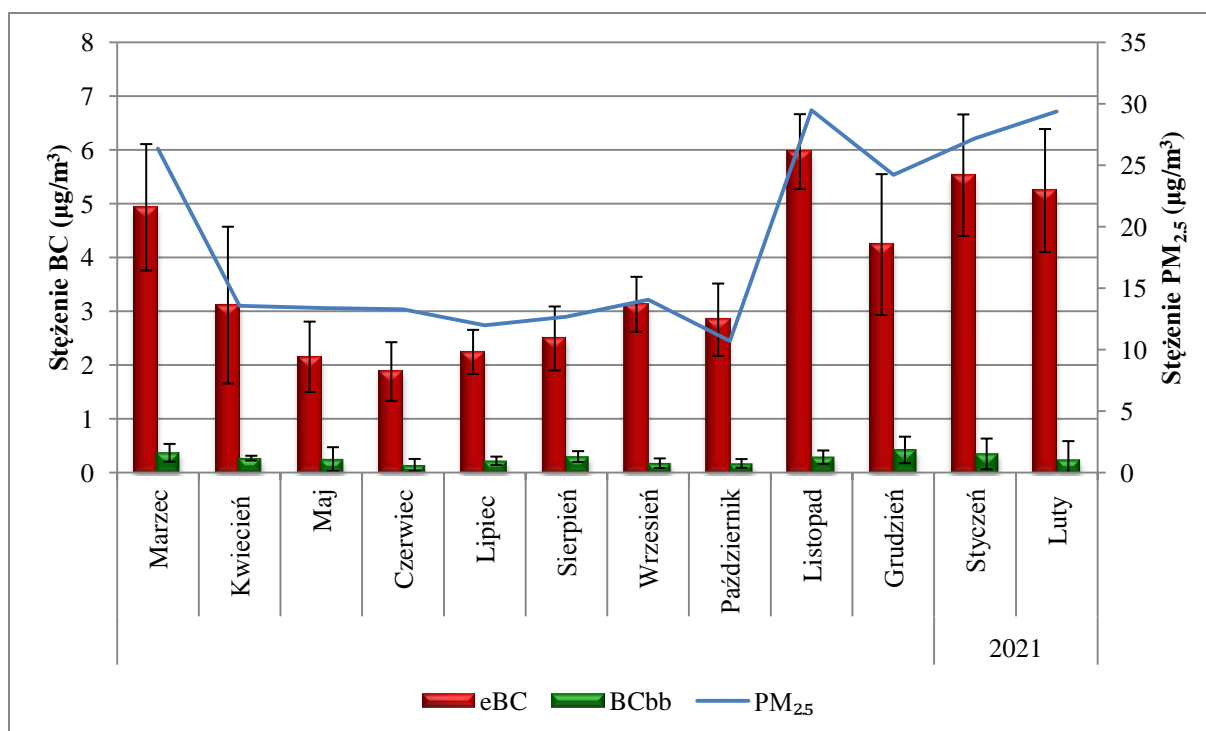
Rysunek 21. Współczynnik absorpcji światła ( $b_{abs}$ ) dla siedmiu długości fali ( $\lambda$ ) frakcji pyłu  $PM_{2.5}$ .

Stężenie eBC i BC<sub>bb</sub> mieściło się w zakresie  $0,82 \mu\text{g}/\text{m}^3 - 11,64 \mu\text{g}/\text{m}^3$  i  $0,001 \mu\text{g}/\text{m}^3 - 0,86 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . Rysunek 22 i 23 przedstawia wzrost stężenia BC w marcu, listopadzie, grudniu oraz lutym, podczas gdy w maju, czerwcu i lipcu dostrzegalne są niższe wartości stężenia co jest efektem spalania paliw kopalnych w sezonie zimowym. Co więcej bezwietrzna pogoda i niska temperatura przyczynia się do braku ruchów powietrza co skutkuje miejscową akumulacją zanieczyszczeń, prowadzącą do wzrostu stężenia  $PM_{2.5}$  oraz eBC w mieście. Próbką z dnia 25 lutego 2021 wykazała największe stężenie dobowe eBC. Również w tym dniu warunki atmosferyczne sprzyjały miejscowej akumulacji zanieczyszczeń między innymi ze względu na brak porywistego wiatru ( $0,8 \text{ m/s}$ ), brak opadów deszczu, i wysoką temperaturę ( $9 \text{ }^\circ\text{C}$ ) jak na sezon zimowy. Podobną tendencję wzrostu stężenia eBC zimą zaobserwowano podczas badań przeprowadzonych w Atenach. Dane wskazują na duży wzrost stężenia eBC w miesiącach zimowych, gdy temperatura powietrza spada i zachodzi potrzeba ogrzewania domów (Diapouli, Kalogridis, i in., 2017).

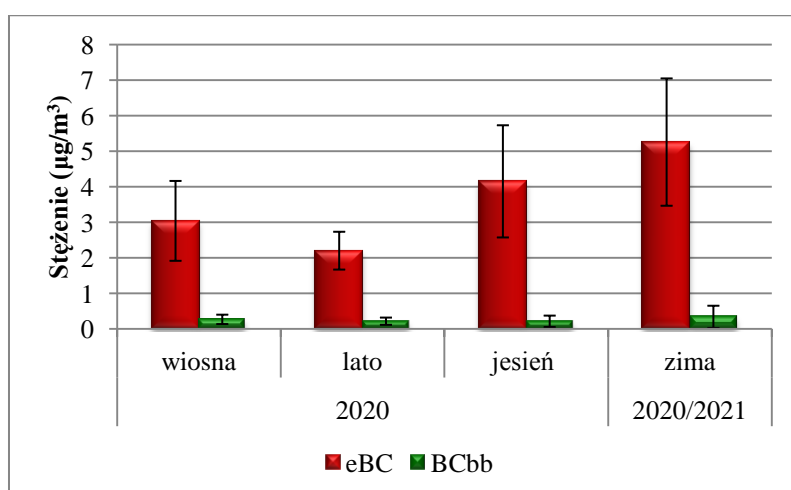


Rysunek 22. Zestawienie dziennych wartości stężeń eBC (639 nm), BCbb (405 nm – 1050 nm) oraz temperatury.

Średnie sezonowe stężenia eBC i BCbb przedstawiono na rysunku 24. Średnie stężenie eBC było najwyższe zimą ( $5,3 \pm 1,8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) i najniższe latem ( $2,2 \pm 0,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ). Natomiast średnie stężenie BCbb wynosiło  $0,4 \pm 0,3 \mu\text{g}/\text{m}^3$  zimą, a  $0,2 \pm 0,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$  latem. Wartości stężeń eBC i BCbb otrzymane podczas wykonywania niniejszych badań są porównywalne z dostępnymi danymi otrzymanymi w Zabrze, gdzie uzyskano wartości odpowiednio dla sezonu grzewczego  $4,70 \pm 3,13 \mu\text{g}/\text{m}^3$  i nie grzewczego  $1,75 \pm 1,26 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (Zioła i in., 2021). Z kolei badania przeprowadzone w Liverpoolu w 2019/2020 pokazały wartości eBC dla frakcji  $\text{PM}_{2,5}$  rzędu  $0,2 - 6 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (Manohar i in., 2021). Pomiary z roku 2018/2019 opublikowane przez Kebe et al. przedstawiają średnie roczne stężenie eBC równe  $3,6 \pm 0,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$  w  $\text{PM}_{2,5}$  w Dakarze (Senegal) i są porównywalne z danymi otrzymanymi w niniejszej pracy przy średniej rocznej równiej  $3,5 \pm 1,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (Kebe i in., 2021b).

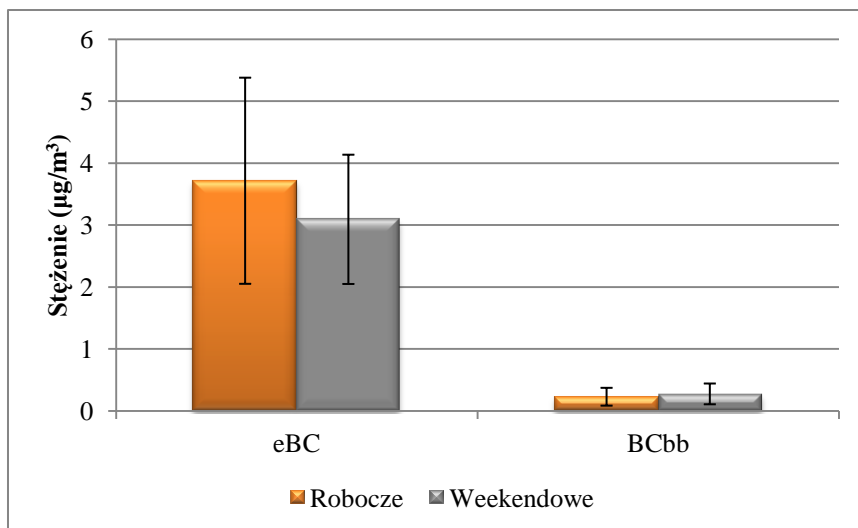


Rysunek 23. Średnie miesięczne wartości stężeń eBC (639 nm), BCbb (405 nm – 1050 nm) wraz z PM<sub>2.5</sub>.



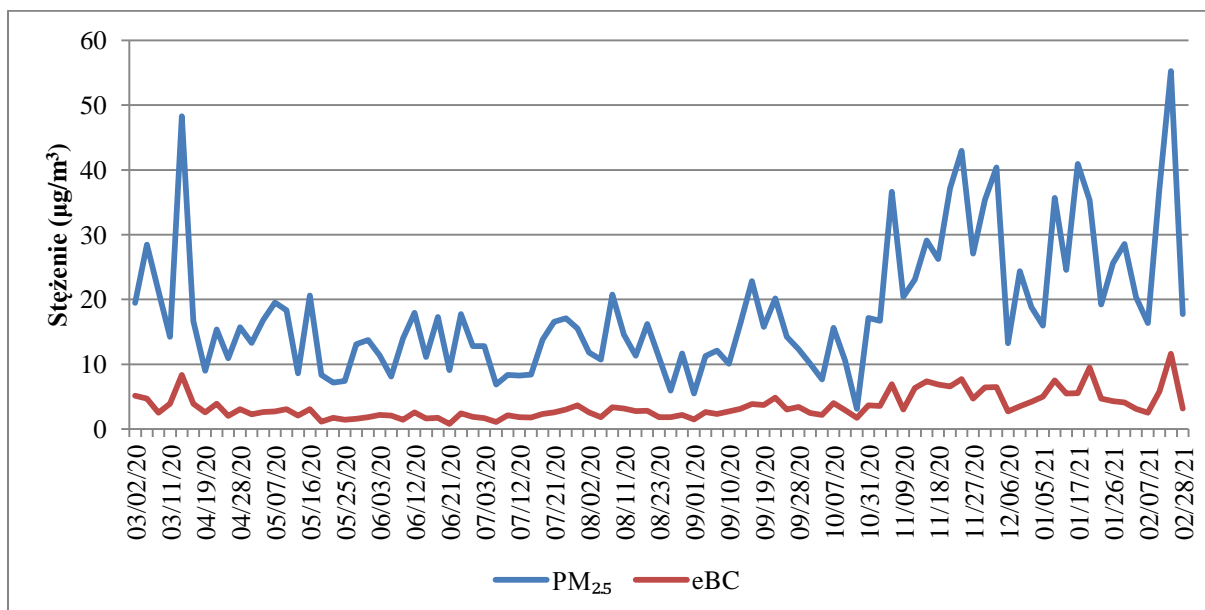
Rysunek 24. Średnie sezonowe wartości eBC (639 nm) oraz BCbb (405 nm – 1050 nm).

Na podstawie wyników zaprezentowanych na rysunku 25, stwierdzono wyższe o 21% stężenie eBC podczas dni roboczych niż w weekendy. Zależność ta może być związana z większym ruchem samochodowym podczas dni roboczych niż w weekendy. Dane Wydziału Miejskiego Inżyniera Ruchu wskazują, iż ruch drogowy w weekendy był znacznie mniejszy niż w dni robocze w badanym okresie – szczególnie ruch był najniższy w niedziele (Wydział Miejskiego Inżyniera Ruchu, 2020).



Rysunek 25. Średnie stężenia eBC (639 nm) oraz BCbb (405 nm – 1050 nm) dla dni roboczych i weekendowych.

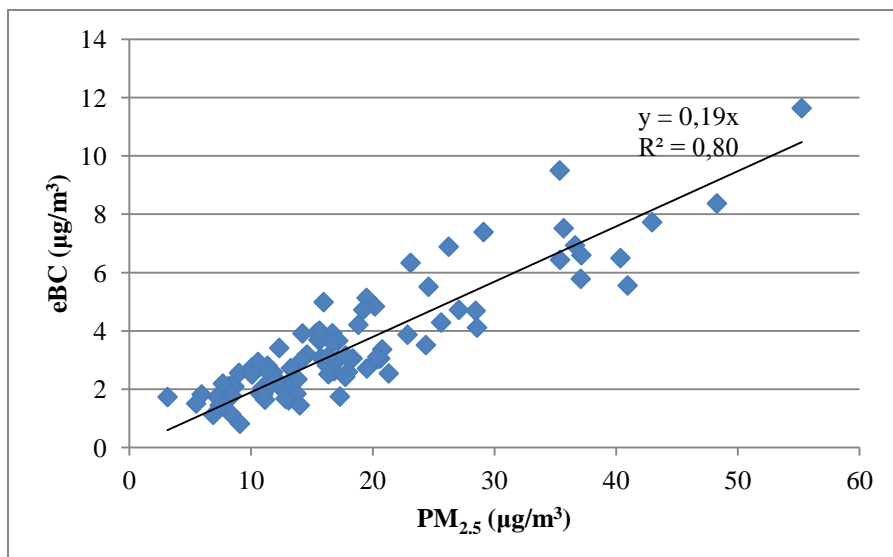
Rysunek 26 przedstawia wykres zestawienia dobowych stężeń  $PM_{2.5}$  i eBC. Zaobserwowano silne wahania stężeń pyłu  $PM_{2.5}$  wraz z wysokimi wartościami szczególnie w sezonie zimowym. Również w tym sezonie stężenia eBC miały wyższe wartości (z przedziału  $2,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$  –  $11,6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ), niż podczas miesięcy letnich ( $2,2 \mu\text{g}/\text{m}^3$  –  $3,7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ).



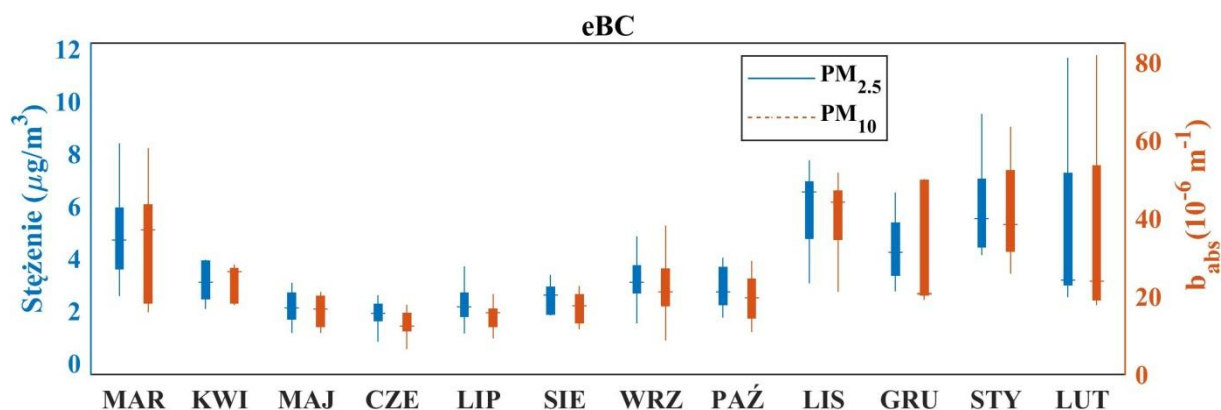
Rysunek 26. Dobowe stężenie pyłu  $PM_{2.5}$  oraz eBC.

Wykres na rysunku 27 przedstawia związek pomiędzy eBC a  $PM_{2.5}$ . Można dostrzec dobre dopasowanie prostej regresji gdzie  $R^2 = 0,8$ , co świadczy o dobrej korelacji. Na podstawie wykresu, możemy powiedzieć, iż 19% masy pyłu  $PM_{2.5}$  należy do eBC. Podobnej obserwacji dokonano w Liverpoolu (Anglia) gdzie stosunek eBC/ $PM_{2.5}$  wyniósł 21%, natomiast dla Newcastle (Anglia) był na poziomie 13% (Cohen i in., 2000; Duc i in., 2020).





Rysunek 27. Regresja liniowa dla stężeń eBC względem  $PM_{2,5}$ .



Rysunek 28. Wykres skrzynkowy z kwartylami, wartościami minimalnymi i maksymalnymi, z poziomą linią oznaczającą medianę dla stężeń eBC w pyłe  $PM_{2,5}$  i współczynnika absorpcji dla pyłu  $PM_{10}$ .

Rysunek 28 pokazuje, że stężenia i mediany dla ekwiwalentu black carbonu (eBC) w pyłe  $PM_{2,5}$  przyjmują wyższe wartości dla okresu grzewczego (marzec, listopad, grudzień styczeń czy luty) co jest związane ze zwiększonym spalaniem paliw. Dla pyłu  $PM_{10}$  zostały przedstawione wartości współczynnika absorpcji przy długości fali  $\lambda = 639$  nm. Wykazuje on taką samą zmienność sezonową jak wartości stężeń eBC w pyłe  $PM_{2,5}$ . Ze względu między innymi na brak wyznaczonego masowego współczynnika absorpcji dla filtrów teflonowych dla frakcji  $PM_{10}$ ; nie można wyznaczyć stężenia eBC we frakcji  $PM_{10}$ . Natomiast w celach poglądowych, w załączniku D, przedstawiono współczynnik absorpcji światła ( $b_{abs}$ ) dla siedmiu długości fali ( $\lambda$ ) frakcji pyłu  $PM_{10}$ .

Dodatkowo w załączniku G przedstawiono krótką analizę dotyczącą pomiarów termooptycznych węgla elementarnego (EC) i organicznego (OC).

#### 7.4 Analiza składu jonowego próbek zanieczyszczeń powietrza PM<sub>2.5</sub> i PM<sub>10</sub>

W tabeli poniżej przedstawiono zestawienie wartości średnich rocznych stężeń jonów rozpuszczalnych w wodzie we frakcjach pyłu PM<sub>2.5</sub> i PM<sub>10</sub>.

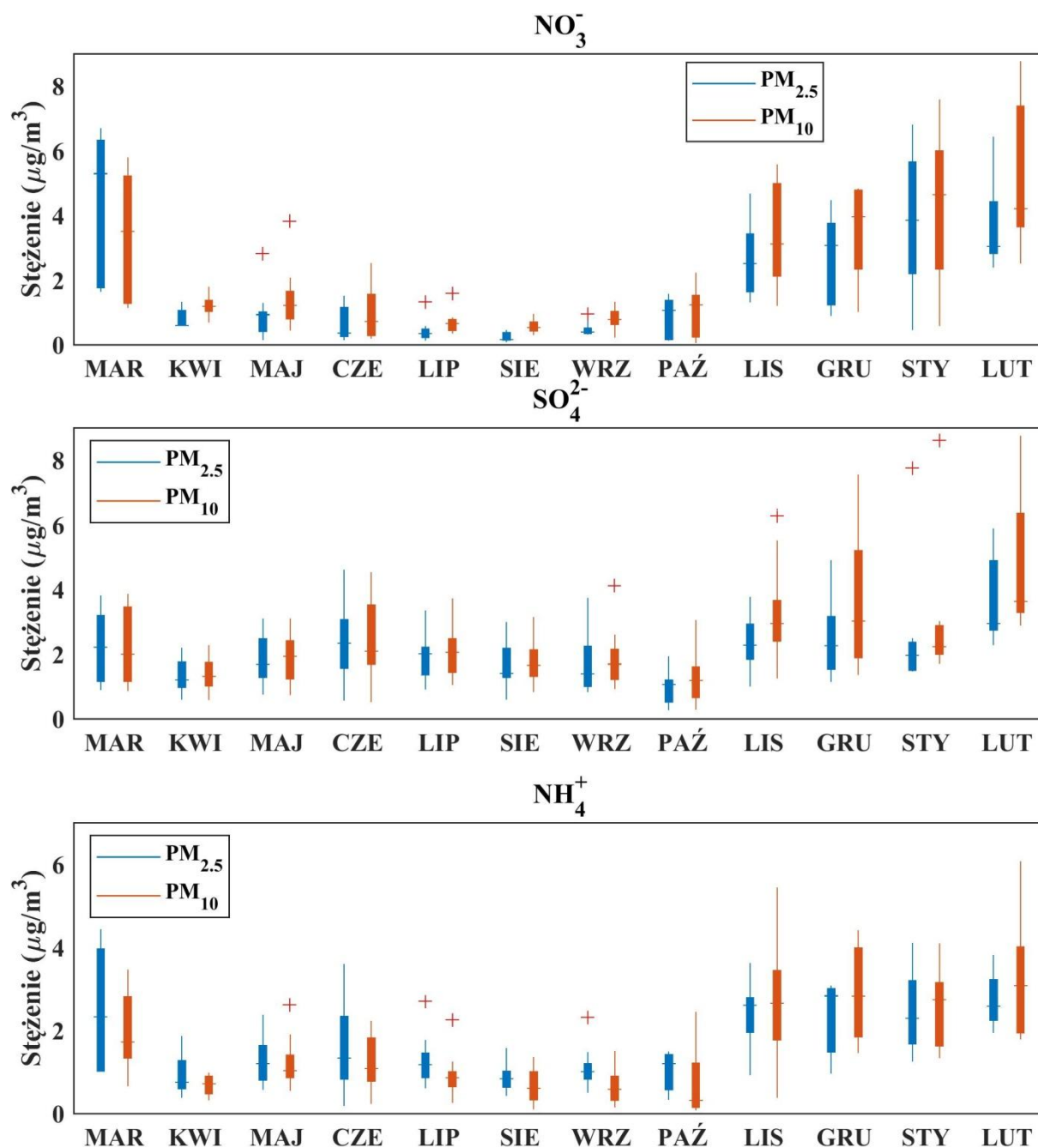
Tabela 6. Zestawienie rocznych stężeń jonów w PM podane w ng/m<sup>3</sup>.

Jon	PM <sub>2.5</sub>					PM <sub>10</sub>					PM <sub>2.5</sub> PM <sub>10</sub>
	Średnia	SD*	Min**	Max***	Mediana	Średnia	SD*	Min**	Max***	Mediana	
Cl <sup>-</sup>	1292	1044	93	5079	828	1984	1907	88	19195	869	0,65
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1600	1400	79	6799	961	1963	1480	52	8765	1182	0,80
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	126	38	77	249	113	148	47	76	340	124	0,85
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	2070	870	264	7760	1935	2420	1130	286	8752	2053	0,86
Na <sup>+</sup>	196	69	90	563	170	357	205	93	1756	277	0,55
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	1620	810	183	4430	1283	1534	970	77	6062	1170	1,06
K <sup>+</sup>	244	103	51	1022	213	313	170	50	1629	249	0,78
Ca <sup>2+</sup>	353	230	104	2093	209	897	560	91	3557	690	0,39

\*SD (standard deviation) – rozrzut wyników w badanym okresie; \*\*Min – wartość minimalna w badanym okresie; \*\*\*Max – wartość maksymalna w badanym okresie;  $\frac{PM_{2.5}}{PM_{10}}$  – stosunek wartości średniej stężeń jonów we frakcji PM<sub>2.5</sub> do wartości średniej stężeń jonów we frakcji PM<sub>10</sub>.

Analizowane jony stanowią 41,7% frakcji PM<sub>2.5</sub> oraz 33,1% frakcji PM<sub>10</sub>. Średnie stężenia jonów we frakcji PM<sub>2.5</sub> przedstawiają się w następujący sposób (od najwyższej wartości): SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>>NH<sub>4</sub><sup>+</sup>>NO<sub>3</sub><sup>-</sup>>Cl<sup>-</sup>>Ca<sup>2+</sup>>K<sup>+</sup>>Na<sup>+</sup>>PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>. Natomiast we frakcji pyłu PM<sub>10</sub>: SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>>Cl<sup>-</sup>>NO<sub>3</sub><sup>-</sup>>NH<sub>4</sub><sup>+</sup>>Ca<sup>2+</sup>>Na<sup>+</sup>>K<sup>+</sup>>PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>. Najwyższe średnie roczne wartości stężeń jonu SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> wynosiły odpowiednio: 2070 ± 870 ng/m<sup>3</sup> w PM<sub>2.5</sub> oraz 2420 ± 1130 ng/m<sup>3</sup> w PM<sub>10</sub>. Podobne wyniki stężeń jonów siarczanowych uzyskano w innych opublikowanych badaniach (Cheng i in., 2022; Correa i in., 2023; Galon-Negru i in., 2019; Samek, Turek-Fijak, i in., 2020). Za występowaniem SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> w powietrzu odpowiedzialne jest głównie spalanie paliw kopalnych, w szczególności węgla (Jiang i in., 2021). Roczna wartość stężenia NH<sub>4</sub><sup>+</sup> wyniosła 1620 ± 810 ng/m<sup>3</sup> dla frakcji PM<sub>2.5</sub> i 1534 ± 970 ng/m<sup>3</sup> dla PM<sub>10</sub>. NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> i Cl<sup>-</sup> emitowane są głównie przez źródła antropogeniczne między innymi powstają w wyniku procesów spalania, procesów przemysłowych czy rolniczych (Correa i in., 2023). Dla obu frakcji, najniższe wartości stężeń jonów wystąpiły w przypadku jonu PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> i wynosiły dla: PM<sub>2.5</sub> - 126 ± 38 ng/m<sup>3</sup>; dla PM<sub>10</sub> - 148 ± 47 ng/m<sup>3</sup>. Obecność w powietrzu PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> może być związana z rolnictwem, przemysłem oraz może pochodzić z gleby (Aboud i in., 2021; Fan i in., 2014). Ponad 80% jonów siarczanowych (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>), azotanowych (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>), amonowych (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>), fosforanowych (PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>), potasowych (K<sup>+</sup>) występuje we frakcji drobnej PM<sub>2.5</sub>.

Rysunek 29 przedstawia zestawienie miesięcznych stężeń jonów. Największa różnica sezonowa obserwowana jest dla wartości stężeń oraz median, obu frakcji, jonów amonowych (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) i jonów azotanowych (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>). Charakteryzują się one wyższymi wartościami stężeń w okresie grzewczym (listopad, grudzień, styczeń, luty, marzec) niż poza nim. Jony amonowe w obszarze miejskim często pochodzą z sektora energetycznego, w tym przemysłu i spalania paliw, co jest szczególnie zwiększone w sezonie grzewczym; a także z pojazdów na olej napędowy – diesel (Chianese i in., 2022). Natomiast jony azotanowe są również identyfikowane z przemysłem, jak i transportem (Cheng i in., 2022; Samek i in., 2017).

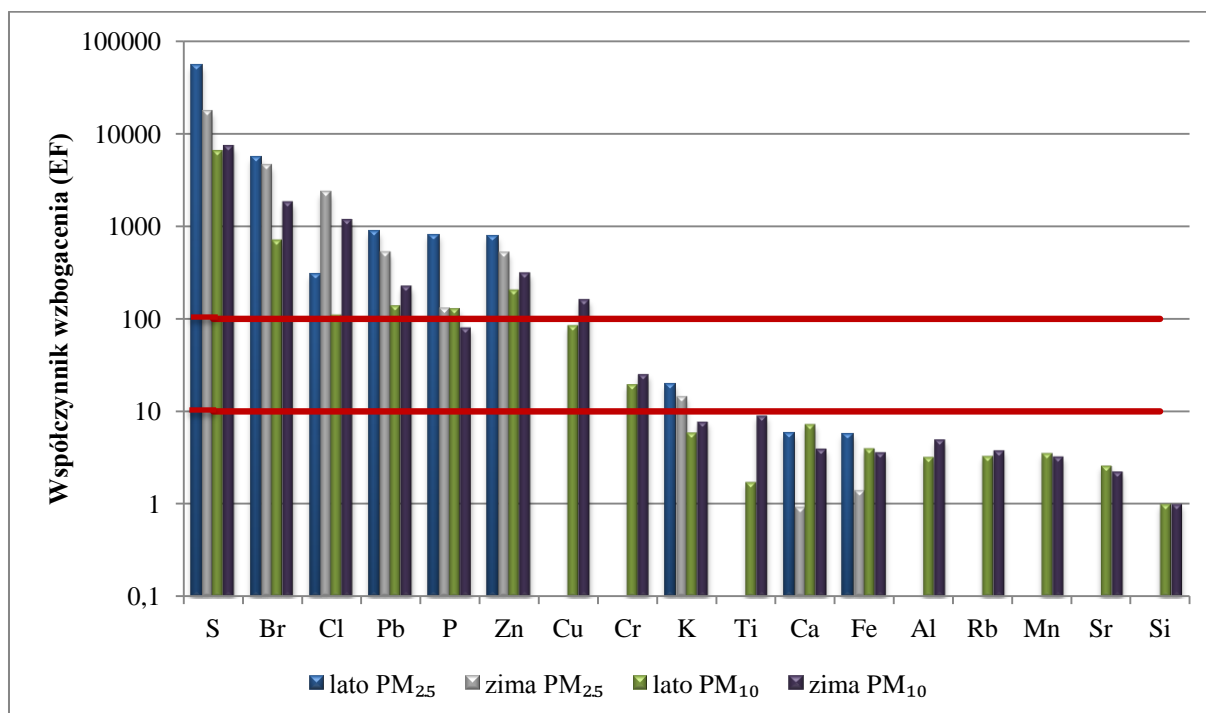


Rysunek 29. Wykresy skrzynkowe z kwartylami, wartościami minimalnymi i maksymalnymi, z poziomą linią oznaczającą medianę stężeń jonów:  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NH}_4^+$ .

Zimą, odnotowano największe średnie miesięczne stężenia  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NH}_4^+$  zarówno we frakcji  $\text{PM}_{2.5}$  jak i  $\text{PM}_{10}$ . Wartości średnich miesięcznych stężeń  $\text{K}^+$  były najwyższe w sezonie grzewczym, a najniższe latem, również w obu frakcjach. Jony te są charakterystyczne dla spalania paliw stałych i biomasy ( $\text{K}^+$ ), których wykorzystywanie zwiększone jest szczególnie zimą w celu ogrzania domów (Srivastava i in., 2021). Średnie miesięczne stężenia  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{Na}^+$  były najniższe. Średnie miesięczne stężenia  $\text{Ca}^{2+}$  w  $\text{PM}_{2.5}$  i  $\text{PM}_{10}$  były podobne w ciągu całego analizowanego okresu i wynosiły odpowiednio  $216 \text{ ng}/\text{m}^3$  -  $384 \text{ ng}/\text{m}^3$  w  $\text{PM}_{2.5}$  oraz  $693 \text{ ng}/\text{m}^3$  -  $931 \text{ ng}/\text{m}^3$  w  $\text{PM}_{10}$ . Wg literatury jon  $\text{Ca}^{2+}$  ma pochodzenie glebowe, jak również może pochodzić z prac budowlanych (Fan i in., 2014; Satsangi i in., 2013).

## 7.5 Źródła pochodzenia pyłów na podstawie współczynników wzbogacenia

Współczynnik wzbogacenia (EF) został obliczony na podstawie wzoru 15 przedstawionego w rozdziale 6.1. W niniejszej analizie jako pierwiastek referencyjny przyjęto krzem - Si ( $EF_{Si} = 1$ ) (Rogula-Kozłowska i in., 2016; Saliba i in., 2007; Samek, Turek-Fijak, i in., 2020). Skład górnej skorupy ziemskiej przyjęto za Rudnick (Rudnick i in., 2003). Współczynnik wyznaczono dla pierwiastków obu frakcji pyłu  $PM_{2.5}$  i  $PM_{10}$  podczas dwóch sezonów letniego (czerwiec, lipiec, sierpień) i zimowego (grudzień, styczeń, luty). Otrzymane wyniki przedstawiono na rysunku 30. Dodatkowo, na wykresie czerwoną linią zaznaczono wartość 10 oraz 100. Wartość EF poniżej 10 świadczy o naturalnym pochodzeniu pierwiastka, powyżej 100 o antropogenicznym, natomiast wartości między 10 a 100 wskazują na mieszane źródło pochodzenia pierwiastka.



Rysunek 30. Współczynnik wzbogacenia z podziałem na sezony.

Zarówno dla pyłu frakcji  $PM_{2.5}$  jak i  $PM_{10}$ , współczynnik wzbogacenia (EF) przyjął wartości poniżej 10 ( $EF < 10$ ) dla Ca i Fe. W przypadku frakcji  $PM_{2.5}$  wartości EF dla Ca była 6 razy większa, a dla Fe 4 razy większa latem niż zimą. Dla frakcji  $PM_{10}$ , EF poniżej 10 ( $EF < 10$ ) wystąpił również dla Al, K, Ti, Mn, Rb, Sr. Natomiast największa różnica wartości EF dla tej frakcji wystąpiła dla Ti, która latem była 5 razy mniejsza niż zimą. Wartość współczynnika EF poniżej 10 dla wymienionych pierwiastków sugeruje dominację pochodzenia naturalnego rozumiane między innymi jako: wietrzenie skał, nawiewane składniki z gleby, czy ze skorupy ziemskiej; co jest zgodne z ich obecnością głównie w cząstkach o większych rozmiarach (X. Wang i in., 2006). Należy jednak pamiętać iż, pochodzenie Ca może być nie tylko naturalne, ale także antropogeniczne jak np.: emisja z przemysłu cementowego czy budownictwa. Również obecność Fe i Mn może być powiązana z przemysłem metalurgicznym (Samek, Turek-Fijak, i in., 2020). Podobne obserwacje ( $EF < 10$ ) przedstawiono w następujących publikacjach: dla  $PM_{2.5}$  – Ca, Fe (Almeida, Manousakas, Diapouli, Kertesz, i in., 2020; Juda-Rezler i in., 2020; Lin i in., 2020; Mohammed i in., 2017; Samek, Turek-Fijak, i in., 2020); a dla  $PM_{2.5}$  i  $PM_{10}$  - Sr, Mn, Ca, Fe (X. Wang i in., 2006), Ca, Fe (Rogula-Kozłowska i in., 2011), Ti, Mn, Sr, Al, K (Oujidi i in., 2023).

Współczynnik wzbogacenia EF dla potasu (K) we frakcji PM<sub>2.5</sub> przyjął wartość świadcząca o mieszanym pochodzeniu pierwiastka ( $10 < EF < 100$ ). Z kolei dla frakcji PM<sub>10</sub> wartości EF pomiędzy 10, a 100 wystąpiły dla Cr, P (zimą), Cu (latem). Obecność K w pyłe jest charakterystyczna dla spalania biomasy. Natomiast antropogenicznymi źródłami Cr, P, Cu może być emisja spalinowa np.: z samochodów i przemysłu, ale także zanieczyszczenia pochodzące z eksploatacji samochodowej jak np.: zużycie sprzęgła czy hamulców. Uzyskane wyniki EF w powyższym przedziale ( $10 < EF < 100$ ) są podobne do tych wymienionych poniżej: dla PM<sub>2.5</sub> – K (W. Li i in., 2023), dla PM<sub>10</sub> – Cu (X. Wang i in., 2006), Cr (Mohammed i in., 2017), Cu i Cr (Nihalani i in., 2023; Oujidi i in., 2023)

Dla pyłu frakcji PM<sub>2.5</sub> jak i PM<sub>10</sub> współczynnik wzbogacenia przyjął wartości powyżej 100 ( $100 < EF$ ) dla następujących pierwiastków S, Br, Cl, Pb, P (dla PM<sub>10</sub> tylko latem) oraz Zn. W przypadku frakcji PM<sub>2.5</sub> największe różnice w wartościach współczynnika wzbogacenia zauważalne są dla P, którego wartość jest 6 razy większa latem niż zimą. Co więcej, dla obu frakcji wartość EF dla Cl była większa zimą niż latem - 8 razy w przypadku frakcji PM<sub>2.5</sub> i 11 razy większa dla frakcji PM<sub>10</sub>. Wartość EF zimą dla P i Pb była 6 krotnie większa dla frakcji PM<sub>2.5</sub> niż PM<sub>10</sub>, natomiast wartość EF dla S frakcji PM<sub>2.5</sub> była większa 8 razy niż dla PM<sub>10</sub>. EF przyjął wartości świadczące o pochodzeniu silnie antropogenicznym dla S, Cl, Br, Zn, Pb, które są charakterystyczne dla procesów spalania paliw kopalnych; ruchu samochodowego zarówno spalinowego (spalanie silników diesla i benzynowych), a także nie spalinowego (zużycie opon, korozje itp.) (Shaltout i in., 2020). Znaczącym źródłem pochodzenia Cl zimą może być sól drogowa i spalanie węgla (W. Li i in., 2023; Rai i in., 2021; Visser i in., 2015). Otrzymane wyniki ( $EF > 100$ ) są porównywalne z innymi badaniami przedstawionymi w publikacjach dla: PM<sub>2.5</sub> - Br (Shaltout i in., 2020), Br, Cl, S, Pb, Zn, P (Samek, Turek-Fijak, i in., 2020), Br, Zn, Pb (Rogula-Kozłowska i in., 2011); PM<sub>10</sub> - S, Br, Cl, Pb, P, Zn (Rai i in., 2021), Zn, S, Br, Pb (Nihalani i in., 2023); PM<sub>2.5</sub> i PM<sub>10</sub> - Pb, Zn (Mohammed i in., 2017), Zn (Oujidi i in., 2023; X. Wang i in., 2006).

Podsumowując powyższą analizę można stwierdzić, iż pierwiastki wskazujące na pochodzenie antropogeniczne mają współczynnik EF wyższy dla frakcji PM<sub>2.5</sub> niż dla PM<sub>10</sub>. Udział źródeł naturalnych we frakcji PM<sub>2.5</sub> jest mały (pierwiastków których wartości stężeń są powyżej LOD). Różnice pomiędzy wartościami EF dla pierwiastków frakcji PM<sub>2.5</sub> i PM<sub>10</sub> są znacznie mniejsze zimą. Obserwacja ta jest podobna do wyników analiz przedstawionych w innych publikacjach (Oujidi i in., 2023; Rogula-Kozłowska i in., 2011; X. Wang i in., 2006). Wyliczone wartości współczynników wzbogacenia dla pierwiastków są pierwszym, wstępnym oszacowaniem źródeł ich pochodzenia.

## 7.6 Źródła zanieczyszczeń pyłowych powietrza frakcji PM<sub>2.5</sub> i PM<sub>10</sub> wyznaczone metodą dodatkowej faktoryzacji macierzy (PMF)

### 1. Spalanie paliw stałych

Czynnik ten scharakteryzowany jest dla PM<sub>2.5</sub> przez: Cl (84% masy pyłu), NO<sub>3</sub><sup>-</sup> (69% masy pyłu), Zn (50% masy pyłu), Br (44% masy pyłu), K (44% masy pyłu), Pb (41% masy pyłu) oraz BC (37% masy pyłu) – rysunek 31. Dla PM<sub>10</sub> przez: Cl (81% masy pyłu), NO<sub>3</sub><sup>-</sup> (52% masy pyłu), Na<sup>+</sup> (46% masy pyłu), Br (42% masy pyłu), Cu (40% masy pyłu), Cr (34% masy pyłu), BC (31% masy pyłu), Pb (30% masy pyłu) - rysunek 32. Cl, Zn i Pb są wskaźnikami spalania węgla (Dai i in., 2015; Minguillón i in., 2007; Todorović i in., 2020). Wysoki wkład K wskazuje na spalanie biomasy (Manousakas i in., 2017). NO<sub>3</sub><sup>-</sup> i BC są produkowane podczas niekompletnego spalania paliw (Gertler i in., 2015; Petzold i in., 2013; Todorović i in., 2020). Dla obu frakcji występuje silna zmienność sezonowa z największym udziałem tego czynnika w okresie grzewczym od listopada do lutego oraz w marcu, co jest zauważalne na rysunku 33 i 34. Ze względu na rozmiar ziaren, zanieczyszczenia pochodzące ze spalania paliw stałych w większości gromadzą się we frakcji PM<sub>2.5</sub>. Analizując rysunek 33 i 34 można powiedzieć, że dla frakcji PM<sub>2.5</sub> w okresie grzewczym udział tego czynnika w PM<sub>2.5</sub> mieści się w przedziale 6,7 µg/m<sup>3</sup> (28 %) - 15,08 µg/m<sup>3</sup> (53 %). Natomiast dla PM<sub>10</sub> wartości przyjmują od 10,57 µg/m<sup>3</sup> (22 %) do 19,7 µg/m<sup>3</sup> (46 %).

### 2. Transport drogowy – procesy spalania

Transport drogowy zidentyfikowany został dla PM<sub>2.5</sub> na podstawie: S (53% masy pyłu), P (44% masy pyłu), Na<sup>+</sup> (31 % masy pyłu), K (23 % masy pyłu), Pb (22 % masy pyłu), BC (22 % masy pyłu), Br (20 % masy pyłu). Natomiast dla PM<sub>10</sub> na podstawie: S (45 % masy pyłu), P (28 % masy pyłu), Cr (20 % masy pyłu), Pb (18 % masy pyłu), BC (18 % masy pyłu) i Br (17% masy pyłu). Zn jest głównym dodatkiem oleju napędowego (Diapouli, Manousakas, i in., 2017). BC jest produkowany podczas niecałkowitego spalania paliw np.: przez silniki diesla, a także węgla (Cohen, 2020; Tuso i in., 2020). Również Br jest identyfikatorem procesów spalania w silnikach diesla (Friend i in., 2011). Analizując rysunek 33 i 34, udział czynnika w PM<sub>2.5</sub> był na podobnym poziomie w całym okresie poboru i mieścił się w zakresie od 3,45 µg/m<sup>3</sup> do 7,84 µg/m<sup>3</sup>, z nieznacznym wzrostem stężenia podczas lipca, sierpnia i lutego wynoszącym 7,03 µg/m<sup>3</sup> - 7,84 µg/m<sup>3</sup>. Najniższy udział w PM<sub>10</sub> zaobserwowano w kwietniu (2,15 µg/m<sup>3</sup>), a najwyższy w grudniu (9,03 µg/m<sup>3</sup>), jednak w pozostałych miesiącach można mówić o braku zmienności sezonowej gdzie stężenia miesięczne dla tego czynnika zawierały się w przedziale od 3,81 µg/m<sup>3</sup> do 8,86 .

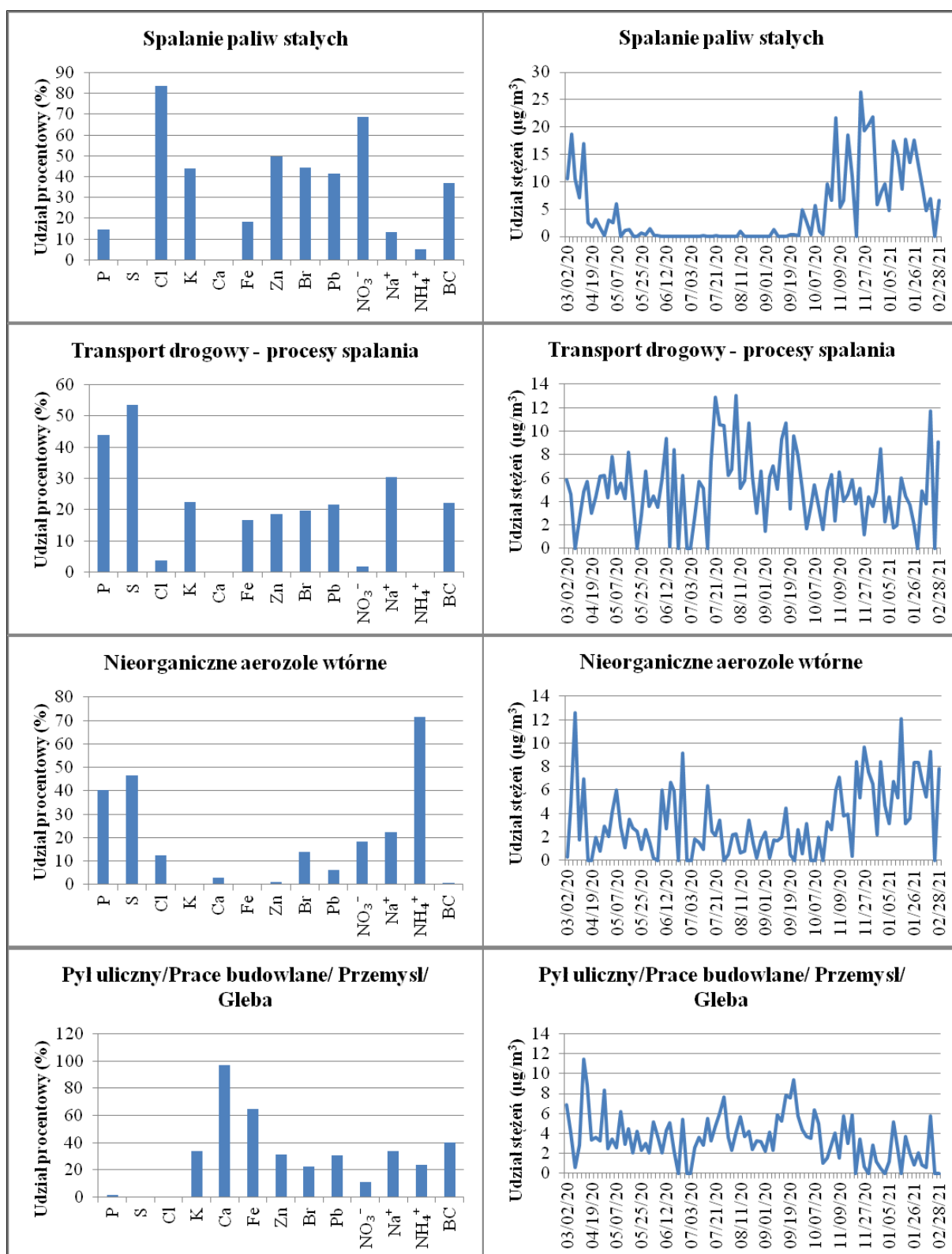
### 3. Nieorganiczne aerozole wtórne

We frakcji PM<sub>2.5</sub> źródło to charakteryzowane jest szczególnie przez: NH<sub>4</sub><sup>+</sup> (71 % masy pyłu), S (47% masy pyłu), P (40% masy pyłu), Na<sup>+</sup> (22% masy pyłu). Natomiast we frakcji PM<sub>10</sub> występują: NH<sub>4</sub><sup>+</sup> (72 % masy pyłu), S (33 % masy pyłu), NO<sub>3</sub><sup>-</sup> (31 % masy pyłu), Br (28 % masy pyłu), Pb (26 % masy pyłu), Zn (24 % masy pyłu), Rb (22 % masy pyłu). Literatura przypisuje następującym składnikom chemicznym NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, S, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> jako źródło nieorganiczne aerozole wtórne (Crilley i in., 2017; Tian i in., 2018; Viatte i in., 2021). We frakcji PM<sub>2.5</sub> zaobserwowano zmienność sezonową udziału tego źródła z wyjątkiem czerwca, podczas którego zaobserwowano wzrost udziału tego czynnika do poziomu sezonu zimowego. Podobne zjawisko odnotowano podczas badań przeprowadzonych w Pekinie w latach 2016/2017 (Srivastava i in., 2021). Natomiast udział tego źródła we frakcji PM<sub>10</sub> pokazuje zmienność sezonową z wyższymi stężeniami od listopada (9,95 µg/m<sup>3</sup>) do lutego (12,45

$\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) w porównaniu do pozostałych miesięcy dla których średnie stężenia były od 2,31  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  do 6,43  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ .

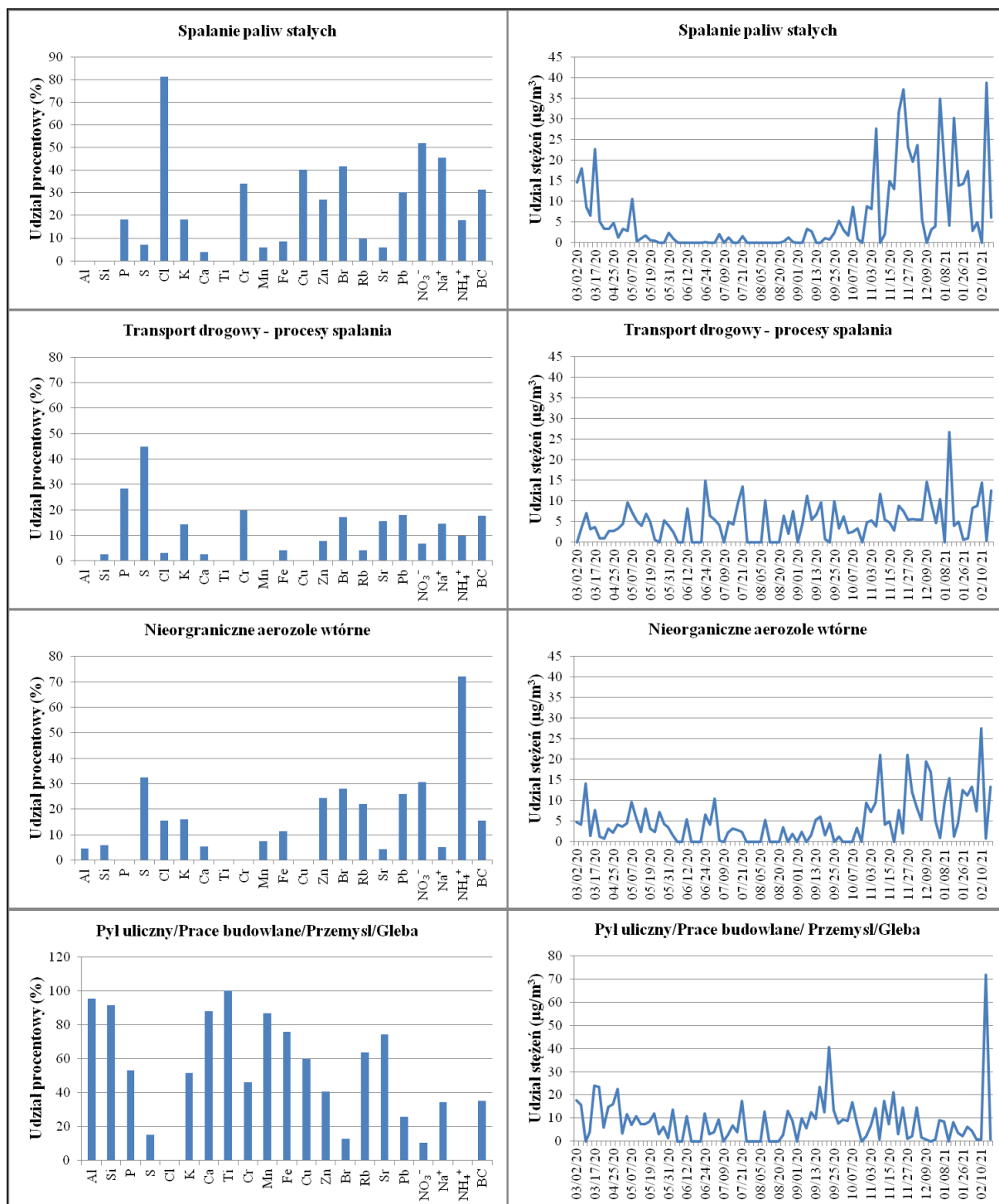
#### 4. Pył uliczny/Prace budowlane/Przemysł/Gleba

Czynnik ten charakteryzowany jest dla  $\text{PM}_{2,5}$  przez: Ca (97 % masy pyłu), Fe (65% masy pyłu), BC (40 % masy pyłu), K (34 % masy pyłu),  $\text{Na}^+$  (34 % masy pyłu), Zn (31 % masy pyłu), Pb (31 % masy pyłu),  $\text{NH}_4^+$  (24 % masy pyłu). Natomiast we frakcji  $\text{PM}_{10}$  są obecne: Ti (100 % masy pyłu), Al (95% masy pyłu), Si (91 % masy pyłu), Ca (88 % masy pyłu), Mn (87% masy pyłu), Fe (76% masy pyłu), BC (35% masy pyłu). Ca jest identyfikatorem prac budowlanych, a razem z Si i Al są składnikami skorupy ziemskiej (Tian i in., 2018). Fe i Pb może być związane z przemysłem (Juda-Rezler i in., 2020; M. Li i in., 2019; Srimuruganandam i in., 2012). Co więcej Mn, Fe oraz Zn jest również identyfikowane z przemysłem (Srivastava i in., 2021). Zn jest głównym dodatkiem do smarów, co więcej wraz z Fe mogą pochodzić z zużywania opon i klocków hamulcowych oraz korozji samochodów. Zn i Pb są emitowane z zużywania dróg asfaltowych (Keuken i in., 2013; Srivastava i in., 2021). BC pojawia się podczas niekompletnego spalania paliw (Petzold i in., 2013). Udział  $\text{Na}^+$  w składzie tego czynnika był obserwowany również podczas wcześniejszych badań prowadzonych na tej stacji pomiarowej (Almeida, Manousakas, Diapouli, Kertesz, i in., 2020; Samek, Turek-Fijak, i in., 2020). Zaobserwowano brak znacznej zmienności sezonowej udziału czynnika we frakcji  $\text{PM}_{2,5}$  z nieznacznie większymi wartościami dla takich miesięcy jak marzec, kwiecień, wrzesień 2,04  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  – 5,47  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ . W przypadku frakcji  $\text{PM}_{10}$  występują wahania stężeń tego czynnika dla poszczególnych miesięcy z największymi wartościami w marcu, kwietniu, wrześniu i lutym 15,03  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  – 16,61  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ .

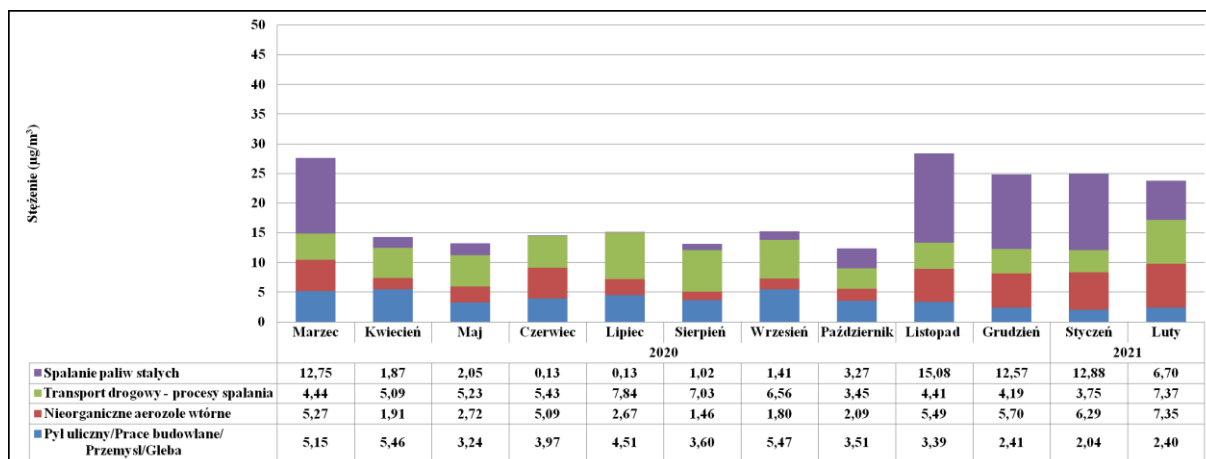


Rysunek 31. Udział procentowy składników źródła zanieczyszczeń pyłowych powietrza (po lewej) oraz udział stężeń źródła w zależności od dnia dla pyłu PM<sub>2,5</sub> (po prawej).

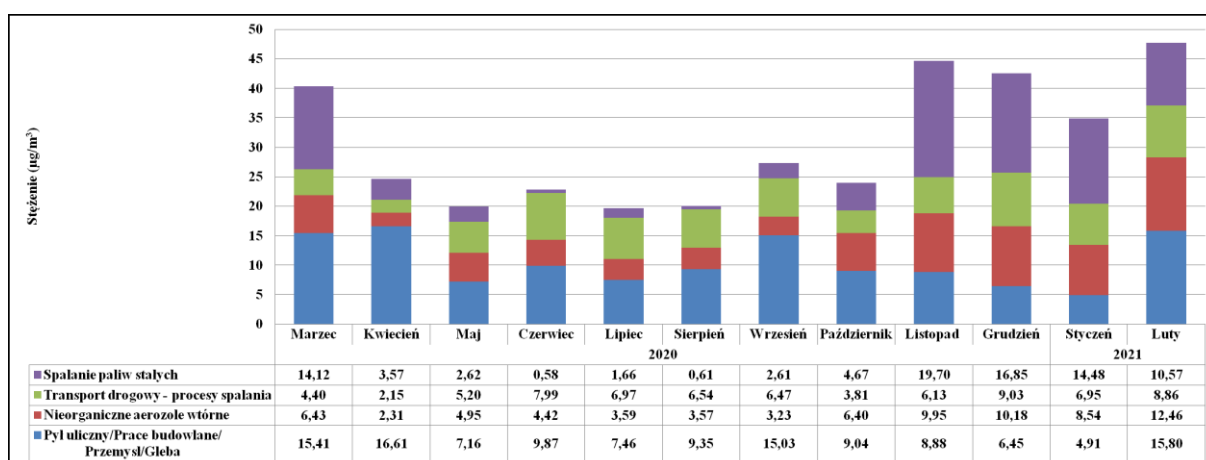




Rysunek 32. Udział procentowy składników źródła zanieczyszczeń pyłowych powietrza (po lewej) oraz udział stężeń źródła w zależności od dnia dla pyłu PM<sub>10</sub> (po prawej).



Rysunek 33. Zestawienie średnich stężeń miesięcznych źródeł we frakcji PM<sub>2.5</sub>.



Rysunek 34. Zestawienie średnich stężeń miesięcznych źródeł we frakcji PM<sub>10</sub>.

Tabela 7. Średni roczny udział źródeł w % i µg/m<sup>3</sup> w pyłe PM<sub>2.5</sub> i PM<sub>10</sub>.

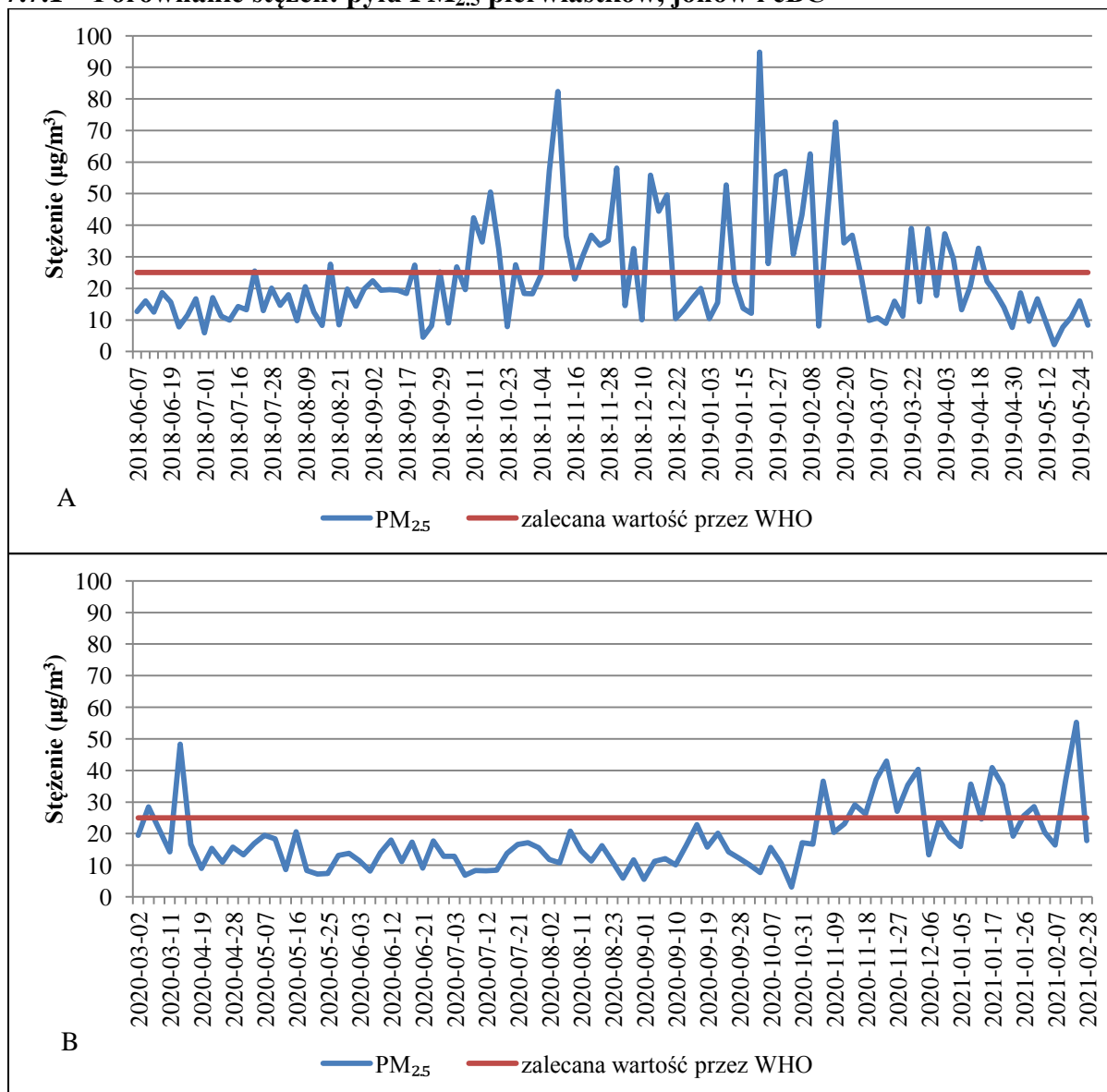
Źródła	PM <sub>2.5</sub>		PM <sub>10</sub>	
	µg/m <sup>3</sup>	%	µg/m <sup>3</sup>	%
Pył uliczny/Prace budowlane/Przemysł/Gleba	3,9 ± 1,7	21	10,3 ± 6,4	34
Nieorganiczne aerozole wtórne	3,8 ± 2,4	21	6,5 ± 4,2	21
Transport drogowy- procesy spalania	5,5 ± 2,1	30	6,2 ± 3,1	20
Spalanie paliw stałych	7,2 ± 5,9	40	8,9 ± 8,1	29

Tabela 7 przedstawia średnie roczne udziały źródeł we frakcji PM<sub>2.5</sub> i PM<sub>10</sub>. Spalanie paliw stałych jak i procesy spalania pochodzące z transportu drogowego wykazywały większy udział procentowy w pyłe PM<sub>2.5</sub> niż w PM<sub>10</sub> i wynosiły odpowiednio 40 % i 30 % (PM<sub>2.5</sub>) oraz 29% i 20% (PM<sub>10</sub>). We frakcji PM<sub>10</sub> zaobserwowano największy udział źródła pył uliczny/prace budowlane/przemysł/gleba będący na poziomie 34 % w porównaniu do udziału wynoszącego 21% we frakcji PM<sub>2.5</sub>.

Zarówno we frakcji  $PM_{2.5}$  jak i  $PM_{10}$  największy udział źródła: pył uliczny/prace budowlane/przemysł gleba obserwowany był w sezonie letnim a następnie wiosennym (odpowiednio 32%, 43% oraz 26% i 41%). W okresie letnim na stacji tła miejskiego w Krakowie w 2018/2019 udział tego czynnika wynosił 56%  $PM_{10}$  (Samek i in., 2021). Udział nieorganicznych aerozoli wtórnych był w zakresie 18 - 26% dla wszystkich sezonów w obu frakcjach. W pracy Samek i in. w 2021 udział takiego czynnika wynosił 29%  $PM_{10}$  zimą i 16%  $PM_{10}$  latem dla stacji tła miejskiego w Krakowie w 2018/2019. Największy udział transport drogowy - procesy spalania zaobserwowano latem i wynosił 54%  $PM_{2.5}$  oraz 35%  $PM_{10}$ . Zimą był największy udział źródła spalanie paliw stałych, który wynosił 41%  $PM_{2.5}$  i 35%  $PM_{10}$ . W pracy Samek i in. z 2021 dla stacji tła miejskiego w Krakowie w roku 2018/2019 udział takiego źródła wynosił 36%  $PM_{10}$ . Uzyskane wyniki świadczą o dużej zgodności z poprzednio wykonanymi badaniami dla podobnej stacji w Krakowie dla frakcji  $PM_{10}$ .

## 7.7 Porównanie $PM_{2.5}$ pobranych w 2020/2021 do roku 2018/2019

### 7.7.1 Porównanie stężeń: pyłu $PM_{2.5}$ pierwiastków, jonów i eBC



Rysunek 35. Dobowe stężenia pyłu  $PM_{2.5}$  odnotowane na stacji pomiarowej AGH. Czerwona krzywa to wartość rekomendowana przez WHO do roku 2020.

Rysunek 35 przedstawia dobowe stężenia  $PM_{2.5}$  w roku 2018/2019 oraz 2020/2021. Największe fluktuacje stężeń obserwowane były podczas sezonu grzewczego. Co więcej, dobowe wartości rekomendowane przez WHO pyłu były często przekraczane w tym okresie. Należy jednak zwrócić uwagę, iż dla badanych okresów dobowe wartości rekomendowane stężenia pyłu  $PM_{2.5}$  są różne. W okresie przed pandemią oraz przed wprowadzeniem zakazu spalania węgla i drewna w Krakowie (2018/2019) zalecana przez WHO wartość dobowa wynosiła  $25 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . Rekomendowana wartość została przedstawiona na wykresach jako czerwona krzywa. Została ona przekroczona dla 39 dni w okresie 2018/2019 i dla 17 dni podczas trwania pandemii oraz wprowadzonego zakazu (2020/2021). Oznacza to, iż w czasie trwania pandemii i po wprowadzeniu zakazu spalania rekomendowana wartość stężenia przez WHO była przekroczona mniejszą ilością razy, a jakość powietrza była lepsza niż w 2018/2019 roku.

Od 1 stycznia 2021 obowiązuje nowa rekomendowana przez WHO, dobowa wartość stężenia pyłu PM<sub>2.5</sub> wynosząca 15 µg/m<sup>3</sup>. W okresie od 1 stycznia 2021 do 28 lutego 2021 rekomendowana wartość stężenia została przekroczona podczas wszystkich dni poboru próbek.

Tabela 8. Średnie roczne stężenia wraz z niepewnościami (SD (ang. *standard deviation*) – rozrzut wyników w badanym okresie) dla pyłu PM<sub>2.5</sub> (µg/m<sup>3</sup>), pierwiastków chemicznych, jonów (ng/m<sup>3</sup>) i eBC (µg/m<sup>3</sup>) w latach 2018/2019 i 2020/2021

	Rok	
	2018/2019	2020/2021
	Stężenie ± SD	
PM <sub>2.5</sub>	24 ± 13	18 ± 8
Si	177 ± 43	90 ± 38
P	39 ± 25	54 ± 22
S	1160 ± 500	950 ± 350
Cl	630 ± 590	500 ± 500
K	230 ± 140	128 ± 73
Ca	50 ± 30	45 ± 29
Ti	7,1 ± 3,6	<LOD
V	4,3 ± 2,6	<LOD
Cr	5,1 ± 3,7	<LOD
Mn	9,0 ± 6,0	<LOD
Fe	150 ± 120	66 ± 32
Co	2,4 ± 1,4	<LOD
Ni	5,9 ± 8,0	<LOD
Cu	5,9 ± 5,0	<LOD
Zn	75 ± 56	27 ± 17
Br	7,5 ± 4,1	5,2 ± 2,8
Rb	1,2±1,0	0,86 ± 0,13
Sr	1,0 ± 1,0	<LOD
Pb	12,5 ± 9,8	7,1 ± 3,4
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	2240 ± 1700	1 600 ± 1 400
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	2990 ± 1400	2 070 ± 870
Na <sup>+</sup>	370 ± 140	196 ± 69
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	1450 ± 700	1 620 ± 810
eBC	4,5 ± 2,2	3,5 ± 1,5

Roczne stężenie PM<sub>2.5</sub> w 2020/2021 wyniosło 18 ± 8 µg/m<sup>3</sup>, co zostało zaprezentowane w tabeli 8. Oznacza to, że wartość dopuszczalna, przedstawiona w dyrektywie Parlamentu Europejskiego, wynosząca 20 µg/m<sup>3</sup> nie została przekroczona. Najmniejsza średnia sezonowa wartość PM<sub>2.5</sub> została zaobserwowana w lecie i wyniosła 13 ± 4 µg/m<sup>3</sup> w przedziale wartości od 6 do 21 µg/m<sup>3</sup>. Najwyższą średnią wartość stężenia otrzymano w zimie wynoszącą 28 ± 10 µg/m<sup>3</sup> w przedziale: 13 – 55 µg/m<sup>3</sup>. Podczas wiosny średnie stężenie PM<sub>2.5</sub> wyniosło 17 ± 6

$\mu\text{g}/\text{m}^3$  i było nie znacznie niższe niż podczas jesieni gdzie wyniosło  $19 \pm 9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . Natomiast dobowe stężenia wiosną mieściły się w zakresie:  $7 - 48 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , a jesienią:  $3 - 43 \mu\text{g}/\text{m}^3$ .

W 2018/2019, średnie roczne stężenie  $\text{PM}_{2.5}$  wyniosło  $24 \pm 13 \mu\text{g}/\text{m}^3$  i było wyższe niż stężenie w 2020/2021, a stosunek stężeń rocznych był równy 1,3. Średnie stężenie w zimie 2018/2019 było 1,25 razy wyższe niż w 2020/2021. Latem 2018 roku zaobserwowano sezonowe stężenie równe  $15 \pm 5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , które było 1,15 razy wyższe niż w 2020. Największa różnica stężeń sezonowych została zaobserwowana jesienią. Średnie stężenie  $\text{PM}_{2.5}$  wyniosło  $28 \pm 12 \mu\text{g}/\text{m}^3$  jesienią w 2018 i  $19 \pm 8 \mu\text{g}/\text{m}^3$  jesienią w 2020. Oznacza to, iż stosunek stężeń  $\text{PM}_{2.5}$  „przed pandemią i zakazem spalania” do czasu „w trakcie pandemii i po wprowadzonym zakazie spalania” wyniósł 1,5. Co ciekawe stężenia dla sezonów wiosennych porównywanych okresów czasu przyjęły te same wartości.

Dla większości pierwiastków i jonów odnotowano wyższe wartości rocznych stężeń w 2018/2019 niż w 2020/2021. Dotyczyło to między innymi Si, K, Pb, Br, Cl, S, Ca, czy  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Na}^+$ . Jednak największe różnice zaobserwowano dla Zn którego stężenie było 2,8 razy wyższe w 2018/2019 niż w 2020/2021 roku oraz dla Fe, którego wartość rocznego stężenia była 2,3 razy większa w okresie przed pandemią i zakazem spalania niż w trakcie pandemii i zakazu spalania. Natomiast średnie roczne stężenie eBC było 1,3 razy większe przed pandemią niż w trakcie jej trwania. Jednak dla P i  $\text{NH}_4^+$  roczne wartości stężeń były mniejsze przed pandemią niż w jej trakcie. W przypadku P roczna wartość stężenia była o 28% mniejsza przed pandemią niż w jej trakcie, a dla  $\text{NH}_4^+$  mniejsza o 11% w analogicznym okresie czasu.

Zestawienia stężeń sezonowych przedstawiono w tabeli 9 i na rysunkach 36 – 39. Na podstawie otrzymanych wyników i danych z 2018/2019 stwierdzono, iż w lecie tylko średnie stężenie dla Ca przyjęło nieznacznie wyższe wartości w 2020 roku niż w 2018, wynoszące odpowiednio  $62 \pm 43 \text{ ng}/\text{m}^3$  i  $56 \pm 25 \text{ ng}/\text{m}^3$ . Dla pozostałych pierwiastków średnie wartości stężeń były większe latem 2018, niż 2020. Natomiast największe różnice zaobserwowano latem dla pierwiastków: Zn, Si, Pb, Cl; których stosunek średnich wartości stężeń wyniósł powyżej wartości 3 to jest dla: Zn – 3,6; Si – 3,4; Pb – 3,3; Cl – 3,2.

Zarówno jesienią 2018, jak i 2020 wartości stężeń Si był poniżej dolnej granicy wykrywalności. Odnotowano jednak znaczne różnice średnich stężeń dla niektórych pierwiastków w tych okresach czasu, gdzie stosunki stężeń (dla okresu przed pandemią do okresu w trakcie trwania pandemii) wyniosły od 3,0 do 5,2 między innymi dla Ca – 5,2; Zn – 4,5; Fe – 4,0; Pb – 3,0.

Interesujące jest zestawienie dla sezonu wiosennego, gdzie stężenia wielu pierwiastków przyjmują podobne wartości średnie. Stosunki stężeń („przed pandemią i zakazem spalania” do okresu czasu „w trakcie pandemii i wprowadzonym zakazie spalania”) mieszczą się w przedziale 0,75 – 1,2 dla S, Ca, Fe, Zn, Br. Największe podobieństwo wystąpiło dla Cl wiosną 2020 i 2019 gdzie stosunek stężeń wyniósł 1,0. Z kolei największą różnicę w wartościach stężeń zaobserwowano dla Ca i K. Wiosną 2020, średnie stężenie Ca wyniosło  $40 \pm 17 \text{ ng}/\text{m}^3$ , natomiast w 2019 wyniosło ono  $30 \pm 17 \text{ ng}/\text{m}^3$ , co oznacza że przed pandemią i zakazem spalania stężenie było 0,75 razy niższe niż w trakcie trwania pandemii i zakazu spalania. Z drugiej strony, średnie stężenie K wyniosło  $139 \pm 68 \text{ ng}/\text{m}^3$  wiosną 2019, i było wyższe niż w 2020, kiedy to wyniosło  $117 \pm 54 \text{ ng}/\text{m}^3$ . Natomiast stężenia Si, P i Pb były poniżej dolnej granicy wykrywalności dla wiosny 2019.

**Tabela 9. Średnie sezonowe stężenia wraz z niepewnościami (SD (ang. *standard deviation*) – rozrzut wyników w badanym okresie) dla pyłu PM<sub>2,5</sub> (µg/m<sup>3</sup>), pierwiastków chemicznych, jonów (ng/m<sup>3</sup>) i eBC (µg/m<sup>3</sup>) w latach 2018/2019 i 2020/2021**

Sezon	Stężenie ± SD							
	wiosna		lato		jesień		zima	
	2019	2020	2018	2020	2018	2020	2019	2020
Rok	2019	2020	2018	2020	2018	2020	2019	2020
PM <sub>2,5</sub>	17 ± 8	17 ± 6	15 ± 5	13 ± 4	28 ± 12	19 ± 9	35 ± 19	28 ± 10
Si	<LOD	93 ± 29	300 ± 92	89 ± 43	<LOD	<LOD	249 ± 94	<LOD
P	<LOD	39 ± 10	103 ± 29	75 ± 27	57 ± 24	56 ± 23	120 ± 28	50 ± 22
S	836 ± 340	810 ± 320	1120 ± 340	960 ± 350	1300 ± 580	870 ± 320	1340 ± 660	1 250 ± 410
Cl	358 ± 300	360 ± 340	102 ± 66	32 ± 20	669 ± 540	620 ± 640	1390 ± 710	1 010 ± 460
K	139 ± 68	117 ± 54	130 ± 48	65 ± 26	282 ± 120	159 ± 85	320 ± 180	197 ± 75
Ca	30 ± 17	40 ± 17	56 ± 25	62 ± 43	150 ± 64	29 ± 18	47 ± 17	41 ± 31
Ti	7,3 ± 3,6	<LOD	7,0 ± 0,8	<LOD	11 ± 7	<LOD	20 ± 11	<LOD
V	<LOD	<LOD	7,0 ± 2,8	<LOD	<LLD	<LOD	10,1 ± 4,9	<LOD
Cr	<LOD	<LOD	7,5 ± 4,4	<LOD	4,2 ± 1,5	<LOD	10,2 ± 4,3	<LOD
Mn	4,8 ± 2,2	<LOD	7,7 ± 3,2	<LOD	13,1 ± 8,0	<LOD	10,7 ± 4,5	<LOD
Fe	60 ± 37	67 ± 40	154 ± 75	64 ± 26	270 ± 210	68 ± 25	94 ± 52	65 ± 41
Co	0,94 ± 0,46	<LOD	1,70 ± 0,49	<LOD	2,6 ± 1,1	<LOD	3,5 ± 1,8	<LOD
Ni	<LOD	<LOD	4,7 ± 2,5	<LOD	2,18 ± 0,40	<LOD	33 ± 40	<LOD
Cu	1,9 ± 1,0	<LOD	9,8 ± 7,5	<LOD	10,4 ± 6,1	<LOD	7,4 ± 4,2	<LOD
Zn	31 ± 20	27 ± 16	54 ± 32	15 ± 8	136 ± 100	30 ± 16	70 ± 36	42 ± 21
Br	4,8 ± 2,3	5,3 ± 2,3	4,3 ± 1,3	2,54 ± 0,66	7,6 ± 3,6	5,6 ± 3,0	12,6 ± 4,7	8,4 ± 2,6
Rb	0,7 ± 0,2	<LOD	1,11 ± 0,50	<LOD	0,71 ± 0,25	0,86 ± 0,13	2,6 ± 2,8	<LOD
Sr	0,82 ± 0,76	<LOD	1,15 ± 0,46	<LOD	1,18 ± 0,86	<LOD	2,1 ± 2,5	<LOD
Pb	<LOD	7,8 ± 3,3	14,1 ± 4,2	4,3 ± 1,6	22 ± 12	7,4 ± 3,5	22,9 ± 9,3	10,4 ± 3,3
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	2330 ± 1400	1 800 ± 1 400	670 ± 280	430 ± 290	2500 ± 1800	1 400 ± 980	3300 ± 2000	3 400 ± 1 400
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	2500 ± 1100	1 800 ± 750	3050 ± 1200	2000 ± 750	3400 ± 1500	1 800 ± 770	3000 ± 1700	2 900 ± 1 350
Na <sup>+</sup>	360 ± 130	185 ± 55	290 ± 140	157 ± 51	390 ± 170	240 ± 110	410 ± 140	169 ± 39
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	1220 ± 500	1 490 ± 760	960 ± 300	1 260 ± 610	1640 ± 810	1 580 ± 740	1890 ± 800	2 490 ± 750
eBC	3,4 ± 1,1	3,0 ± 1,1	2,7 ± 0,6	2,2 ± 0,5	5,5 ± 2,5	4,2 ± 1,6	6,2 ± 2,7	5,3 ± 1,8

Średnie stężenia P, Pb, Zn, K i Fe były wyższe zimą 2018/2019 niż 2020/2021, a stosunki ich stężeń dla tych okresów czasu mieściły się w przedziale 1,4 – 2,4. Zimą 2018/2019 i 2020/2021, stężenie NO<sub>3</sub><sup>-</sup> przyjęło największe wartości spośród wszystkich sezonów i wyniosło 3300 ± 2000 ng/m<sup>3</sup> w 2018/2019 oraz 3 400 ± 1 400 ng/m<sup>3</sup> w 2020/2021. Jednak porównując wszystkie pory roku większe stężenia były w 2018/2019, niż w 2020/2021. Stosunek stężeń NO<sub>3</sub><sup>-</sup> „przed pandemią i zakazem spalania” do czasu „trwania pandemii zakazu spalania” mieścił się w zakresie od 1,4 wiosną do 1,7 jesienią. Średnie wartości stężeń SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> były większe „przed zakazem spalania” (2018/2019), w porównaniu dla roku po „wprowadzeniu zakazu spalania” (2020/2021). Największa różnica w średnich stężeniach wystąpiła dla jesieni, gdzie w roku 2018/2019 wartość wyniosła 3400 ± 1500 ng/m<sup>3</sup>, natomiast w roku 2020/2021 - 1 800 ± 770 ng/m<sup>3</sup>. Natomiast stosunek stężeń mieścił się

przedziale od 1,0 dla zimy do 1,9 dla jesieni. Średnie stężenia dla  $\text{Na}^+$  były wyższe we wszystkich sezonach 2018/2019 w porównaniu do 2020/2021, a stosunek stężeń (2018/2019 do 2020/2021) wyniósł od 1,6 do 2,4. Wartość stężeń dla  $\text{NH}_4^+$  była zazwyczaj wyższa w przedziale czasu 2020/2021, jednak jesienią 2018 wartość stężenia wyniosła  $1640 \pm 810 \text{ ng/m}^3$  i była nieznacznie wyższa niż ( $1\ 580 \pm 740 \text{ ng/m}^3$ ) jesienią 2020.

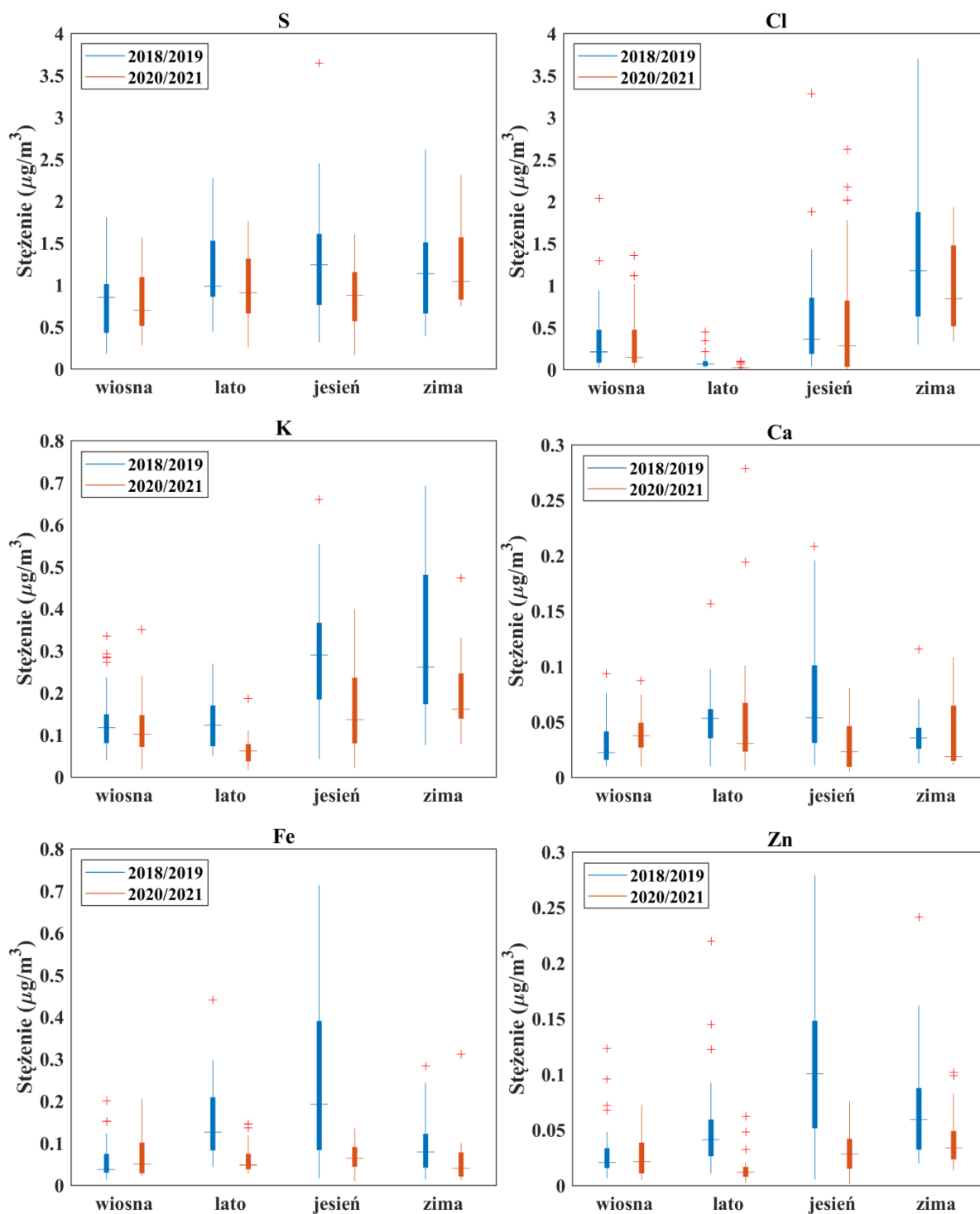
Ekwiwalent black carbon (eBC) w 2018/2019 roku przyjmował wyższe wartości stężeń niż w 2020/2021. Jednak różnice były nieznaczne, a ich stosunek „przed pandemią i wprowadzeniem zakazu spalania” do czasu „trwania pandemii i zakazu spalania” wahał się między 1,1 w sezonie wiosennym a 1,3 jesienią. Największe wartości średnich stężeń dla porównywanych okresów zostały zaobserwowane dla sezonu zimowego:  $6,2 \pm 2,7 \text{ }\mu\text{g/m}^3$  (2018/2019) i  $5,3 \pm 1,8 \text{ }\mu\text{g/m}^3$  (2020/2021).

**Tabela 10. Stosunek średnich wartości stężeń dla danych z 2018/2019 do stężeń z 2020/2021 dla  $\text{PM}_{2,5}$ , wybranych pierwiastków i jonów oraz eBC.**

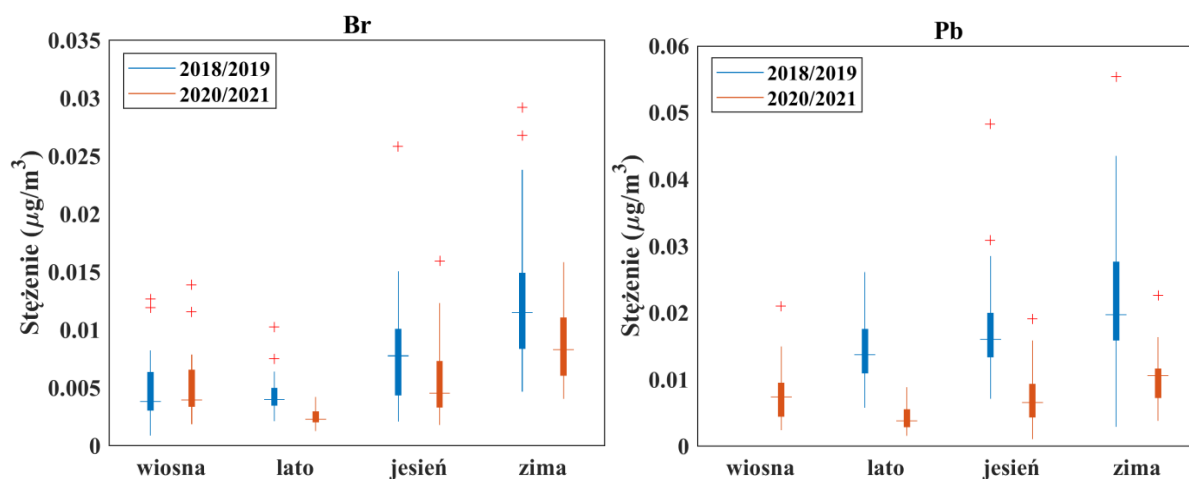
	Lato	jesień	zima	wiosna	Rok
$\text{PM}_{2,5}$	1,15	1,5	1,25	1,0	1,3
Si	3,4	-	-	-	2,0
P	1,4	1,0	2,4	-	0,7
S	1,2	1,5	1,0	1,0	1,2
Cl	3,2	1,0	1,4	1,0	1,3
K	2,0	1,8	1,6	1,2	1,8
Ca	0,9	5,2	1,15	0,75	1,1
Fe	2,4	4,0	1,4	0,9	2,3
Zn	3,6	4,5	1,7	1,15	2,8
Br	1,7	1,4	1,5	0,9	1,5
Pb	3,3	3,0	2,2	-	1,8
$\text{NO}_3^-$	1,55	1,7	1,0	1,4	1,4
$\text{SO}_4^{2-}$	1,5	1,85	1,0	1,4	1,4
$\text{Na}^+$	1,85	1,6	2,4	1,95	1,9
$\text{NH}_4^+$	0,8	1,0	0,8	0,8	0,9
eBC	1,2	1,3	1,2	1,1	1,3

Na rysunkach 36 - 39 przedstawiono wartości minimalne, maksymalne i mediany dla analizowanych składników w porównywanych sezonach. Dla przedstawionych pierwiastków i BC mediany przyjmują wyższe wartości w 2018/2019 niż w 2020/2021 podczas lata, jesieni i zimy. Jednak wiosną, niższe stężenia pierwiastków obserwowane były w 2018/2019 roku. Mediany stężeń jonów były niższe w roku 2020/2021 w porównaniu do 2018/2019 roku.

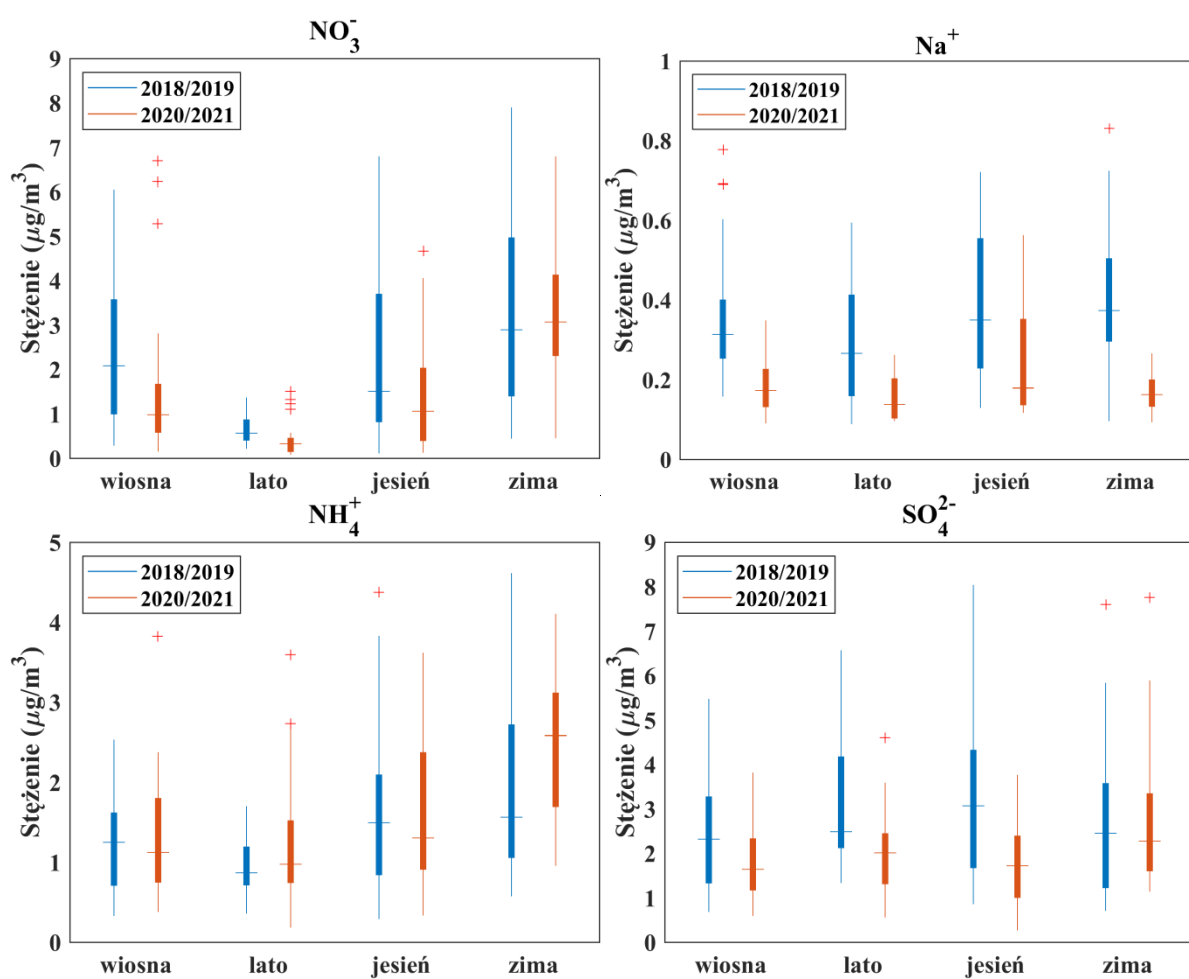




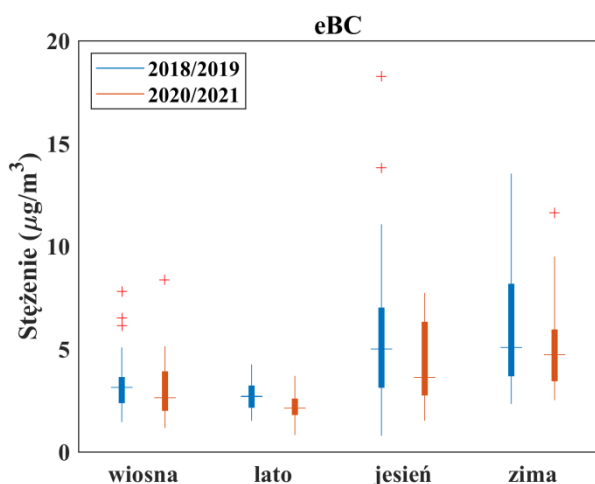
Rysunek 36. Wykres skrzynkowy z kwartylami, wartościami minimalnymi i maksymalnymi, z poziomą linią oznaczającą medianę dla stężeń pierwiastków w pyłe  $\text{PM}_{2.5}$  dla sezonów 2018/2019 i 2020/2021.



Rysunek 37. Wykres skrzynkowy z kwartylami, wartościami minimalnymi i maksymalnymi, z pionową linią oznaczającą medianę dla stężeń pierwiastków w pyłe  $PM_{2,5}$  dla sezonów 2018/2019 i 2020/2021.



Rysunek 38. Wykres skrzynkowy z kwartylami, wartościami minimalnymi i maksymalnymi, z poziomą linią oznaczającą medianę dla stężeń jonów w pyłe  $PM_{2,5}$  dla sezonów 2018/2019 i 2020/2021.



Rysunek 39. Wykres skrzynkowy z kwartylami, wartościami minimalnymi i maksymalnymi, z poziomą linią oznaczającą medianę dla stężeń eBC w pyłe PM<sub>2.5</sub> dla sezonów 2018/2019 i 2020/2021.

Literatura opisująca badania w zagranicznych ośrodkach dostarcza podobne obserwacje. Znaczny spadek stężenia pyłu PM<sub>2.5</sub> w czasie pandemii COVID-19, do czasu przed pandemią, odnotowano między innymi w Debreczynie (Węgry) - spadek o 25% i Lizbonie (Portugalia) - spadek o 46%. Badania dla Krakowa przedstawione w niniejszej pracy prezentują spadek pyłu PM<sub>2.5</sub> podczas danego okresu o 25 %, co jest bardzo podobne do wyników otrzymanych dla Debreczyna. Średnie stężenia przedstawionych pierwiastków i jonów, w publikacjach, również wykazują mniejsze wartości podczas pandemii COVID -19, jednak można zauważyć pewne wyjątki. Dla danych z Debreczyna stężenia: Na, Cl, Ca, V, Mn, Co, Br wykazały większe wartości średnie podczas pandemii COVID-19 niż przed pandemią. Podobne zjawisko można dostrzec dla zaprezentowanych danych w niniejszej rozprawie w tabelach 9 i 10, gdzie występują większe średnie stężenia Ca - wiosną i latem, i Br - wiosną w czasie pandemii COVID-19. W Lizbonie natomiast większe stężenia: S, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> i Ca zaobserwowano w czasie pandemii. Z kolei, w Debreczynie, Lizbonie, jak i w Krakowie średnie wartości BC były większe przed pandemią COVID-19 (Gamelas i in., 2023; Kertész i in., 2024). Dane z roku 2019/2020 dla Gdyni przedstawiają średnie stężenie PM<sub>2.5</sub> na poziomie 16,2 µg/m<sup>3</sup> co jest porównywalnym wynikiem dla Krakowie. Z kolei, średnie roczne stężenia pierwiastków takich jak: K, Fe, Pb są wyższe w Krakowie, ponieważ w Gdyni przyjmowały one kolejno wartości: 19 ng/m<sup>3</sup>, 34 ng/m<sup>3</sup>, 2 ng/m<sup>3</sup>. Natomiast roczne stężenie Ca wyniosło 161 ng/m<sup>3</sup> w Gdyni i było tym samym wyższe niż w Krakowie (Siudek, 2024).

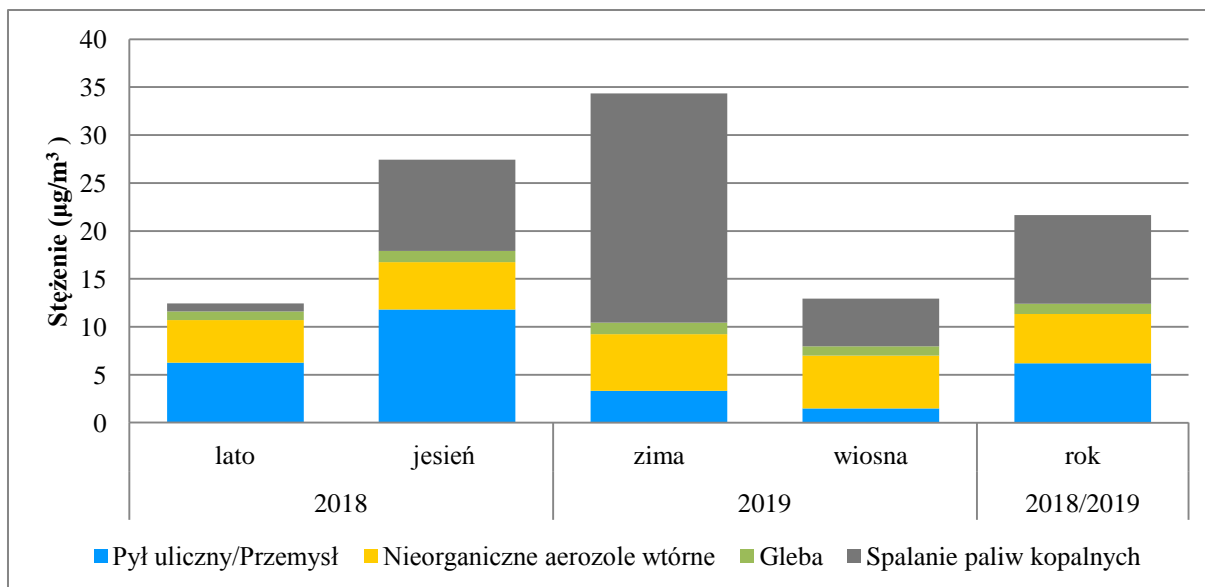
### 7.7.2 Porównanie udziału źródeł emisji PM<sub>2,5</sub>

Istnieją pewne różnice w interpretacji źródeł z okresu 2018/2019 i 2020/2021. Związane jest to z nazewnictwem źródeł na co wpływ ma skład pierwiastkowy danego źródła. Dane z 2018/2019 zostały opracowane i opublikowane w czasopiśmie naukowym „Atmosphere” (Samek, Turek-Fijak, i in., 2020). Opublikowane wyniki badań z okresu 2018/2019 pozwalają je porównać z wynikami otrzymanymi w niniejszej pracy oraz ocenić sytuację jakości powietrza przed pandemią i wprowadzeniem zakazu spalania paliw stałych w Krakowie we wrześniu 2019 roku. W celu porównania danych skorzystano z surowych danych otrzymanych dla lat 2018/2019, a które w skróconej wersji zostały opublikowane w artykule.

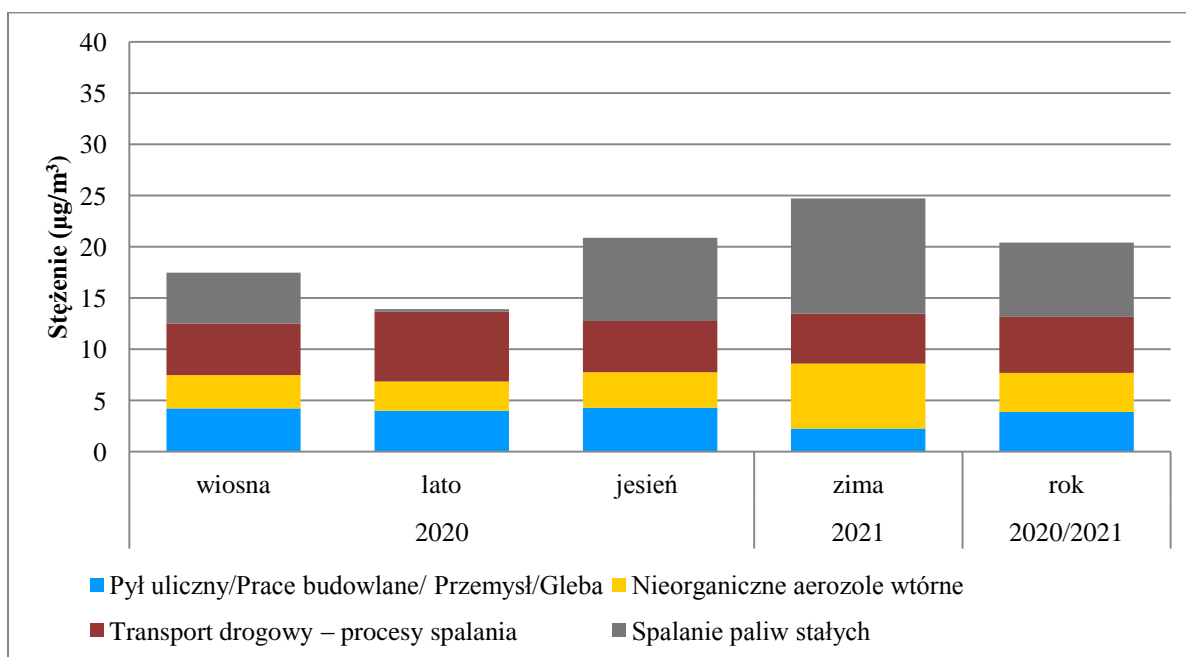
Poniżej przedstawiono porównanie danych miesięcznych i sezonowych. Tak też, dokonując porównania danych miesięcznych przedstawionych w załączniku F na rysunku 45 i 46 zauważono, iż dla miesięcy od października do lutego stężenie pyłu PM<sub>2,5</sub> było większe przed pandemią COVID-19 w porównaniu do czasu pandemii. W maju, czerwcu, lipcu i wrześniu zauważalne jest większe stężenie źródeł w czasie pandemii, niż przed pandemią. Zarówno dla danych z 2018/2019, jak i wyników uzyskanych w 2020/2021 można dostrzec, iż największy udział w PM<sub>2,5</sub> miało spalanie paliw stałych w miesiącach grudzień, styczeń, luty (2018/2019) oraz marzec. Tak też dla źródła spalanie paliw stałych przed pandemią najmniejszy udział wyniósł 0,26 µg/m<sup>3</sup> (czerwiec), a największy - 28,46 µg/m<sup>3</sup> (grudzień), natomiast w czasie pandemii najmniejszy udział wyniósł 0,13 µg/m<sup>3</sup> (czerwiec); z kolei największy - 12,88 µg/m<sup>3</sup> (styczeń). Źródło to wykazywało typowy przebieg sezonowy stężenia (okres grzewczy) dla dwóch porównywanych okresów czasowych.

Nieorganiczne aerozole wtórne wykazywały większy przedział wartości przed pandemią – od 3,70 µg/m<sup>3</sup> (czerwiec) do 10,57 µg/m<sup>3</sup> (styczeń), niż w trakcie pandemii – od 1,91 µg/m<sup>3</sup> (kwiecień) do 7,35 µg/m<sup>3</sup> (luty). Dla obu okresów czasowych najwyższe wartości średnie występowały w okresie jesienno – zimowym.

Źródło gleba przed pandemią, wykazywało stabilny udział podczas całego okresu. Natomiast porównując źródło pył uliczny/prace budowlane/przemysł/gleba w czasie pandemii do źródła pył uliczny/przemysł i gleba przed pandemią można zauważyć wyższe wartości w 2018/2019 od czerwca do lutego. Wyższe wartości stężeń dla tych źródeł można dostrzec w sezonie od wiosny do jesieni dla obu porównywanych okresów czasu. W czasie pandemii – 2020/2021 zostało zidentyfikowane źródło transport drogowy – procesy spalania, które nie zostało tak zidentyfikowane przed pandemią. Stanowi to problem w bezpośrednim porównaniu udziałów dla przedstawionych okresów czasu. Zanieczyszczenia pochodzące z transportu w okresie przed pandemią mogą być zaliczone do źródeł nieorganiczne aerozole wtórne i spalanie paliw kopalnych.



Rysunek 40. Sezonowy i roczny udział źródeł ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) w pyłe  $\text{PM}_{2.5}$  na przelomie 2018/2019.



Rysunek 41. Sezonowy i roczny udział źródeł ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) w pyłe  $\text{PM}_{2.5}$  na przelomie 2020/2021.

**Tabela 11. Sezonowy i roczny udział źródeł w masie pyłu PM<sub>2,5</sub> wyrażony w procentach (%).**

Źródło	wiosna	lato	Jesień	zima	rok
2018/2019					
Pył uliczny/Przemysł	9	41	43	7	24
Nieorganiczne aerozole wtórne	32	29	18	13	20
Gleba	6	6	4	3	4
Spalanie paliw kopalnych	29	6	35	53	36
2020/2021					
Pył uliczny/Prace budowlane/Przemysł/Gleba	26	32	22	8	21
Nieorganiczne aerozole wtórne	20	22	18	23	21
Transport drogowy - procesy spalania	30	54	26	18	30
Spalanie paliw stałych	30	2	42	41	40

**Tabela 12. Sezonowy i roczny udział źródeł w masie pyłu PM<sub>2,5</sub> wyrażony w µg/m<sup>3</sup>.**

Źródło	wiosna	lato	jesień	zima	rok
2018/2019					
Pył uliczny/Przemysł	1,5 ± 1,5	6,3 ± 3,6	11,8 ± 9,0	3,3 ± 2,6	6,2 ± 5,6
Nieorganiczne aerozole wtórne	5,5 ± 2,2	4,4 ± 1,7	5,0 ± 3,5	5,9 ± 4,1	5,2 ± 2,9
Gleba	1,0 ± 0,4	0,9 ± 0,5	1,1 ± 0,6	1,2 ± 0,4	1,0 ± 0,5
Spalanie paliw kopalnych	5,0 ± 3,6	0,8 ± 1,0	9,5 ± 7,9	23,9 ± 9,4	9,2 ± 8,9
2020/2021					
Pył uliczny/Prace budowlane/Przemysł/Gleba	4,2±2,0	4,0±1,1	4,3±1,8	2,2±1,3	3,9±1,7
Nieorganiczne aerozole wtórne	3,3±1,9	2,8±1,9	3,5±2,2	6,4±2,1	3,8±2,4
Transport drogowy - procesy spalania	5,0±1,2	6,8±2,5	5,0±1,9	4,9±2,1	5,5±2,1
Spalanie paliw stałych	5,0±4,4	0,3±0,2	8,1±7,0	11,2±4,7	7,2±5,9

#### Źródło 1 - Pył uliczny/Prace budowlane/Przemysł/Gleba

Udział tego źródła w pyłe PM<sub>2,5</sub> na przestrzeni sezonów nie grzewczych w 2020/2021 był podobny i oscylował wokół 22 – 32 %. Jedynie w sezonie zimowym zaobserwowano spadek do 8 % udziału. Podobne zjawisko wystąpiło zimą 2018/2019, gdzie udział wyniósł 7 % (Pył uliczny/Przemysł) i 3% (Gleba). Wyniki badań dla Źródła 1 z 2020/2021 należy porównywać ze źródłem Pył uliczny i Gleba dla 2018/2019 ze względu na inne zestawienie danych w latach 2018/2019. Roczne dane pokazują 24 % i 4 % udziału tego źródła w pyłe PM<sub>2,5</sub> w 2018/2019 co dowodzi, że był on większy niż w 2020/2021, gdzie wyniósł 21 %. Co więcej, wartości stężenia w µg/m<sup>3</sup> przed pandemią i zakazem spalania paliw stałych dowodzą, że spadek udziału tego źródła był znaczny. Sezonowy udział dla wiosny, lata i jesieni 2018/2019 to odpowiednio: 1,5 ± 1,5 µg/m<sup>3</sup> i 1,0 ± 0,4 µg/m<sup>3</sup>; 6,3 ± 3,6 µg/m<sup>3</sup> i 0,9 ± 0,5 µg/m<sup>3</sup>; 11,8 ± 9,0 µg/m<sup>3</sup> i 1,1 ± 0,6 µg/m<sup>3</sup>, natomiast dla 2020/2021 to: 4,2 ± 2,0 µg/m<sup>3</sup>; 4,0 ± 1,1 µg/m<sup>3</sup>; 4,3 ± 1,8 µg/m<sup>3</sup>. Zatem największy spadek udziału tego źródła w masie pyłu PM<sub>2,5</sub> dostrzeżono dla jesieni, a kolejno dla lata i zimy.

Podczas badań przeprowadzonych w Debreczynie przed pandemią oszacowano źródła na poziomie: „gleba Si” – 11 %, „gleba Ca” – 7 % i „prace drogowe” – 1 %. Nieznaczne różnice zauważono podczas pandemii, gdzie udział przedstawiał się następująco dla: „gleba Si” – 10%, „gleba Ca” – 9 % i „prac drogowych” – 3 %. W Lizbonie, źródło 1 zidentyfikowane dla Krakowa, jest wydzielone na „glebę”, „emisje nie spalinowe z samochodów” oraz „przemysł”. Udział „gleby” w sezonie zimowy przed pandemią był na poziomie 2,5%, natomiast w trakcie pandemii w lecie udział wyniósł 8,2%, a jesienią – 2,1%. Natomiast podczas całego czasu pandemii, rozważanego w publikacji, udział gleby oszacowano na poziomie 5%. Udział „emisji nie spalinowej” zimą, przed pandemią wyniósł 2,1% natomiast dla całego rozważanego okresu w trakcie pandemii – 2,5%. Z wyszczególnieniem na sezony: dla lata – 1,5% , a jesieni - 3,5%. Z kolei udział przemysłu zimą, przed pandemią, wynosił 5,8%, a dla rozważanego czasu pandemii 21,3%. W trakcie pandemii latem i jesienią udział oszacowano kolejno na 23,2% i 19,4%. Można zatem stwierdzić znaczny wzrost udziału tego źródła podczas pandemii w rozważanych badaniach; co jest nieco innym zachowaniem niż w Krakowie, gdzie zaobserwowano spadek udziału podobnego źródła w PM<sub>2.5</sub> (Gamelas i in., 2023; Kertész i in., 2024).

#### Źródło 2 - Transport drogowy – procesy spalania

To źródło nie zostało zidentyfikowane dla danych 2018/2019, które zostały opublikowane przed rozpoczęciem przygotowania niniejszej pracy. Udział tego źródła dla danych 2018/2019 jest zapewne rozłożony w źródłach takich jak nieorganiczne aerozole wtórne i spalanie paliw kopalnych. Nie ma jednak możliwości, aby dokonać optymalnego porównania dla źródła transport drogowy – procesy spalania dla dwóch okresów czasu.

W publikacji przedstawiającej dane z Debreczyna źródło „traffic” wykazuje nieco większy udział podczas pandemii - na poziomie 13 % niż przed pandemią – 11 %. Natomiast dla Lizbony przedstawiony jest drastyczny spadek udziału procentowego tego źródła dla zimy tuż przed pandemią, gdzie był na poziomie 56,3 %, a latem w trakcie trwania pandemii 11,1%. Emisja samochodowa wykazywała największy udział procentowy przed pandemią w Lizbonie, natomiast w trakcie trwania pandemii spadł on do poziomu 20,7 % (Gamelas i in., 2023; Kertész i in., 2024).

#### Źródło 3 - Nieorganiczne aerozole wtórne

Roczny procentowy udział występował na podobnym poziomie 20 % - 21 % dla obu porównywanych okresów. Większy udział źródła numer 3 był obserwowany dla okresu przed pandemią i zakazem spalania wiosną i latem wynosząc odpowiednio 32 % i 29 %. Wartość stężenia była również wyższa dla tego okresu jesienią i wynosiła  $5,0 \pm 3,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , natomiast zimą zaobserwowano wyższe średnie stężenie wynoszące  $6,4 \pm 2,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$  w czasie trwania pandemii i zakazu spalania niż w 2018/2019 gdzie stężenie wynosiło  $5,9 \pm 4,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ .

Wyniki dla Debreczyna wskazują 28% udział źródła przed pandemią i 30 % w czasie pandemii. Natomiast udział źródła wykazywał podobne stężenia na przestrzeni przedstawionych okresów czasowych. Z kolei wyniki z Lizbony ukazują sezonowość źródła oraz większy jego udział w początkowym czasie pandemii Covid-19, dla którego zostały przedstawione wyniki badań w publikacji (Gamelas i in., 2023; Kertész i in., 2024).

#### Źródło 4 - Spalanie paliw stałych

Przed pandemią i zakazem spalania zidentyfikowano źródło jako spalanie paliw kopalnych, do którego zaliczany jest olej napędowy, jak i paliwa stałe typu węgiel. Z kolei, dla

2020/2021 przedstawiono wyniki dla źródła spalanie paliw stałych. Stwarza to problem w bezpośrednim porównaniu wyników dla tych źródeł, z powodu zaliczenia różnych rodzajów paliw. Jednak decydując się na pogładowe porównanie tych źródeł możemy mówić o spadku rocznego udziału o około 22%, gdzie dla lat 2018/2019 udział wyniósł  $9,2 \pm 8,9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , a dla 2020/2021 -  $7,2 \pm 5,9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . Odnotowano duże wahania średnich stężeń sezonowych. Największe różnicę zauważono dla zim. Przed pandemią i zakazem spalania zarówno udział procentowy jak i średnia wartość stężenia były większe, a średnie stężenie spadło o 53 % zimą po wprowadzonym zakazie w czasie pandemii. Choć jesienią odnotowano większy udział procentowy dla danych z czasu pandemii wynoszący 42% do 35 % przed pandemią, to wartości stężeń były wyższe przed pandemia  $9,5 \pm 7,9 \mu\text{g}/\text{m}^3$  niż w trakcie pandemii  $8,1 \pm 7,0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ .

W Debreczynie źródło dotyczące spalania określono na poziomie 8 % dla spalania paliw oraz 24 % dla spalania biomasy. Udział ten w czasie pandemii był podobny: dla spalania paliw jako 8 % i nieznaczna różnica dla biomasy jako 25%. Natomiast w Lizbonie dla badanego czasu przed pandemią udział spalania paliw wyniósł 12%, natomiast dla badanego czasu w trakcie pandemii 10,7%. Z kolei dla lata i jesieni w trakcie pandemii udział źródła był odpowiednio na poziomie 2,9% i 18,1% (Gamelas i in., 2023; Kertész i in., 2024).



### 7.7.3 Test Wilcozona dla otrzymanych danych

W celu przeprowadzenia oceny statystycznej uzyskanych wyników dla obu okresów czasu, wykorzystano Test sumy rang Wilcozona. Test ten jest nieparametrycznym testem dla par obserwacji, bez konieczności określania rodzaju rozkładów danych.

W opisywanym przypadku poniżej dokonano oceny różnicy median. Analiza sprawdza hipotezę zerową, mówiącą, iż dane  $x$  i  $y$  są próbkami z ciągłych rozkładów o równych medianach z hipotezą alternatywną, że mediany nie są równe. W tym przypadku  $x$  i  $y$  są próbkami z 2018/2019 i 2020/2021. Do przedstawionej analizy statystycznej wybrano składniki chemiczne znajdujące się w próbkach dla obu okresów pobierania. Wartość  $h = 1$  oznacza odrzucenie hipotezy zerowej, natomiast  $h=0$  mówi, iż nie ma podstaw do odrzucenia hipotezy zerowej przy 5% poziomie istotności. (95% poziomie ufności).

Wartości dla „h” składników chemicznych i źródeł zostały przedstawione w tabeli 13 i Tabeli 14. Wyniki przedstawiają ciekawe obserwacje. Dla większości składników chemicznych zaobserwowano  $h=0$  wiosną. Natomiast dla Fe, Zn, Br, Pb (latem jesienią i zimą) hipoteza o równości median zostaje odrzucona. Co więcej podobne wyniki zaobserwowano latem i jesienią dla źródła Pył uliczny/Prace budowlane/Przemysł/Gleba. Analiza PMF wykazała, iż wymienione pierwiastki są identyfikatorami źródła 1, zatem wyniki testu statystycznego potwierdzają wcześniejszą dyskusję o identyfikatorach źródeł zanieczyszczeń.

Tabela 13. Test sumy rang Wilcozona dla pyłu  $PM_{2.5}$ , pierwiastków, jonów i BC.

	lato	jesień	zima	Wiosna
$PM_{2.5}$	0	1	0	0
Si	1	-	-	-
P	0	0	0	-
S	0	1	0	0
Cl	1	0	0	0
K	1	1	0	0
Ca	0	1	0	0
Fe	1	1	1	0
Zn	1	1	1	0
Br	1	1	1	0
Pb	1	1	1	-
$NO_3^-$	1	0	0	0
$SO_4^{2-}$	1	1	0	0
$Na^+$	1	1	1	1
$NH_4^+$	0	0	1	0
BC	0	0	0	0

Tabela 14. Test sumy rang Wilcozona dla zidentyfikowanych źródeł.

Źródło	lato	jesień	zima	wiosna
Pył uliczny/Prace budowlane/Przemysł/Gleba	1	1	0	1
Nieorganiczne aerozole wtórne	1	0	0	1
Spalanie paliw stałych/kopalnych	0	0	1	0

## 8 Podsumowanie

Niniejsza rozprawa doktorska przedstawia ocenę jakości powietrza frakcji  $PM_{2.5}$  i  $PM_{10}$  od marca 2020 do lutego 2021 w Krakowie przy wykorzystaniu metod fizycznych. Dzięki zastosowaniu spektrometru fluorescencji rentgenowskiej z dyspersją energii (ED-XRF) dokonano analizy składu pierwiastkowego obu frakcji. Spektrometr został zaprojektowany z myślą o zapewnieniu wystarczająco prostej konfiguracji, umożliwiającej przeprowadzenie pomiarów w warunkach ciśnienia atmosferycznego powietrza, a jednocześnie posiada wystarczającą czułość w celu ilościowego oznaczenia pierwiastków o niskiej liczbie atomowej. Dlatego w analizie wykorzystano dwa targety wtórne: molibdenowy oraz niklowy, przy którym możliwa była identyfikacja pierwiastków o niskiej liczbie atomowej. Z kolei, urządzenie MABI bazujące na metodzie optycznej, przez pomiar transmisji światła przez próbki, posłużyło do oceny stężenia black carbon. Dodatkowo wykonano chromatografię jonową w celu określenia stężeń jonów w zebranych próbkach.

W wyniku wprowadzenia w życie uchwały antysmogowej dnia 1 września 2019 na terenie miasta Krakowa, przeprowadzenie niniejszych badań w zaproponowanym czasie dostarczyło ważnych informacji o jakości powietrza w wyniku wprowadzonych zmian środowiskowych. Co więcej w marcu 2020 na terenie Polski został wprowadzony stan epidemii z powodu pandemii COVID-19, co również miało wpływ na stan jakości powietrza, ponieważ m. in. wprowadzono pracę zdalną, co wiązało się z pozostaniem większości osób w domach.

Analizując średnie stężenia pyłów frakcji  $PM_{2.5}$  i  $PM_{10}$  stwierdzono zmienność sezonową, z wyższymi wartościami stężeń w sezonie zimowym. Rekomendowane normy stężeń pyłów przez WHO zostały przekroczone dla  $PM_{2.5}$  podczas 17 dni, natomiast dla  $PM_{10}$  podczas 8 dni poboru. Porównując stężenia roczne frakcja pyłu  $PM_{2.5}$  stanowiła 63% pyłu  $PM_{10}$ , co było zgodne z oczekiwaniami. Analiza pierwiastkowa pokazała, iż najwyższe wartości średnich rocznych stężeń zaobserwowano dla S, Cl oraz Si i K we frakcji  $PM_{2.5}$ . Dla  $PM_{10}$  najwyższa wartość również wystąpiła dla S, a kolejno dla Si i Cl. Co więcej w grubej frakcji potwierdzono również obecność Al, Ti, czy Mn, które razem z Si są identyfikatorami naturalnych źródeł np.: gleby, czy wietrzenia skał. W sezonie grzewczym dostrzegalne było większe stężenie dla Cl, Br i S, co może świadczyć o pochodzeniu ich ze spalania paliw stałych. Również w przypadku K, który jest wyznacznikiem spalania biomasy, można było zauważyć wyższe wartości stężeń w sezonie zimowym. Podobnie jak dla stężenia pyłu obu frakcji, stężenie BC wykazywało zmienność sezonową ze wzrostem stężenia w sezonie grzewczym. Świadczy to o zwiększonej emisji ze spalania paliw kopalnych w tym okresie. Dla jonów, przy obu frakcjach, najwyższe średnie stężenia roczne odnotowano dla jonu  $SO_4^{2-}$ . Nieco niższe wartości, w granicach między  $1292 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , a  $1984 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , wystąpiły dla jonów  $Cl^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $NH_4^+$ . Wszystkie te cztery jony wykazywały najwyższe wartości stężeń w miesiącach grzewczych, co potwierdza, iż są identyfikatorami spalania paliw kopalnych.

W celu scharakteryzowania źródeł pochodzenia zidentyfikowanych składników zanieczyszczeń pyłowych zastosowano współczynnik wzbogacenia (EF) oraz dodatnią faktoryzację macierzy (PMF). Na podstawie wyznaczonych współczynników wzbogacenia dla Si, Ti, Sr, Mn, Al, Rb, Fe, czy Ca określono ich pochodzenie jako naturalne (skorupa ziemna). Również analiza PMF przypisała pochodzenie tych pierwiastków do źródła „pył uliczny/prace budowlane/przemysł/gleba”. Pierwiastki takie jak K, Cr i Cu przyjęły współczynnik EF świadczący o mieszanym charakterze pochodzenia, natomiast pozostałe pierwiastki takie jak: S, Br, Cl, czy Pb wykazały pochodzenie antropogeniczne. Analiza PMF potwierdziła silny udział pierwiastków takich jak np.: S, Br, czy Cl w źródłach wynikających z działalności człowieka jak na przykład: „spalanie paliw kopalnych”, czy „transport drogowy – procesy spalania”.

Zastosowana metoda receptorowa – dodatnia faktoryzacja macierzy (PMF), pozwoliła na zidentyfikowanie i oszacowanie udziału źródeł pyłu frakcji  $PM_{2.5}$  i  $PM_{10}$ . Zidentyfikowano cztery źródła zanieczyszczeń pyłowych powietrza frakcji  $PM_{2.5}$  i  $PM_{10}$ : spalanie paliw stałych (SPS), transport drogowy (TD), nieorganiczne aerozole wtórne (NAW) oraz pył uliczny/prace budowlane/przemysł/gleba (PG). Największy udział roczny dla pyłu  $PM_{2.5}$  wykazał TD na poziomie 30 %, natomiast dla  $PM_{10}$  źródło PG – na poziomie 34 %. Dla frakcji  $PM_{2.5}$  dostrzegalny był większy udział procentowy dla procesów związanych ze spalaniem (SPS i TD) niż dla  $PM_{10}$  w poszczególnych sezonach. Zarówno dla  $PM_{2.5}$  i  $PM_{10}$ , największy udział procentowy w lecie wystąpił dla TD, natomiast w zimie dla SPS.

Aby ocenić wpływ wprowadzonego zakazu spalania paliw stałych na terenie Krakowa oraz stanu epidemii otrzymane wyniki dla roku 2020/2021 porównano w badaniach z roku 2018/2019. Zestawienie wyników badań stężeń pyłu  $PM_{2.5}$  dla porównywanych okresów czasu, pokazało iż przed wprowadzonym zakazem oraz stanem epidemii częściej były przekraczane rekomendowane normy stężenia pyłu, a stężenia sezonowe były wyższe, niż w 2020/2021; oprócz wiosny, gdzie średnie stężenie było porównywalne. Średnie stężenie roczne pyłu  $PM_{2.5}$  było 1,3 razy większe dla 2018/2019 niż dla roku 2020/2021. Również stężenia pierwiastków, jonów i eBC, oprócz P i  $NH_4^+$ , wykazywały większe średnie stężenia roczne przed zakazem spalania i pandemią, niż po wprowadzonym zakazie i stanie epidemii. Natomiast porównując udziały źródeł można stwierdzić roczny spadek SPS z poziomu  $9,2 \pm 8,9 \mu g/m^3$  dla 2018/2019 do  $7,2 \pm 5,9 \mu g/m^3$  dla 2020/2021.

Założone cele przedstawione we wstępie rozprawy zostały spełnione. Określenie składu zanieczyszczeń pyłowych frakcji wybranymi metodami zostało przeprowadzone z powodzeniem. Wybrane metody interpretacji wyników zostały przedstawione, a zaprezentowane wyniki dostarczyły informacji oceniających jakość powietrza w badanym czasie.

Na podstawie przedstawionych wyników, można stwierdzić znaczną poprawę jakości powietrza w 2020/2021r. w porównaniu do 2018/2019r. dla Krakowa. Uzyskane wyniki badań pokazują spadek udziału spalania paliw stałych, czego przyczyną w znacznym stopniu może być wprowadzony zakaz spalania paliw stałych na terenie miasta Krakowa. Należy jednak pamiętać, że badania zostały przeprowadzone w czasie, kiedy sąsiadujące miejscowości mogły używać wspomnianych paliw. Wprowadzony stan epidemii, spowodowany pandemią COVID-19, również mógł mieć znaczny wpływ na jakość powietrza w Krakowie; większość ludzi pozostawała w domach oraz rzadziej używali samochodów ze względu na wprowadzone ograniczenia gospodarczo-społeczne. Dostrzegalny jest porównywalny udział transportu drogowego podczas całego okresu pobierania próbek 2020/2021 mieszczący się w granicach  $4,9 \pm 2,1$  do  $6,8 \pm 2,5 \mu g/m^3$ .

Prezentowane wyniki z czasu 2020/2021 są unikalne ze względu na wystąpienie dwóch czynników wpływających na stan jakości powietrza: zakaz spalania paliw stałych oraz stan epidemii. Wyniki te, są zapewne jednymi z pierwszych po wprowadzonym zakazie spalania, na terenie Krakowa, ale również przedstawiające wpływ stanu epidemii, który spowodował znaczne spowolnienie gospodarcze oraz ograniczenie aktywności i przemieszczania się ludzi. W ten sposób zaprezentowane badania, mogą być ważnym punktem odniesienia w celu oceny zmian jakości powietrza w przyszłych latach i wyciągnięcia wniosków, które źródła będą stanowić największe zagrożenie z punktu widzenia oceny i wpływu na jakości powietrza.

## 9 Literatura

- Aboud, N. A. A., Jasim, B. E., & Rheima, A. M. (2021). Adsorption study of phosphate ions pollution in aqueous solutions using microwave synthesized magnesium oxide nanoparticles. *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*, 16(3), 801–807.
- Almeida, S. M., Manousakas, M.-I., Diapouli, E., Kertész, Z., Samek, L., Hristova, E., Šega, K., Alvarez, R., Belis, C., & Eleftheriadis, K. (2020). Ambient particulate matter source apportionment using receptor modelling in European and Central Asia urban areas. *Environmental Pollution*, 266, 115199. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.115199>
- Almeida, S. M., Manousakas, M., Diapouli, E., Kertész, Z., Samek, L., Hristova, E., Šega, K., Alvarez, R. P., Belis, C. A., & Eleftheriadis, K. (2020). Ambient particulate matter source apportionment using receptor modelling in European and Central Asia urban areas. *Environmental Pollution*, 266, 115199. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.115199>
- Amato, F., Alastuey, A., Karanasiou, A., Lucarelli, F., Nava, S., Calzolari, G., Severi, M., Becagli, S., Gianelle, V. L., Colombi, C., Alves, C., Custódio, D., Nunes, T., Cerqueira, M., Pio, C., Eleftheriadis, K., Diapouli, E., Reche, C., Minguillón, M. C., ... Querol, X. (2016). AIRUSE-LIFE+: a harmonized PM speciation and source apportionment in five southern European cities. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 16(5), 3289–3309. <https://doi.org/10.5194/acp-16-3289-2016>
- Atanacio, A. J., Cohen, D. D., Button, D., Paneras, N., & Garton, D. (b.d.). *Multi-wavelength Absorption Black Carbon Instrument (MABI) Manual*. <https://www.ansto.gov.au/media/2716/download>
- Bajorek-Zydroń, K., & Wężyk, P. (2016). *Atlas pokrycia terenu i przewietrzania Krakowa, Urząd Miasta Krakowa, Wydział Kształtowania Środowiska, Kraków 2016*.
- Barbieri, M. (2016). The Importance of Enrichment Factor (EF) and Geoaccumulation Index (Igeo) to Evaluate the Soil Contamination. *Journal of Geology & Geophysics*, 5(1). <https://doi.org/10.4172/2381-8719.1000237>
- Belis, C. A., Karagulian, F., Larsen, B. R., & Hopke, P. K. (2013). Critical review and meta-analysis of ambient particulate matter source apportionment using receptor models in Europe. *Atmospheric Environment*, 69, 94–108. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2012.11.009>
- Belis, C. a, Larsen, B. R., Amato, F., Haddad, I. El, Favez, O., Harrison, R. M., Hopke, P. K., Nava, S., Paatero, P., Prévôt, A., Quass, U., Vecchi, R., & Viana, M. (2014). European Guide on Air Pollution Source Apportionment with Receptor Models. W *JRC References Report* (Numer March). <https://doi.org/10.2788/9307>
- Błaszczak, B., Widziewicz-Rzońca, K., Ziola, N., Klejnowski, K., & Juda-Rezler, K. (2018). Chemical characteristics of fine particulate matter in Poland in relation with data from selected rural and urban background stations in Europe. *Applied Sciences (Switzerland)*, 9(1). <https://doi.org/10.3390/app9010098>
- Bokwa, A. (2008). Environmental Impacts of Long-Term Air Pollution Changes in Kraków, Poland. *Polish Journal of Environmental Studies*, 17(5).

- Bokwa, A. (2017). Smog jako element mezoklimatu Krakowa. W M. Drewnik & M. Mika (Red.), *Człowiek i jego działania : spojrzenie geografów : prace dedykowane Profesorowi Włodzimierzowi Kurkowi* (ss. 61–69). Instytut Geografii i Gospodarki Przestrzennej Uniwersytetu Jagiellońskiego w Krakowie.
- Bokwa, A. (2019). Rozwój badań nad klimatem lokalnym Krakowa. *Acta Geographica Lodziensia*, 108, 7–20. <https://doi.org/https://doi.org/10.26485/AGL/2019/108/1>
- Buat-Menard, P., & Chesselet, R. (1979). Variable influence of the atmospheric flux on the trace metal chemistry of oceanic suspended matter. *Earth and Planetary Science Letters*, 42(3), 399–411. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0012-821X\(79\)90049-9](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0012-821X(79)90049-9)
- Cesari, D., De Benedetto, G. E., Bonasoni, P., Busetto, M., Dinoi, A., Merico, E., Chirizzi, D., Cristofanelli, P., Donato, A., Grasso, F. M., Marinoni, A., Pennetta, A., & Contini, D. (2018). Seasonal variability of PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>10</sub> composition and sources in an urban background site in Southern Italy. *Science of The Total Environment*, 612, 202–213. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.08.230>
- Cheng, B., Ma, Y., Li, H., Feng, F., Zhang, Y., & Qin, P. (2022). Water-soluble ions and source apportionment of PM<sub>2.5</sub> depending on synoptic weather patterns in an urban environment in spring dust season. *Scientific Reports*, 12(1), 1–14. <https://doi.org/10.1038/s41598-022-26615-y>
- Cheremisinoff, N. P. (2002). Chapter 1 - Introduction to Air Quality. W N. P. Cheremisinoff (Red.), *Handbook of Air Pollution Prevention and Control* (ss. 1–52). Butterworth-Heinemann. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-075067499-7/50002-X>
- Chianese, E., Tirimberio, G., Dinoi, A., Cesari, D., Contini, D., Bonasoni, P., Marinoni, A., Andreoli, V., Mannarino, V., Moretti, S., Naccarato, A., Sprovieri, F., Ammoscato, I., Calidonna, C. R., Gulli, D., & Riccio, A. (2022). Particulate Matter Ionic and Elemental Composition during the Winter Season: A Comparative Study among Rural, Urban and Remote Sites in Southern Italy. *Atmosphere*, 13(2). <https://doi.org/10.3390/atmos13020356>
- Chlebowska-Styś, A. (2020). *Identyfikacja źródeł emisji pyłu zawieszonego na terenie Poznania. Rozprawa doktorska*. 1–304.
- Chowdhury, S., Pozzer, A., Haines, A., Klingmüller, K., Münzel, T., Paasonen, P., Sharma, A., Venkataraman, C., & Lelieveld, J. (2022). Global health burden of ambient PM<sub>2.5</sub> and the contribution of anthropogenic black carbon and organic aerosols. *Environment International*, 159, 107020. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2021.107020>
- Cohen, D. D. (2020). *Summary of Light Absorbing Carbon and Visibility Measurements and Terms. ANSTO External Report ER-790, ISBN – 1 921268 32 8, October 2020* (Numer October 2020).
- Cohen, D. D., Taha, G., Stelcer, E., Garton, D., & Box, G. (2000). The Measurement and Sources of Fine Particle Elemental Carbon at Several Key Sites in NSW over the Past Eight Years . *15th International Clean Air Conference, November*, 485–490.
- Correa, M. A., Franco, S. A., Gómez, L. M., Aguiar, D., & Colorado, H. A. (2023). Characterization Methods of Ions and Metals in Particulate Matter Pollutants on PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>10</sub> Samples from Several Emission Sources. *Sustainability (Switzerland)*, 15(5).

<https://doi.org/10.3390/su15054402>

- Crilley, L. R., Lucarelli, F., Bloss, W. J., Harrison, R. M., Beddows, D. C., Calzolari, G., Nava, S., Valli, G., Bernardoni, V., & Vecchi, R. (2017). Source apportionment of fine and coarse particles at a roadside and urban background site in London during the 2012 summer ClearfLo campaign. *Environmental Pollution*, *220*, 766–778. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.06.002>
- Czarnobilska, E., Bulanda, M., Bulanda, D., & Mazur, M. (2021). The influence of air pollution on the development of allergic inflammation in the airways in Krakow's atopic and non-atopic residents. *Journal of Clinical Medicine*, *10*(11). <https://doi.org/10.3390/jcm10112383>
- Dai, Q.-L., Bi, X.-H., Wu, J.-H., Zhang, Y.-F., Wang, J., Xu, H., Yao, L., Jiao, L., & Feng, Y.-C. (2015). Characterization and Source Identification of Heavy Metals in Ambient PM10 and PM2.5 in an Integrated Iron and Steel Industry Zone Compared with a Background Site. *Aerosol and Air Quality Research*, *15*(3), 875–887. <https://doi.org/10.4209/aaqr.2014.09.0226>
- Danek, T., Weglinska, E., & Zareba, M. (2022). The influence of meteorological factors and terrain on air pollution concentration and migration: a geostatistical case study from Krakow, Poland. *Scientific Reports*, *12*(1), 11050. <https://doi.org/10.1038/s41598-022-15160-3>
- Dao, X., Wang, Z., Lv, Y., Teng, E., Zhang, L., & Wang, C. (2014). Chemical Characteristics of Water-Soluble Ions in Particulate Matter in Three Metropolitan Areas in the North China Plain. *PLOS ONE*, *9*(12), e113831. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0113831>
- Diapouli, E., Kalogridis, A. C., Markantonaki, C., Vratolis, S., Fetfatzis, P., Colombi, C., & Eleftheriadis, K. (2017). Annual variability of black carbon concentrations originating from biomass and fossil fuel combustion for the suburban aerosol in Athens, Greece. *Atmosphere*, *8*(12). <https://doi.org/10.3390/atmos8120234>
- Diapouli, E., Manousakas, M.-I., Vratolis, S., Vasilatou, V., Maggos, T., Saraga, D., Grigoratos, T., Argyropoulos, G., Voutsas, D., Samara, C., & Eleftheriadis, K. (2017). Evolution of air pollution source contributions over one decade, derived by PM 10 and PM 2.5 source apportionment in two metropolitan urban areas in Greece. *Atmospheric Environment*, *164*. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2017.06.016>
- Duan, J., Tan, J., Wang, S., Hao, J., & Chai, F. (2012). Size distributions and sources of elements in particulate matter at curbside, urban and rural sites in Beijing. *Journal of environmental sciences (China)*, *24*, 87–94. [https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(11\)60731-6](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(11)60731-6)
- Duc, H. N., Shingles, K., White, S., Salter, D., Chang, L. -C. ., Gunashanhar, G., Riley, M., Trieu, T., Dutt, U., Merched, A., Beyer, K., Hynes, R., & Kirkwood, J. (2020). Spatial-Temporal Pattern of Black Carbon (BC) Emission from Biomass Burning and Anthropogenic Sources in New South Wales and the Greater Metropolitan Region of Sydney, Australia. *Atmosphere*, *11*, 570. <https://doi.org/10.3390/atmos11060570>
- Duczmal-Czernikiewicz, A., & Suchan, J. (2015). Nagromadzenia metali w osadnikach poflotacyjnych na dolnym śląsku. *Biuletyn - Państwowego Instytutu Geologicznego*,

- 465(465), 67–76. <https://doi.org/10.5604/08676143.1202300>
- Dz.U. (2012). Dz.U. 2012 poz. 1031. *Dziennik Ustaw Rzeczypospolitej Polskiej*, 111, 9.
- Dz.U. (2021). Dz.U. 2021 poz. 845. *Dziennik Ustaw Rzeczypospolitej Polskiej*.
- Dziunikowski, B. (1989). *Energy Dispersive X-Rays Fluorescence Analysis*. PWN.
- Dziunikowski, B., & Kalita, S. J. (1995). *Ćwiczenia laboratoryjne z jądrowych metod pomiarowych*.
- European Environment Agency. (2019). *Air quality in Europe — 2019 report* (Numer 10).
- European Environment Agency. (2022). *Air quality in Europe 2022* (T. 5). <https://doi.org/10.2800/488115>
- European Environment Agency. (2013). Status of black carbon monitoring in ambient air in Europe. W *Technical report* (Numer 18). <https://doi.org/10.2800/10150>
- European Environment Agency. (2019). *Air quality in Europe — 2019 report* (Numer 10). <https://doi.org/10.2800/822355>
- European Environment Agency, (EEA). (2023). *Premature deaths in the EU-27 due to PM2.5 levels above the 2021 WHO guidelines and distance to the zero pollution target, 2005-2020*. <https://www.eea.europa.eu/data-and-maps/figures/premature-deaths-in-the-eu-1>
- EUROPEAN STANDARD EN 16909. (2017). *Ambient air - Measurement of elemental carbon (EC) and organic carbon (OC) collected on filters*. 1–36.
- Fan, J., Yue, X., Jing, Y., Chen, Q., & Wang, S. (2014). Online monitoring of water-soluble ionic composition of PM10 during early summer over Lanzhou City. *Journal of Environmental Sciences*, 26(2), 353–361. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(13\)60431-3](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S1001-0742(13)60431-3)
- Friend, A. J., Ayoko, G. A., Stelcer, E., & Cohen, D. (2011). Source apportionment of PM 2.5 at two receptor sites in Brisbane, Australia. *Environmental Chemistry*, 8(6), 569–580. <https://doi.org/10.1071/EN11056>
- Friman, M., Aurela, M., Saarnio, K., Teinilä, K., Kesti, J., Harni, S. D., Saarikoski, S., Hyvärinen, A., & Timonen, H. (2023). Long-term characterization of organic and elemental carbon at three different background areas in northern Europe. *Atmospheric Environment*, 310, 119953. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2023.119953>
- Galindo, N., Yubero, E., Nicolás, J. F., Varea, M., & Crespo, J. (2018). Characterization of metals in PM1 and PM10 and health risk evaluation at an urban site in the western Mediterranean. *Chemosphere*, 201, 243–250. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.02.162>
- Galon-Negru, A. G., Olariu, R. I., & Arsene, C. (2019). Size-resolved measurements of PM2.5 water-soluble elements in Iasi, north-eastern Romania: Seasonality, source apportionment and potential implications for human health. *Science of The Total Environment*, 695, 133839. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.133839>
- Gałuszka, A., & Migaszewski, Z. (2012). Geochemical background - an environmental perspective. *Mineralogia*, 42(1), 7–17. <https://doi.org/doi:10.2478/v10002-011-0002-y>
- Gamelas, C. A., Canha, N., Vicente, A., Silva, A., Borges, S., Alves, C., Kertesz, Z., &

- Almeida, S. M. (2023). Source apportionment of PM(2.5) before and after COVID-19 lockdown in an urban-industrial area of the Lisbon metropolitan area, Portugal. *Urban Climate*, 49, 101446. <https://doi.org/10.1016/j.uclim.2023.101446>
- Gatari, M. J., Boman, J., Wagner, A., Janhäll, S., & Isakson, J. (2006). Assessment of inorganic content of PM2.5 particles sampled in a rural area north-east of Hanoi, Vietnam. *Science of the Total Environment*, 368(2–3), 675–685. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2006.04.004>
- Gertler, C., Praveen, P. S., Panday, A., Stumm, D., & Shea, J. (2015). Black Carbon and the Himalayan Cryosphere: A Review. *Atmospheric Environment*, 125. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2015.08.078>
- Gliński, P., Stępniewska, Z., Kotowska, U., & Borkowska, A. (2007). Occurrence of phosphate ions in loess soils. *Acta Agrophysica*, 10(1), 69–77. <http://www.acta-agrophysica.org/Occurrence-of-phosphate-ions-in-loess-soils,107600,0,2.html>
- Główny Inspektorat Ochrony Środowiska. (2020). *Stan Środowiska w województwie małopolskim Raport 2020*.
- Godłowska, J. (2019). *Wpływ warunków meteorologicznych na jakość powietrza w Krakowie: badania porównawcze i próba podejścia modelowego*. Instytut Meteorologii i Gospodarki Wodnej--Państwowy Instytut Badawczy.
- Grahame, T. J., Klemm, R., & Schlesinger, R. B. (2014). Public health and components of particulate matter: The changing assessment of black carbon. *Journal of the Air and Waste Management Association*, 64(6), 620–660. <https://doi.org/10.1080/10962247.2014.912692>
- Hinds, W. C. (1999). *Aerosol technology : properties, behavior, and measurement of airborne particles* (2nd ed). John Wiley & Sons, Inc.
- Hjortenkrans, D. S. T., Bergbäck, B. G., & Häggerud, A. V. (2007). Metal emissions from brake linings and tires: case studies of Stockholm, Sweden 1995/1998 and 2005. *Environmental Science & Technology*, 41(15), 5224–5230. <https://doi.org/10.1021/es070198o>
- Hong, X., Yang, K., Liang, H., & Shi, Y. (2022). Characteristics of Water-Soluble Inorganic Ions in PM2.5 in Typical Urban Areas of Beijing, China. *ACS Omega*, 7(40), 35575–35585. <https://doi.org/10.1021/acsomega.2c02919>
- Horvath, H. (1993). Atmospheric light absorption—A review. *Atmospheric Environment. Part A. General Topics*, 27(3), 293–317. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0960-1686\(93\)90104-7](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0960-1686(93)90104-7)
- Huang, S., Rahn, K. A., & Arimoto, R. (1999). Testing and optimizing two factor-analysis techniques on aerosol at Narragansett, Rhode Island. *Atmospheric Environment*, 33(14), 2169–2185. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(98\)00324-0](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S1352-2310(98)00324-0)
- IARC. (2012). Arsenic, metals, fibres, and dusts. W *IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans* (T. 100, Numer Pt C).
- IARC. (2013). *Diesel and Gasoline Engine Exhausts and Some Nitroarenes*. IARC Monographs.
- IARC. (2015). *IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans*:



Outdoor Air Pollution. W *IARC monographs* (T. 109).

- Izydorczyk, G., Mikula, K., Skrzypczak, D., Moustakas, K., Witek-Krowiak, A., & Chojnacka, K. (2021). Potential environmental pollution from copper metallurgy and methods of management. *Environmental Research*, 197, 111050. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.envres.2021.111050>
- Jandacka, D., & Durcanska, D. (2021). Seasonal Variation, Chemical Composition, and PMF-Derived Sources Identification of Traffic-Related PM(1), PM(2.5), and PM(2.5-10) in the Air Quality Management Region of Žilina, Slovakia. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 18(19). <https://doi.org/10.3390/ijerph181910191>
- Janssen, N. A. H., Hoek, G., Simic-Lawson, M., Fischer, P., van Bree, L., Brink, H. Ten, Keuken, M., Atkinson, R. W., Ross Anderson, H., Brunekreef, B., & Cassee, F. R. (2011). Black carbon as an additional indicator of the adverse health effects of airborne particles compared with pm10 and pm2.5. *Environmental Health Perspectives*, 119(12), 1691–1699. <https://doi.org/10.1289/ehp.1003369>
- Jedrychowski, W. A., Majewska, R., Spengler, J. D., Camann, D., Roen, E. L., & Perera, F. P. (2017). Prenatal exposure to fine particles and polycyclic aromatic hydrocarbons and birth outcomes: a two-pollutant approach. *International Archives of Occupational and Environmental Health*, 90(3), 255–264. <https://doi.org/10.1007/s00420-016-1192-9>
- Jedrychowski, W. A., Perera, F. P., Maugeri, U., Mroz, E., Klimaszewska-Rembiasz, M., Flak, E., Edwards, S., & Spengler, J. D. (2010). Effect of prenatal exposure to fine particulate matter on ventilatory lung function of preschool children of non-smoking mothers. *Paediatric and Perinatal Epidemiology*, 24(5), 492–501. <https://doi.org/10.1111/j.1365-3016.2010.01136.x>
- Jędrychowski, W., Majewska, R., & Mróz, E. (2018). *Oddziaływanie zanieczyszczeń powietrza drobnym pyłem zawieszonym i wielopierścieniowymi węglowodorami aromatycznymi w okresie prenatalnym na zdrowie dziecka . Badania w Krakowie Katedra Epidemiologii i Medycyny Zapobiegawczej UJ CM oraz Fundacja Zdrowie*. 1–17.
- Jiang, H., Li, Z., Wang, F., Zhou, X., Wang, F., Ma, S., & Zhang, X. (2021). Water-soluble ions in atmospheric aerosol measured in a semi-arid and chemical-industrialized city, northwest china. *Atmosphere*, 12(4). <https://doi.org/10.3390/atmos12040456>
- Johnson, T. M., Suttikunda, S., Wells, G. J., Artaxo, P., Bond, T. C., Russell, A. G., Watson, J. G., & J., W. (2011). *Tools for improving Air Quality Management REPORT339/11 ESMAF*.
- Juda-Rezler, K., Reizer, M., Maciejewska, K., Błaszczak, B., & Klejnowski, K. (2020). Characterization of atmospheric PM2.5 sources at a Central European urban background site. *Science of The Total Environment*, 713, 136729. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.136729>
- Juda-Rezler, K., & Toczko, B. (2016). *Pyły drobne w atmosferze*. Biblioteka Monitoringu Środowiska.
- Kan, H. (2017). The smaller, the worse? *The Lancet Planetary Health*, 1(6), e210–e211.

- [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S2542-5196\(17\)30095-5](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S2542-5196(17)30095-5)
- Kebe, M., Traore, A., Manousakas, M.-I., Vasilatou, V., Ndao, A., Wague, A., & Eleftheriadis, K. (2021a). Source Apportionment and Assessment of Air Quality Index of PM<sub>2.5-10</sub> and PM<sub>2.5</sub> in at Two Different Sites in Urban Background Area in Senegal. *Atmosphere*, *12*. <https://doi.org/10.3390/atmos12020182>
- Kebe, M., Traore, A., Manousakas, M. I., Vasilatou, V., Ndao, A. S., Wague, A., & Eleftheriadis, K. (2021b). Source Apportionment and Assessment of Air Quality Index of PM<sub>2.5-10</sub> and PM<sub>2.5</sub> in at Two Different Sites in Urban Background Area in Senegal. *Atmosphere*, *12*(2). <https://doi.org/10.3390/atmos12020182>
- Kertész, Z., Aljboor, S., Angyal, A., Papp, E., Furu, E., Szarka, M., Bán, S., & Szikszai, Z. (2024). Characterization of urban aerosol pollution before and during the COVID-19 crisis in a central-eastern European urban environment. *Atmospheric Environment*, *318*, 120267. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2023.120267>
- Keuken, M., Moerman, Voogt, Blom, Weijers, Rockmann, & Dusek. (2013). Source contributions to PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>10</sub> at an urban background and street location. *Atmospheric Environment*, *71*, 26–35. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2013.01.032>
- Kim, K.-H., Kabir, E., & Kabir, S. (2015). A review on the human health impact of airborne particulate matter. *Environment International*, *74*, 136–143. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.envint.2014.10.005>
- Kim, Y. K., Jung, J. S., Lee, S. H., & Kim, Y. W. (1997). Effects of antioxidants and Ca<sup>2+</sup> in cisplatin-induced cell injury in rabbit renal cortical slices. *Toxicology and Applied Pharmacology*, *146*(2), 261–269. <https://doi.org/10.1006/taap.1997.8252>
- Klejnowski, K., Janoszka, K., & Czaplicka, M. (2017). Characterization and seasonal variations of organic and elemental carbon and levoglucosan in PM<sub>10</sub> in Krynica Zdroj, Poland. *Atmosphere*, *8*(10). <https://doi.org/10.3390/atmos8100190>
- Kłós, A. (2009). Zastosowanie współczynnika wzbogacenia (EF) do interpretacji wyników badań biomonitoringowych. *Chemia*, *1-2*(14), 49-.
- Konduracka, E., Niewiara, Ł., Guzik, B., Kotynia, M., Szolc, P., Gajos, G., Nessler, J., Podolec, P., & Żmudka, K. (2019). Effect of short-term fluctuations in outdoor air pollution on the number of hospital admissions due to acute myocardial infarction among inhabitants of Kraków, Poland. *Polish Archives of Internal Medicine*, *129*(2), 88–96. <https://doi.org/10.20452/pamw.4424>
- Kuchcik, M., & Milewski, P. (2018). Zanieczyszczenie powietrza w Polsce– stan, przyczyny i skutki. *Studia KPZK, tom 182 St(cz.2 Koszty chaosu przestrzennego)*. [http://journals.pan.pl/Content/107643/PDF-MASTER/Studia KPZK 182 t.II 13 Kuchcik, Milewski.pdf](http://journals.pan.pl/Content/107643/PDF-MASTER/Studia_KPZK_182_t.II_13_Kuchcik_Milewski.pdf)
- Landis, M. S., Pancras, J. P., Graney, J. R., Stevens, R. K., Percy, K. E., & Krupa, S. (2012). Chapter 18 - Receptor Modeling of Epiphytic Lichens to Elucidate the Sources and Spatial Distribution of Inorganic Air Pollution in the Athabasca Oil Sands Region. W K. E. Percy (Red.), *Alberta Oil Sands* (T. 11, ss. 427–467). Elsevier. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-0-08-097760-7.00018-4>
- Lenntech. (2023). *Elements*. <https://www.lenntech.com/periodic/periodic-chart.htm>

- Li, M., Liu, Z., Chen, J., Huang, X., Liu, J., Xie, Y., Hu, B., Xu, Z., Zhang, Y., & Wang, Y. (2019). Characteristics and Source Apportionment of Metallic Elements in PM<sub>2.5</sub> at Urban and Suburban Sites in Beijing: Implication of Emission Reduction. *Atmosphere*, *10*(3). <https://doi.org/10.3390/atmos10030105>
- Li, W., Wu, J., Zhou, Y., Wang, Q., Yu, F., & Wang, R. (2023). Chemical Characteristics and Sources Analysis of PM<sub>2.5</sub> in Shaoxing in Winter. *Atmosphere*, *14*(8), 1–13. <https://doi.org/10.3390/atmos14081256>
- Lin, Y., & Wang, J. (2020). Concentrations, enrichment, and sources of metals in PM<sub>2.5</sub> in Beijing during winter. *Air Quality, Atmosphere and Health*, *13*(1), 5–14. <https://doi.org/10.1007/s11869-019-00763-z>
- Liu, Q., Ma, T., Olson, M. R., Liu, Y., Zhang, T., Wu, Y., & Schauer, J. J. (2016). Temporal variations of black carbon during haze and non-haze days in Beijing. *Scientific Reports*, *6*(1), 33331. <https://doi.org/10.1038/srep33331>
- Loomis, D., Grosse, Y., Lauby-Secretan, B., Ghissassi, F. El, Bouvard, V., Benbrahim-Tallaa, L., Guha, N., Baan, R., Mattock, H., & Straif, K. (2013). The carcinogenicity of outdoor air pollution. *The Lancet Oncology*, *14*(13), 1262–1263. [https://doi.org/10.1016/S1470-2045\(13\)70487-X](https://doi.org/10.1016/S1470-2045(13)70487-X)
- Manohar, M., Atanacio, A., Button, D., & Cohen, D. (2021). MABI - A multi-wavelength absorption black carbon instrument for the measurement of fine light absorbing carbon particles. *Atmospheric Pollution Research*, *12*(4), 133–140. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.apr.2021.02.009>
- Manousakas, M., Papaefthymiou, H., Diapouli, E., Migliori, A., Karydas, A. G., Bogdanovic-Radovic, I., & Eleftheriadis, K. (2017). Assessment of PM<sub>2.5</sub> sources and their corresponding level of uncertainty in a coastal urban area using EPA PMF 5.0 enhanced diagnostics. *Science of The Total Environment*, *574*, 155–164. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.09.047>
- Massimi, L., Pietrodangelo, A., Frezzini, M. A., Ristorini, M., De Francesco, N., Sargolini, T., Amoroso, A., Di Giosa, A., Canepari, S., & Perrino, C. (2022). Effects of COVID-19 lockdown on PM<sub>10</sub> composition and sources in the Rome Area (Italy) by elements' chemical fractionation-based source apportionment. *Atmospheric Research*, *266*, 105970. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2021.105970>
- Matuszko, D., & Piotrowicz, K. (2015). Cechy klimatu miasta a klimat Krakowa. W *Miasto w badaniach geografów* (ss. 221–241). Instytut Geografii i Gospodarki Przestrzennej Uniwersytetu Jagiellońskiego.
- Mazur, M., Czarnobilska, M., Dyga, W., & Czarnobilska, E. (2022). Trends in the Epidemiology of Allergic Diseases of the Airways in Children Growing Up in an Urban Agglomeration. *Journal of Clinical Medicine*, *11*(8). <https://doi.org/10.3390/jcm11082188>
- Michalik, M., Brzezanski, M., Wilczyńska-Michalik, W., Fisiór, K., Klimas, B., Samek, L., & Pietras, B. (2016). Characterisation of solid particles emitted from diesel and petrol engines as a contribution to the determination of the origin of carbonaceous particles in urban aerosol. *IOP Conference Series Materials Science and Engineering*, *148*, 12079.

- <https://doi.org/10.1088/1757-899X/148/1/012079>
- Minderytė, A., Ugboma, E. A., Mirza Montoro, F. F., Stachlewska, I. S., & Byčenkienė, S. (2023). Impact of long-range transport on black carbon source contribution and optical aerosol properties in two urban environments. *Heliyon*, 9(9), e19652. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2023.e19652>
- Minguillón, M. C., Querol, X., Alastuey, A., Monfort, E., Mantilla, E., Sanz, M. J., Sanz, F., Roig, A., Renau, A., Felis, C., Miró, J. V., & Artíñano, B. (2007). PM10 speciation and determination of air quality target levels. A case study in a highly industrialized area of Spain. *Science of The Total Environment*, 372(2), 382–396. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2006.10.023>
- Mohammed, G., Karani, G., & Mitchell, D. (2017). Trace Elemental Composition in PM10 and PM2.5 Collected in Cardiff, Wales. *Energy Procedia*, 111, 540–547. <https://doi.org/10.1016/J.EGYPRO.2017.03.216>
- Morawska-Horawska, M., Powroźnik, M., Rysz, M., & Tumidajski, T. (1984). Wpływ warunków meteorologicznych i aerosanitarnych na liczbę interwencji zespołów wyjazdowych pomocy doraźnej w niektórych grupach chorób na terenie Krakowa. *Problemy Uzdrowiskowe*, 1/2, 109–114.
- Moretti, S., Tassone, A., Andreoli, V., Carbone, F., Pirrone, N., Sprovieri, F., & Naccarato, A. (2021). Analytical study on the primary and secondary organic carbon and elemental carbon in the particulate matter at the high-altitude Monte Curcio GAW station, Italy. *Environmental Science and Pollution Research*, 28(42), 60221–60234. <https://doi.org/10.1007/s11356-021-15014-x>
- Nihalani, S., Khambete, A., & Jariwala, N. (2023). Source characterization of PM10 using CMB receptor modeling for the western industrial area of India. *Journal of Air Pollution and Health*, 8(1), 43–58. <https://doi.org/10.18502/japh.v8i1.12029>
- Ośródką, L. (2010). Określenie warunków anemologicznych dla obszaru Krakowa na podstawie danych z sieci obserwacyjno pomiarowej IMGW. *Raport do umowy nr OKk-342/U/2010 z dnia 19 stycznia 2010 r.*
- Oujidi, B., Benchrif, A., Tahri, M., Zahry, F., Bounakhla, M., Bazairi, H., Mhammdi, N., & Snoussi, M. (2023). Gaseous Pollutants and Particulate Matter in Ambient Air: First Field Experiment in an Urban Mediterranean Area (Nador, Morocco). *Aerosol and Air Quality Research*, 23(8), 220451. <https://doi.org/10.4209/aaqr.220451>
- Paatero, P., & Hopke, P. K. (2003). Discarding or downweighting high-noise variables in factor analytic models. *Analytica Chimica Acta*, 490(1), 277–289. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(02\)01643-4](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0003-2670(02)01643-4)
- Paatero, P., & Tapper, U. (1994). Positive matrix factorization: A non-negative factor model with optimal utilization of error estimates of data values. *Environmetrics*, 5(2), 111–126. <https://doi.org/10.1002/env.3170050203>
- Petryk, A. (2018). Epidemiology of selected diseases related to air pollution in Krakow. *Journal of Ecological Engineering*, 19(6), 124–131. <https://doi.org/10.12911/22998993/92892>
- Petzold, A., Ogren, J. A., Fiebig, M., Laj, P., Li, S. M., Baltensperger, U., Holzer-Popp, T.,

- Kinne, S., Pappalardo, G., Sugimoto, N., Wehrli, C., Wiedensohler, A., & Zhang, X. Y. (2013). Recommendations for reporting black carbon measurements. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 13(16), 8365–8379. <https://doi.org/10.5194/acp-13-8365-2013>
- PN-EN 12341:2014-07. (2014). *Powietrze atmosferyczne -- Standardowa grawimetryczna metoda pomiarowa do określania stężeń masowych frakcji PM10 lub PM2,5 pyłu zawieszonego* (PN-EN 12341:2014-07).
- Rada Unii Europejskiej i Parlamentu Europejskiego. (2008). Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady Europy 2008/50/WE z dnia 21 maja 2008 r. w sprawie jakości powietrza i czystsze powietrze dla Europy. *Dziennik Urzędowy UE, L 152*, 1–44.
- Radulov, I., Berbecea, A., Imbrea, F., Lato, A., Crista, F., & P, M. (2014). Potassium in soil - plant - human system. *Research Journal of Agricultural Science*, 46(3), 47–52.
- Rai, P., Slowik, J. G., Furger, M., El Haddad, I., Visser, S., Tong, Y., Singh, A., Wehrle, G., Kumar, V., Tobler, A. K., Bhattu, D., Wang, L., Ganguly, D., Rastogi, N., Huang, R. J., Necki, J., Cao, J., Tripathi, S. N., Baltensperger, U., & Prevot, A. S. H. (2021). Highly time-resolved measurements of element concentrations in PM10 and PM2.5: Comparison of Delhi, Beijing, London, and Krakow. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 21(2), 717–730. <https://doi.org/10.5194/acp-21-717-2021>
- Reizer, M., Calzolari, G., Maciejewska, K., Orza, J. A. G., Carraresi, L., Lucarelli, F., & Juda-Rezler, K. (2021). Measurement report: Receptor modeling for source identification of urban fine and coarse particulate matter using hourly elemental composition. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 21(19), 14471–14492. <https://doi.org/10.5194/acp-21-14471-2021>
- Rogula-Kozłowska, W., Błaszczak, B., & Klejnowski, K. (2011). Concentrations of PM2.5, PM2.5-10 and PM-Related Elements at Two Heights in an Urban Background Area in Zabrze (Poland). *Archives of Environmental Protection*, 37(No 2). <http://www.czasopisma.pan.pl/Content/85479/mainfile.pdf>
- Rogula-Kozłowska, W., Majewski, G., Błaszczak, B., Klejnowski, K., & Rogula-Kopiec, P. (2016). Origin-oriented elemental profile of fine ambient particulate matter in central European suburban conditions. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 13(7), 1–23. <https://doi.org/10.3390/ijerph13070715>
- Rudnick, R. L., & Gao, S. (2003). 3.01 - Composition of the Continental Crust. W H. D. Holland & K. K. Turekian (Red.), *Treatise on Geochemistry* (ss. 1–64). Pergamon. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B0-08-043751-6/03016-4>
- Rushdi, A. I., Al-Mutlaq, K. F., Al-Otaibi, M., El-Mubarak, A. H., & Simoneit, B. R. T. (2013). Air quality and elemental enrichment factors of aerosol particulate matter in Riyadh City, Saudi Arabia. *Arabian Journal of Geosciences*, 6(2), 585–599. <https://doi.org/10.1007/s12517-011-0357-9>
- Rybak, J., Wróbel, M., Bihalowicz, J. S., & Rogula-Kozłowska, W. (2020). Selected metals in Urban road dust: Upper and lower silesia case study. *Atmosphere*, 11(3). <https://doi.org/10.3390/atmos11030290>
- Saliba, N. A., Kouyoumdjian, H., & Roumié, M. (2007). Effect of local and long-range transport emissions on the elemental composition of PM10–2.5 and PM2.5 in Beirut.

- Atmospheric Environment*, 41(31), 6497–6509.  
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2007.04.032>
- Samek, L., Róžański, K., Styszko, K., Stegowski, Z., Zimnoch, M., Gorczyca, T., & Skiba, A. (2020). *Źródła zanieczyszczeń pyłowych powietrza w Krakowie 2018 roku*.
- Samek, L., Stegowski, Z., & Furman, L. (2016). Preliminary PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>10</sub> fractions source apportionment complemented by statistical accuracy determination. *Nukleonika*, 61(1), 75–83. <https://doi.org/10.1515/nuka-2016-0014>
- Samek, L., Stegowski, Z., Furman, L., & Fiedor, J. (2016). Chemical content and estimated sources of fine fraction of particulate matter collected in Krakow. *Air Quality, Atmosphere & Health*, 10. <https://doi.org/10.1007/s11869-016-0407-2>
- Samek, L., Stegowski, Z., Furman, L., Styszko, K., Szramowiat, K., & Fiedor, J. (2017). Quantitative Assessment of PM<sub>2.5</sub> Sources and Their Seasonal Variation in Krakow. *Water, Air, & Soil Pollution*, 228(8), 290. <https://doi.org/10.1007/s11270-017-3483-5>
- Samek, L., Styszko, K., Stegowski, Z., Zimnoch, M., Skiba, A., Turek-Fijak, A., Gorczyca, Z., Furman, P., Kasper-Giebl, A., & Rozanski, K. (2021). Comparison of PM<sub>10</sub> sources at traffic and urban background sites based on elemental, chemical and isotopic composition: Case study from krakow, southern poland. *Atmosphere*, 12(10). <https://doi.org/10.3390/atmos12101364>
- Samek, L., Turek-Fijak, A., Skiba, A., Furman, P., Styszko, K., Furman, L., & Stegowski, Z. (2020). Complex Characterization of Fine Fraction and Source Contribution to PM<sub>2.5</sub> Mass at an Urban Area in Central Europe. *Atmosphere*, 11(10). <https://doi.org/10.3390/atmos11101085>
- Samek, L., Zwoździak, A., & Sówka, I. (2013). Chemical characterization and source identification of particulate matter pm 10 in a rural and urban site in Poland. *Environment Protection Engineering*, 39(4), 91–103. <https://doi.org/10.5277/epe130408>
- Saraga, D., Maggos, T., Degrendele, C., Klánová, J., Horvat, M., Kocman, D., Kanduč, T., Garcia Dos Santos, S., Franco, R., Gómez, P. M., Manousakas, M., Bairachtari, K., Eleftheriadis, K., Kermenidou, M., Karakitsios, S., Gotti, A., & Sarigiannis, D. (2021). Multi-city comparative PM<sub>2.5</sub> source apportionment for fifteen sites in Europe: The ICARUS project. *Science of The Total Environment*, 751, 141855. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.141855>
- Šarkan, B., Gnap, J., Loman, M., & Harantová, V. (2023). Examining the Amount of Particulate Matter (PM) Emissions in Urban Areas. *Applied Sciences (Switzerland)*, 13(3). <https://doi.org/10.3390/app13031845>
- Satsangi, A., Pachauri, T., Singla, V., Lakhani, A., & Maharaj Kumari, K. (2013). Water soluble ionic species in atmospheric aerosols: Concentrations and sources at agra in the indo-gangetic plain (IGP). *Aerosol and Air Quality Research*, 13(6), 1877–1889. <https://doi.org/10.4209/aaqr.2012.08.0227>
- Schwartz, J., Norris, G., Larson, T., Sheppard, L., Claiborne, C., & Koenig, J. (1999). Episodes of high coarse particle concentrations are not associated with increased mortality. *Environmental Health Perspectives*, 107(5), 339–342. <https://doi.org/10.1289/ehp.99107339>

- Seibert, R., Nikolova, I., Volná, V., Krejčí, B., & Hladký, D. (2020). Air pollution sources' contribution to PM<sub>2.5</sub> concentration in the Northeastern Part of the Czech Republic. *Atmosphere*, 11(5). <https://doi.org/10.3390/atmos11050522>
- Sejmik Województwa Małopolskiego. (2016). *Uchwała Nr XVIII/243/16 Sejmiku Województwa Małopolskiego z dnia 15 stycznia 2016 r. w sprawie wprowadzenia na obszarze Gminy Miejskiej Kraków ograniczeń w zakresie eksploatacji instalacji, w których następuje spalanie paliw.*
- Sejmik Województwa Małopolskiego. (2017a). *Uchwała Nr LIX/842/22 Sejmiku Województwa Małopolskiego z dnia 26 września 2022 r. w sprawie zmiany uchwały Nr XXXII/452/17 Sejmiku Województwa Małopolskiego z dnia 23 stycznia 2017 r. w sprawie wprowadzenia na obszarze województwa małopolskiego ograniczeń. 787.*
- Sejmik Województwa Małopolskiego. (2017b). *Uchwała Nr XXXII/452/17 Sejmiku Województwa Małopolskiego z dnia 23 stycznia 2017 r. w sprawie wprowadzenia na obszarze województwa małopolskiego ograniczeń i zakazów w zakresie eksploatacji instalacji, w których następuje spalanie paliw.*
- Sejmik Województwa Małopolskiego. (2020). *Uchwała Nr XXV/373/20 Sejmiku Województwa Małopolskiego z dnia 28 września 2020 r. w sprawie Programu ochrony powietrza dla województwa małopolskiego.*
- Shaltout, A. A., Boman, J., Hassan, S. K., Abozied, A. M., Al-Ashkar, E. A., Abd-Elkader, O. H., Yassin, M. A., & Al-Tamimi, J. H. (2020). Elemental Composition of PM<sub>2.5</sub> Aerosol in a Residential–Industrial Area of a Mediterranean Megacity. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 78(1), 68–78. <https://doi.org/10.1007/s00244-019-00688-9>
- Sharma, S. K., & Mandal, T. K. (2023). Elemental Composition and Sources of Fine Particulate Matter (PM<sub>2.5</sub>) in Delhi, India. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 110(3), 1–8. <https://doi.org/10.1007/s00128-023-03707-7>
- Siudek, P. (2024). Chemical composition and source apportionment of ambient PM<sub>2.5</sub> in a coastal urban area, Northern Poland. *Chemosphere*, 356(September 2023), 141850. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2024.141850>
- Skiba, A. (2022). *Zmienność sezonowa źródeł zanieczyszczeń pyłowych powietrza w Krakowie w okresie 2018-2019 w oparciu o badanie składu chemicznego i izotopowego. Rozprawa doktorska.* 1–145.
- Skiba, A., Styszko, K., Tobler, A., Casotto, R., Gorczyca, Z., Furman, P., Samek, L., Wideł, D., Zimnoch, M., Kasper-Giebl, A., Slowik, J. G., Daellenbach, K. R., Prevot, A. S. H., & Róžański, K. (2024). Source attribution of carbonaceous fraction of particulate matter in the urban atmosphere based on chemical and carbon isotope composition. *Scientific Reports*, 14(1), 7234. <https://doi.org/10.1038/s41598-024-57829-x>
- Skorbiłowicz, M., Trybułowski, Ł., & Skorbiłowicz, E. (2023). Spatial Distribution and Pollution Level of Heavy Metals in Street Dust of the City of Suwałki (Poland). *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 20(6). <https://doi.org/10.3390/ijerph20064687>
- Srimuruganandam, B., & Shiva Nagendra, S. M. (2012). Source characterization of PM<sub>10</sub> and

- PM2.5 mass using a chemical mass balance model at urban roadside. *Science of The Total Environment*, 433, 8–19. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.05.082>
- Srivastava, D., Xu, J., Vu, T. V., Liu, D., Li, L., Fu, P., Hou, S., Moreno Palmerola, N., Shi, Z., & Harrison, R. M. (2021). Insight into PM2.5 sources by applying positive matrix factorization (PMF) at urban and rural sites of Beijing. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 21(19), 14703–14724. <https://doi.org/10.5194/acp-21-14703-2021>
- Styszko, K., Samek, L., Szramowiat, K., Korzeniewska, A., Kubisty, K., Rakoczy-Lelek, R., Kistler, M., & Giebl, A. K. (2017). Oxidative potential of PM10 and PM2.5 collected at high air pollution site related to chemical composition: Krakow case study. *Air Quality, Atmosphere and Health*, 10(9), 1123–1137. <https://doi.org/10.1007/s11869-017-0499-3>
- Sunset Laboratory Inc. (2015). *Sunset Laboratory Inc. Organic Carbon / Elemental Carbon (OCEC) Laboratory Instrument Manual Model 5L* (8.03).
- Sven Leckel. (2014). *Low Volume Sampler LVS/LVS6-RV Small Filter Device (KleinfILTERgerät – KFG)*. 49(0), 49–50.
- Szałata, Ł., Zwoździak, J., Anna, Z., & Kuźmiński, Ł. (2017). Modelowanie receptorowe jako narzędzie zintegrowanego zarządzania jakością powietrza i ryzykiem środowiskowym. *Modern Management Review*, XXII. <https://doi.org/10.7862/rz.2017.mmr.10>
- Taha, G., Box, G. P., Cohen, D. D., & Stelcer, E. (2007). Black Carbon Measurement using Laser Integrating Plate Method. *Aerosol Science and Technology - AEROSOL SCI TECH*, 41(3), 266–276. <https://doi.org/10.1080/02786820601156224>
- Tian, Y., Xue, Q., Xiao, Z., Chen, K., & Feng, Y. (2018). PMF-GAS Methods to Estimate Contributions of Sources and Oxygen for PM2.5, Based on Highly Time-Resolved PM2.5 Species and Gas Data. *Aerosol and Air Quality Research*, 18(12), 2956–2966. <https://doi.org/10.4209/aaqr.2018.07.0244>
- Todorović, M., Radenković, M., Onjia, A., & Ignjatović, L. (2020). Characterization of PM2.5 sources in a Belgrade suburban area: a multi-scale receptor-oriented approach. *Environmental Science and Pollution Research*, 27, 1–14. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-10129-z>
- Turner, M. C., Andersen, Z. J., Baccarelli, A., Diver, W. R., Gapstur, S. M., Pope, C. A. 3rd, Prada, D., Samet, J., Thurston, G., & Cohen, A. (2020). Outdoor air pollution and cancer: An overview of the current evidence and public health recommendations. *CA: A Cancer Journal for Clinicians*. <https://doi.org/10.3322/caac.21632>
- Tuso, C. A. T., Magtaas, R. A. H., Punzalan, J. M., Yee, J. R., Bautista, A. T., & Pabroa, P. C. B. (2020). Air particulate matter, black carbon, and elemental concentrations and source apportionment in Calaca, Batangas. *Philippine Journal of Science*, 149(Special Issue 1), 117–127.
- U.S. Environmental Protection Agency. (2014). EPA Positive Matrix Factorization (PMF) 5.0 Fundamentals and User Guide. W *Environmental Protection Agency Office of Research and Development, Publishing House Whashington, DC 20460*.
- U.S. EPA. (2023). <https://www.epa.gov/air-research/positive-matrix-factorization-model-environmental-data-analyses>. *dostęp: 2023-11-23*.



- U.S. EPA (U.S. Environmental Protection Agency). (2012). Report to Congress on Black Carbon. W *Department of the Interior, Environment, and Related Agencies Appropriations Act, 2010* (Numer March). <https://doi.org/10.1016/j.icrp.2009.12.007>
- Urząd Miasta Krakowa. (2022). *Kraków w liczbach 2021*.
- Urząd Miasta Krakowa. (2023). *Kraków w liczbach 2022*.
- Van Grieken, R. E., & Markowicz, A. A. (2002). *Handbook of X-ray spectrometry*. New York, NY, USA: Marcel Dekker.
- Viatte, C., Petit, J.-E., Yamanouchi, S., Van Damme, M., Doucerain, C., Germain-Piaulenne, E., Gros, V., Favez, O., Clarisse, L., Coheur, P.-F., Strong, K., & Clerbaux, C. (2021). Ammonia and PM<sub>2.5</sub> Air Pollution in Paris during the 2020 COVID Lockdown. *Atmosphere*, *12*(2). <https://doi.org/10.3390/atmos12020160>
- Visser, S., Slowik, J. G., Furger, M., Zotter, P., Bukowiecki, N., Canonaco, F., Flechsig, U., Appel, K., Green, D. C., Tremper, A. H., Young, D. E., Williams, P. I., Allan, J. D., Coe, H., Williams, L. R., Mohr, C., Xu, L., Ng, N. L., Nemitz, E., ... Prévôt, A. S. H. (2015). Advanced source apportionment of size-resolved trace elements at multiple sites in London during winter. *Atmospheric Chemistry and Physics*, *15*(19), 11291–11309. <https://doi.org/10.5194/acp-15-11291-2015>
- Wang, B., Li, Y., Tang, Z., & Cai, N. (2021). The carbon components in indoor and outdoor PM<sub>2.5</sub> in winter of Tianjin. *Scientific Reports*, *11*(1), 17881. <https://doi.org/10.1038/s41598-021-97530-x>
- Wang, X., Sato, T., & Xing, B. (2006). Size distribution and anthropogenic sources apportionment of airborne trace metals in Kanazawa, Japan. *Chemosphere*, *65*(11), 2440–2448. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.04.050>
- Wang, Y., Li, Q., Guo, Y., Zhou, H., Wang, X., Wang, Q., Shen, H., Zhang, Y., Yan, D., Zhang, Y., Zhang, H., Li, S., Chen, G., Zhao, J., He, Y., Yang, Y., Xu, J., Wang, Y., Peng, Z., ... Ma, X. (2018). Association of Long-term Exposure to Airborne Particulate Matter of 1 μm or Less With Preterm Birth in China. *JAMA Pediatrics*, *172*(3), e174872–e174872. <https://doi.org/10.1001/jamapediatrics.2017.4872>
- Widziewicz-Rzońca, K., Pyta, H., Słaby, K., Błaszczak, B., Rogula-Kopiec, P., Mathews, B., Błaszczak, M., & Klejnowski, K. (2023). Analysis of the seasonal and fractional variability of metals bearing particles in an urban environment and their inhalability. *Journal of Atmospheric Chemistry*, *80*(1), 77–101. <https://doi.org/10.1007/s10874-022-09438-z>
- Wilczyńska-Michalik, W., Rózańska, A., Bulanda, M., Chmielarczyk, A., Pietras, B., & Michalik, M. (2021). Physicochemical and microbiological characteristics of urban aerosols in Krakow (Poland) and their potential health impact. *Environmental Geochemistry and Health*, *43*. <https://doi.org/10.1007/s10653-021-00950-x>
- Wobrauschek, P., Strelly, C., & Selin Lindgren, E. (2010). Energy Dispersive, X-Ray Fluorescence Analysis. W *Encyclopedia of Analytical Chemistry*. John Wiley & Sons, Ltd. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/9780470027318.a6806.pub2>
- Wojewódzi Inspektorat Ochrony Środowiska. (2007). Krajowy Raport Mozaikowy o stanie środowiska. *Wojewódzi Inspektorat Ochrony Środowiska*.

- World Health Organization. (2000). *Air quality guidelines for Europe*.
- World Health Organization. (2021). *WHO global air quality guidelines: particulate matter (PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>10</sub>), ozone, nitrogen dioxide, sulfur dioxide and carbon monoxide*. World Health Organization.
- Wydział Miejskiego Inżyniera Ruchu. (2020). *Wpływ stanu zagrożenia epidemicznego na natężenia ruchu drogowego w Krakowie*.
- Xing, Y.-F., Xu, Y.-H., Shi, M.-H., & Lian, Y.-X. (2016). The impact of PM<sub>2.5</sub> on the human respiratory system. *Journal of Thoracic Disease*, 8(1), E69-74. <https://doi.org/10.3978/j.issn.2072-1439.2016.01.19>
- Zaręba, M., & Danek, T. (2022). Analysis of Air Pollution Migration during COVID-19 Lockdown in Krakow, Poland. *Aerosol and Air Quality Research*, 22(3), 210275. <https://doi.org/10.4209/aaqr.210275>
- Zhang, Q., Mao, H., Zhang, Y., & Wu, L. (2021). Characterization of pm-bound heavy metal at road environment in tianjin: Size distribution and source identification. *Atmosphere*, 12(9). <https://doi.org/10.3390/atmos12091130>
- Zhao, Z., Guo, M., An, J., Zhang, L., Tan, P., Tian, X., Zhao, Y., Liu, L., Wang, X., Liu, X., Guo, X., & Luo, Y. (2022). Acute effect of air pollutants' peak-hour concentrations on ischemic stroke hospital admissions among hypertension patients in Beijing, China, from 2014 to 2018. *Environmental Science and Pollution Research International*, 29(27), 41617–41627. <https://doi.org/10.1007/s11356-021-18208-5>
- Zioła, N., Błaszczak, B., & Klejnowski, K. (2021). Temporal Variability of Equivalent Black Carbon Components in Atmospheric Air in Southern Poland. *Atmosphere*, 12(1). <https://doi.org/10.3390/atmos12010119>
- Zoller, W. H., Gladney, E. S., & Duce, R. A. (1974). Atmospheric concentrations and sources of trace metals at the South Pole. *Science*, 183(4121), 198–201. <https://doi.org/10.1126/science.183.4121.198>
- Zwoździak, J. (2017). *Współczesne kierunki w zarządzaniu jakością powietrza atmosferycznego*. Instytut Meteorologii i Gospodarki Wodnej Państwowy Instytut Badawczy.

## 10 Załącznik A

Tabela 15. Średnie dobowe stężenia pyłu frakcji PM<sub>2,5</sub> i PM<sub>10</sub>

Data	PM <sub>2,5</sub>	PM <sub>10</sub>
	µg/m <sup>3</sup>	
2020-03-02	19,5	30,5
2020-03-05	28,5	38,9
2020-03-08	21,3	25,5
2020-03-11	14,2	16,3
2020-03-17	48,3	65,4
2020-04-16	16,7	30,6
2020-04-19	9,0	14,7
2020-04-22	15,4	26,0
2020-04-25	10,9	28,4
2020-04-28	15,7	34,6
2020-05-01	13,3	17,7
2020-05-04	16,8	25,0
2020-05-07	19,5	31,6
2020-05-10	18,3	27,9
2020-05-13	8,6	15,2
2020-05-16	20,6	28,7
2020-05-19	8,4	21,8
2020-05-22	7,2	17,3
2020-05-25	7,4	11,3
2020-05-28	13,1	19,1
2020-05-31	13,7	17,6
2020-06-03	11,4	20,1
2020-06-06	8,1	13,9
2020-06-09	14,0	17,4
2020-06-12	18,0	27,4
2020-06-15	11,1	17,0
2020-06-18	17,3	22,1
2020-06-21	9,1	12,3
2020-06-24	17,7	27,4
2020-06-27	12,8	17,1
2020-07-03	12,8	20,2
2020-07-06	6,9	19,8
2020-07-09	8,4	17,5
2020-07-12	8,3	13,3
2020-07-15	8,4	17,4
2020-07-18	13,8	22,1
2020-07-21	16,5	39,0
2020-07-27	17,1	28,8
2020-07-30	15,5	33,2

2020-08-02	11,8	19,8
2020-08-05	10,7	21,8
2020-08-08	20,8	37,7
2020-08-11	14,6	29,0
2020-08-17	11,3	22,5
2020-08-20	16,2	30,8
2020-08-23	11,0	21,6
2020-08-26	5,9	18,5
2020-08-29	11,7	18,3
2020-09-01	5,5	7,8
2020-09-04	11,3	19,5
2020-09-07	12,1	20,6
2020-09-10	10,1	23,2
2020-09-13	16,3	25,9
2020-09-16	22,9	43,9
2020-09-19	15,8	27,0
2020-09-22	20,2	51,9
2020-09-25	14,2	27,0
2020-09-28	12,3	20,1
2020-10-01	10,1	23,8
2020-10-04	7,7	14,4
2020-10-07	15,6	28,5
2020-10-10	10,6	17,9
2020-10-13	3,1	6,3
2020-10-31	17,2	26,6
2020-11-03	16,7	27,6
2020-11-06	36,6	51,1
2020-11-09	20,4	35,8
2020-11-12	23,1	45,9
2020-11-15	29,1	38,8
2020-11-18	26,2	40,0
2020-11-21	37,1	49,3
2020-11-24	43,0	56,1
2020-11-27	27,1	42,1
2020-11-30	35,4	41,4
2020-12-03	40,4	54,9
2020-12-06	13,3	16,1
2020-12-09	24,4	34,5
2020-12-12	18,8	30,3
2021-01-05	16,0	20,5
2020-12-30	35,7	54,9
2021-01-08	24,6	33,1
2021-01-17	40,9	44,7
2021-01-20	35,4	43,1
2021-01-23	19,2	23,8

2021-01-26	25,6	31,0
2021-01-29	28,6	36,8
2021-02-04	20,4	26,0
2021-02-07	16,4	20,2
2021-02-10	37,1	63,7
2021-02-25	55,2	110,1
2021-02-28	17,8	25,2

## 11 Załącznik B

Tabela 16. Dobowe stężenia pierwiastków w pyłe frakcji PM<sub>2,5</sub> dla badanego okresu 2.03.2020 – 28.02.2021.

Data	PM <sub>2,5</sub>																
	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Ti	Cr	Mn	Fe	Cu	Zn	Br	Rb	Sr	Pb
	µg/m <sup>3</sup>																
2020-03-02	<LOD	<LOD	<LOD	0,61	1,02	0,17	0,043	<LOD	<LOD	<LOD	0,205	<LOD	0,050	0,007	<LOD	<LOD	0,0149
2020-03-05	<LOD	0,056	0,028	1,05	1,36	0,24	0,037	<LOD	<LOD	0,0037	0,168	<LOD	0,073	0,012	0,00079	<LOD	0,0141
2020-03-08	<LOD	<LOD	0,031	1,57	1,12	0,09	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	0,042	<LOD	0,024	0,008	<LOD	<LOD	0,0110
2020-03-11	<LOD	<LOD	0,048	0,46	0,48	0,12	<LOD	<LOD	0,0037	<LOD	0,043	<LOD	0,020	0,004	<LOD	<LOD	0,0089
2020-03-17	<LOD	0,139	0,049	1,35	1,12	0,35	0,075	<LOD	0,0045	0,0026	0,145	<LOD	0,069	0,014	0,00079	<LOD	0,0209
2020-04-16	<LOD	0,075	0,058	0,47	0,16	0,14	0,069	<LOD	<LOD	<LOD	0,103	<LOD	0,042	0,006	<LOD	0,00079	0,0094
2020-04-19	<LOD	<LOD	<LOD	0,28	0,11	0,08	0,012	<LOD	<LOD	<LOD	0,022	<LOD	0,009	0,004	<LOD	<LOD	0,0044
2020-04-22	<LOD	<LOD	<LOD	0,69	0,24	0,11	0,035	<LOD	<LOD	<LOD	0,050	<LOD	0,011	0,004	<LOD	<LOD	0,0042
2020-04-25	<LOD	0,109	<LOD	0,70	0,13	0,09	0,051	<LOD	<LOD	<LOD	0,048	<LOD	0,018	0,004	<LOD	<LOD	0,0071
2020-04-28	<LOD	0,116	<LOD	0,98	0,07	0,18	0,087	<LOD	<LOD	<LOD	0,106	<LOD	0,037	0,004	<LOD	0,00393	0,0055
2020-05-01	<LOD	<LOD	<LOD	0,67	0,20	0,10	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	0,027	<LOD	0,022	0,003	<LOD	<LOD	0,0073
2020-05-04	<LOD	0,061	0,035	1,29	0,24	0,10	0,030	<LOD	<LOD	<LOD	0,101	<LOD	0,019	0,004	<LOD	<LOD	0,0065
2020-05-07	0,18	<LOD	0,053	1,22	0,47	0,11	0,041	<LOD	0,0026	<LOD	0,052	<LOD	0,026	0,008	<LOD	<LOD	0,0073
2020-05-10	<LOD	<LOD	<LOD	0,89	0,04	0,13	0,015	<LOD	<LOD	<LOD	0,059	<LOD	0,021	0,006	<LOD	<LOD	0,0081
2020-05-13	<LOD	<LOD	<LOD	0,55	0,09	0,07	0,010	<LOD	<LOD	<LOD	0,027	<LOD	0,015	0,003	<LOD	<LOD	0,0037
2020-05-16	<LOD	<LOD	0,026	1,24	0,14	0,16	<LOD	<LOD	0,0042	<LOD	0,052	<LOD	0,026	0,007	<LOD	0,00052	0,0073
2020-05-19	<LOD	<LOD	<LOD	0,78	<LOD	0,02	0,042	<LOD	<LOD	<LOD	0,028	<LOD	0,005	0,003	<LOD	<LOD	0,0031
2020-05-22	<LOD	<LOD	<LOD	0,30	0,03	0,04	0,029	<LOD	<LOD	<LOD	0,031	<LOD	0,005	0,003	<LOD	<LOD	0,0024
2020-05-25	<LOD	<LOD	0,035	0,39	0,05	0,03	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	0,023	<LOD	0,009	0,002	<LOD	<LOD	0,0045
2020-05-28	<LOD	<LOD	0,030	0,98	0,07	0,07	0,026	<LOD	<LOD	<LOD	0,054	0,063	0,065	0,005	<LOD	<LOD	0,0097
2020-05-31	<LOD	<LOD	<LOD	0,53	0,11	0,05	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	0,023	<LOD	0,009	0,003	<LOD	<LOD	0,0031

2020-06-03	<LOD	0,051	<LOD	0,47	0,02	0,04	0,054	<LOD	<LOD	<LOD	0,081	<LOD	0,016	0,003	<LOD	<LOD	0,0045
2020-06-06	<LOD	<LOD	<LOD	0,26	0,01	0,08	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	0,045	<LOD	0,006	0,002	<LOD	<LOD	0,0043
2020-06-09	<LOD	<LOD	<LOD	1,34	0,04	0,03	0,021	<LOD	<LOD	<LOD	0,038	<LOD	0,002	0,002	<LOD	<LOD	0,0030
2020-06-12	0,28	0,319	<LOD	1,24	0,01	0,11	0,067	<LOD	<LOD	<LOD	0,147	<LOD	0,012	0,004	<LOD	0,00075	0,0055
2020-06-15	<LOD	0,071	<LOD	0,85	0,03	0,05	0,03	<LOD	<LOD	<LOD	0,057	<LOD	0,008	0,003	<LOD	<LOD	0,0015
2020-06-18	<LOD	0,051	0,066	1,58	0,10	0,08	0,02	<LOD	<LOD	<LOD	0,076	<LOD	0,016	0,003	<LOD	<LOD	0,0035
2020-06-21	<LOD	<LOD	0,043	0,91	0,02	0,02	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	0,035	<LOD	0,014	0,002	<LOD	<LOD	0,0055
2020-06-24	<LOD	0,058	0,067	1,76	0,09	0,07	0,08	<LOD	<LOD	<LOD	0,077	<LOD	0,019	0,003	<LOD	<LOD	0,0068
2020-06-27	<LOD	<LOD	<LOD	0,92	<LOD	0,07	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	0,043	<LOD	0,006	0,002	<LOD	<LOD	0,0030
2020-07-03	<LOD	<LOD	0,101	1,19	0,02	0,03	0,01	<LOD	<LOD	<LOD	0,048	<LOD	0,021	0,002	<LOD	<LOD	0,0088
2020-07-06	<LOD	0,094	<LOD	0,49	0,02	0,03	0,10	<LOD	<LOD	<LOD	0,048	<LOD	0,016	0,002	<LOD	<LOD	0,0038
2020-07-09	<LOD	<LOD	<LOD	0,75	<LOD	0,05	0,05	<LOD	<LOD	<LOD	0,070	<LOD	0,008	0,002	<LOD	<LOD	0,0030
2020-07-12	<LOD	<LOD	0,143	0,61	0,03	0,04	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	0,033	<LOD	0,014	0,002	<LOD	<LOD	0,0038
2020-07-15	<LOD	<LOD	<LOD	0,69	0,03	0,04	0,02	<LOD	<LOD	<LOD	0,047	<LOD	0,009	0,002	<LOD	<LOD	0,0033
2020-07-18	<LOD	<LOD	<LOD	1,04	0,01	0,08	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	0,045	<LOD	0,008	0,002	<LOD	<LOD	0,0025
2020-07-21	<LOD	0,070	0,033	1,53	0,07	0,11	0,28	<LOD	<LOD	<LOD	0,119	<LOD	0,033	0,004	<LOD	0,00079	0,0068
2020-07-27	<LOD	0,074	<LOD	1,47	0,01	0,08	0,07	<LOD	0,0023	<LOD	0,146	<LOD	0,048	0,004	<LOD	<LOD	0,0088
2020-07-30	<LOD	0,053	<LOD	1,01	0,02	0,07	0,19	<LOD	0,0025	<LOD	0,137	<LOD	0,062	0,004	<LOD	<LOD	0,0073
2020-08-02	<LOD	<LOD	<LOD	0,66	<LOD	0,05	0,01	<LOD	<LOD	<LOD	0,049	<LOD	0,008	0,002	<LOD	<LOD	0,0035
2020-08-05	<LOD	<LOD	<LOD	0,94	0,01	0,03	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	0,038	<LOD	0,006	0,002	<LOD	<LOD	0,0023
2020-08-08	<LOD	0,076	<LOD	1,55	0,01	0,19	0,03	<LOD	0,0025	<LOD	0,069	<LOD	0,018	0,003	<LOD	<LOD	0,0025
2020-08-11	<LOD	0,061	<LOD	0,58	0,09	0,07	0,03	<LOD	<LOD	<LOD	0,065	0,0125	0,016	0,004	<LOD	<LOD	0,0055
2020-08-17	<LOD	<LOD	<LOD	0,66	0,02	0,10	0,06	<LOD	0,0023	<LOD	0,037	<LOD	0,008	0,002	<LOD	<LOD	0,0028
2020-08-20	<LOD	<LOD	0,058	1,49	0,03	0,06	0,03	<LOD	<LOD	<LOD	0,069	<LOD	0,017	0,003	<LOD	<LOD	0,0050
2020-08-23	<LOD	<LOD	0,087	0,78	0,01	0,03	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	0,028	<LOD	0,009	0,003	<LOD	<LOD	0,0023
2020-08-26	<LOD	<LOD	<LOD	0,32	<LOD	0,04	0,03	<LOD	<LOD	<LOD	0,039	<LOD	0,006	0,001	<LOD	<LOD	0,0015
2020-08-29	<LOD	<LOD	<LOD	0,85	0,01	0,09	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	0,035	<LOD	0,011	0,002	<LOD	<LOD	0,0045
2020-09-01	<LOD	<LOD	<LOD	0,44	0,01	0,02	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	0,018	<LOD	0,002	<LOD	<LOD	<LOD	0,0015

2020-09-04	<LOD	<LOD	<LOD	0,62	0,01	0,06	0,01	<LOD	<LOD	<LOD	0,048	<LOD	0,010	0,003	<LOD	<LOD	0,0020
2020-09-07	<LOD	<LOD	<LOD	0,91	0,13	0,05	0,05	<LOD	<LOD	<LOD	0,041	<LOD	0,008	0,003	<LOD	0,00050	0,0043
2020-09-10	<LOD	<LOD	<LOD	0,71	0,03	0,06	0,03	<LOD	0,0023	<LOD	0,068	<LOD	0,022	0,002	<LOD	0,00050	0,0060
2020-09-13	<LOD	<LOD	0,032	1,16	0,03	0,09	0,01	<LOD	<LOD	<LOD	0,063	<LOD	0,023	0,004	<LOD	<LOD	0,0060
2020-09-16	<LOD	<LOD	0,028	1,61	0,03	0,23	0,04	<LOD	<LOD	<LOD	0,093	<LOD	0,030	0,004	<LOD	<LOD	0,0063
2020-09-19	<LOD	<LOD	<LOD	0,39	0,03	0,19	0,01	<LOD	<LOD	<LOD	0,069	<LOD	0,017	0,003	<LOD	<LOD	0,0050
2020-09-22	<LOD	0,062	<LOD	0,87	0,04	0,25	0,06	<LOD	<LOD	<LOD	0,135	<LOD	0,028	0,003	<LOD	<LOD	0,0068
2020-09-25	<LOD	<LOD	<LOD	1,10	0,07	0,09	0,01	<LOD	<LOD	<LOD	0,090	<LOD	0,025	0,003	<LOD	<LOD	0,0060
2020-09-28	<LOD	<LOD	0,031	0,56	0,35	0,11	<LOD	<LOD	0,0053	<LOD	0,064	<LOD	0,033	0,005	<LOD	<LOD	0,0080
2020-10-01	<LOD	0,089	<LOD	0,57	0,22	0,10	0,08	<LOD	<LOD	<LOD	0,044	<LOD	0,008	0,003	<LOD	<LOD	0,0033
2020-10-04	<LOD	<LOD	<LOD	0,32	0,04	0,05	0,01	<LOD	<LOD	<LOD	0,047	<LOD	0,006	0,002	<LOD	<LOD	0,0020
2020-10-07	<LOD	<LOD	0,055	0,48	0,42	0,16	0,05	<LOD	<LOD	0,0018	0,097	<LOD	0,046	0,005	<LOD	<LOD	0,0078
2020-10-10	<LOD	<LOD	<LOD	0,58	0,09	0,10	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	0,044	<LOD	0,020	0,003	<LOD	<LOD	0,0043
2020-10-13	<LOD	<LOD	<LOD	0,16	0,02	0,02	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	0,010	<LOD	0,001	<LOD	<LOD	<LOD	0,0010
2020-10-31	<LOD	<LOD	<LOD	0,88	0,66	0,14	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	0,043	<LOD	0,030	0,007	<LOD	<LOD	0,0120
2020-11-03	<LOD	<LOD	0,096	0,95	0,46	0,10	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	0,060	<LOD	0,036	0,005	<LOD	<LOD	0,0070
2020-11-06	<LOD	0,049	0,029	0,99	1,78	0,23	0,02	<LOD	0,0023	0,0020	0,129	<LOD	0,071	0,011	0,00075	<LOD	0,0158
2020-11-09	<LOD	<LOD	0,058	1,54	0,44	0,16	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	0,036	<LOD	0,023	0,005	0,00075	<LOD	0,0065
2020-11-12	0,19	0,520	<LOD	0,88	0,54	0,31	0,03	<LOD	<LOD	<LOD	0,084	0,0015	0,033	0,005	0,00100	<LOD	0,0068
2020-11-15	0,18	<LOD	0,050	0,94	1,17	0,32	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	0,068	<LOD	0,065	0,010	<LOD	<LOD	0,0153
2020-11-18	<LOD	<LOD	<LOD	0,61	0,82	0,28	0,02	<LOD	<LOD	<LOD	0,082	<LOD	0,041	0,007	0,00075	<LOD	0,0088
2020-11-21	<LOD	<LOD	0,086	1,43	2,18	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
2020-11-24	<LOD	<LOD	0,060	1,17	2,62	0,40	0,02	<LOD	0,0036	0,0013	0,095	<LOD	0,075	0,016	0,00103	<LOD	0,0190
2020-11-27	<LOD	<LOD	0,116	1,34	2,02	0,19	<LOD	<LOD	<LOD	0,0015	0,122	<LOD	0,052	0,012	<LOD	<LOD	0,0125
2020-11-30	<LOD	<LOD	0,028	1,39	2,02	0,24	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	0,045	<LOD	0,049	0,010	<LOD	<LOD	0,0108
2020-12-03	<LOD	<LOD	<LOD	1,17	1,65	0,33	0,02	<LOD	0,0053	<LOD	0,100	<LOD	0,083	0,008	<LOD	<LOD	0,0158
2020-12-06	<LOD	<LOD	<LOD	0,75	0,47	0,15	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	0,032	<LOD	0,014	0,004	<LOD	<LOD	0,0068
2020-12-09	<LOD	<LOD	<LOD	1,90	0,67	0,29	<LOD	<LOD	0,0023	<LOD	0,039	<LOD	0,025	0,006	0,00075	<LOD	0,0058
2020-12-12	<LOD	<LOD	<LOD	0,81	0,81	0,14	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	0,013	<LOD	0,015	0,006	<LOD	<LOD	0,0065



2021-01-05	<LOD	<LOD	<LOD	0,81	1,47	0,11	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	0,022	<LOD	0,023	0,009	<LOD	<LOD	0,0080
2020-12-30	<LOD	0,062	<LOD	1,02	1,93	0,20	0,05	<LOD	<LOD	<LOD	0,087	<LOD	0,047	0,012	<LOD	<LOD	0,0125
2021-01-08	<LOD	<LOD	0,062	0,87	1,11	0,20	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	0,066	<LOD	0,037	0,007	<LOD	<LOD	0,0083
2021-01-17	<LOD	<LOD	0,051	2,10	0,40	0,14	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	0,016	<LOD	0,034	0,010	<LOD	<LOD	0,0105
2021-01-20	<LOD	<LOD	0,025	0,83	1,85	0,29	0,02	<LOD	<LOD	<LOD	0,076	0,0033	0,046	0,012	0,00075	<LOD	0,0110
2021-01-23	<LOD	<LOD	0,027	0,82	1,03	0,17	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	0,067	<LOD	0,035	0,007	<LOD	<LOD	0,0113
2021-01-26	<LOD	<LOD	0,091	1,25	1,37	0,15	<LOD	<LOD	<LOD	0,0015	0,074	<LOD	0,054	0,011	<LOD	<LOD	0,0108
2021-01-29	<LOD	<LOD	0,022	0,95	0,84	0,16	0,01	<LOD	<LOD	<LOD	0,040	<LOD	0,034	0,009	<LOD	<LOD	0,0110
2021-02-04	<LOD	<LOD	<LOD	1,35	0,65	0,08	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	0,039	<LOD	0,030	0,006	<LOD	<LOD	0,0085
2021-02-07	<LOD	<LOD	<LOD	1,04	0,33	0,16	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	0,015	<LOD	0,016	0,004	<LOD	<LOD	0,0038
2021-02-10	<LOD	<LOD	0,026	2,31	0,51	0,23	<LOD	<LOD	<LOD	0,0013	0,088	<LOD	0,102	0,012	<LOD	<LOD	0,0163
2021-02-25	0,305	0,666	0,081	1,47	1,52	0,47	0,11	<LOD	<LOD	0,0053	0,312	0,0043	0,099	0,016	0,00125	0,00050	0,0226
2021-02-28	<LOD	<LOD	0,060	1,88	0,52	0,08	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	0,018	<LOD	0,024	0,006	<LOD	<LOD	0,0073

Tabela 17. Dobowe stężenia pierwiastków w pyłe frakcji PM<sub>10</sub> dla badanego okresu 2.03.2020 – 28.02.2021.

Data	PM <sub>10</sub>																
	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Ti	Cr	Mn	Fe	Cu	Zn	Br	Rb	Sr	Pb
	µg/m <sup>3</sup>																
2020-03-02	0,22	1,32	0,08	0,72	1,41	0,29	0,96	0,009	0,005	0,017	1,11	0,020	0,081	0,007	0,001	0,003	0,016
2020-03-05	0,25	1,27	0,06	1,14	1,62	0,34	0,86	0,016	0,008	0,017	1,00	0,012	0,106	0,012	0,001	0,003	0,016
2020-03-08	<LOD	0,10	0,06	1,72	1,32	0,13	0,11	<LOD	0,010	<LOD	0,22	<LOD	0,033	0,009	0,001	<LOD	0,010
2020-03-11	<LOD	0,26	0,09	0,53	0,63	0,15	0,26	<LOD	0,008	0,002	0,23	0,001	0,032	0,005	0,001	0,001	0,010
2020-03-17	0,88	2,08	0,18	1,57	1,94	0,63	1,51	0,050	0,022	0,019	0,93	0,014	0,117	0,016	0,002	0,005	0,029
2020-04-16	0,56	2,24	0,22	0,66	0,42	0,33	1,18	0,034	<LOD	0,014	0,68	0,004	0,077	0,005	0,002	0,004	0,012
2020-04-19	<LOD	0,74	0,03	0,26	0,27	0,14	0,37	<LOD	<LOD	<LOD	0,21	<LOD	0,015	0,003	<LOD	0,002	0,005
2020-04-22	0,34	1,52	0,07	0,78	0,34	0,26	0,90	0,014	<LOD	0,008	0,45	0,002	0,047	0,005	0,001	0,002	0,007
2020-04-25	0,50	2,95	0,07	0,76	0,47	0,35	1,02	0,046	<LOD	0,016	0,53	<LOD	0,051	0,005	0,001	0,004	0,013
2020-04-28	0,72	2,32	0,09	1,03	0,20	0,35	1,25	0,047	<LOD	0,013	0,73	0,006	0,060	0,004	0,001	0,009	0,007

2020-05-01	<LOD	0,21	0,03	0,74	0,33	0,18	0,23	<LOD	<LOD	<LOD	0,20	<LOD	0,055	0,004	0,001	<LOD	0,012
2020-05-04	<LOD	0,91	0,09	1,45	0,36	0,19	0,75	<LOD	<LOD	0,007	0,65	0,003	0,043	0,006	<LOD	0,002	0,010
2020-05-07	0,19	0,93	0,20	1,58	1,20	0,21	0,75	0,006	<LOD	0,006	0,36	0,001	0,062	0,010	<LOD	0,003	0,013
2020-05-10	<LOD	0,97	0,04	1,05	0,15	0,24	0,48	0,012	<LOD	0,008	0,49	0,006	0,038	0,007	0,001	0,002	0,011
2020-05-13	<LOD	0,55	0,03	0,66	0,14	0,16	0,49	<LOD	<LOD	0,004	0,22	<LOD	0,033	0,004	0,001	0,002	0,005
2020-05-16	<LOD	0,65	0,09	1,32	0,31	0,26	0,46	<LOD	0,005	0,005	0,34	0,003	0,040	0,007	0,001	0,003	0,009
2020-05-19	0,28	1,30	0,10	0,84	0,14	0,15	1,16	0,013	0,004	0,005	0,36	<LOD	0,022	0,004	0,001	0,004	0,003
2020-05-22	<LOD	1,47	0,05	0,43	0,09	0,16	0,97	0,014	<LOD	0,005	0,39	<LOD	0,019	0,004	0,001	0,003	0,004
2020-05-25	<LOD	0,14	0,05	0,46	0,10	0,09	0,25	<LOD	<LOD	0,003	0,16	<LOD	0,042	0,002	<LOD	<LOD	0,007
2020-05-28	<LOD	0,48	0,09	0,87	0,09	0,13	0,54	<LOD	<LOD	<LOD	0,25	<LOD	0,037	0,004	0,001	0,001	0,008
2020-05-31	<LOD	0,13	0,03	0,64	0,27	0,12	0,10	<LOD	<LOD	<LOD	0,11	<LOD	0,013	0,004	<LOD	<LOD	0,005
2020-06-03	0,32	1,08	0,08	0,61	0,13	0,18	0,97	<LOD	0,004	0,006	0,53	0,005	0,040	0,003	0,001	0,002	0,006
2020-06-06	<LOD	0,22	0,04	0,28	0,04	0,14	0,21	<LOD	<LOD	<LOD	0,24	<LOD	0,013	0,002	<LOD	0,001	0,006
2020-06-09	<LOD	0,52	0,04	1,58	0,07	0,11	0,48	<LOD	<LOD	<LOD	0,21	<LOD	0,010	0,002	0,001	0,001	0,003
2020-06-12	0,38	1,42	0,07	1,31	0,04	0,27	0,56	0,024	<LOD	0,005	0,53	0,005	0,022	0,004	0,001	0,004	0,005
2020-06-15	<LOD	0,82	0,05	0,88	0,08	0,14	0,50	<LOD	<LOD	0,006	0,35	0,003	0,020	0,003	0,001	0,002	0,003
2020-06-18	<LOD	0,67	0,15	1,51	0,19	0,15	0,44	<LOD	0,004	0,007	0,31	0,002	0,031	0,003	0,001	0,002	0,004
2020-06-21	<LOD	0,32	0,08	1,10	0,05	0,10	0,19	<LOD	<LOD	<LOD	0,19	<LOD	0,032	0,002	<LOD	0,001	0,007
2020-06-24	<LOD	1,41	0,18	2,08	0,22	0,19	1,45	0,009	<LOD	0,009	0,52	0,007	0,049	0,004	0,001	0,004	0,012
2020-06-27	<LOD	0,25	<LOD	0,92	0,01	0,13	0,23	<LOD	<LOD	<LOD	0,19	<LOD	0,012	0,002	<LOD	<LOD	0,004
2020-07-03	<LOD	0,32	0,17	1,28	0,11	0,14	0,40	<LOD	<LOD	<LOD	0,25	0,003	0,045	0,003	<LOD	0,001	0,011
2020-07-06	<LOD	1,02	0,11	0,62	0,20	0,17	1,08	0,007	<LOD	0,005	0,31	<LOD	0,036	0,002	0,001	0,003	0,005
2020-07-09	<LOD	0,66	0,09	0,84	0,04	0,12	0,65	<LOD	<LOD	0,004	0,45	0,007	0,024	0,002	0,001	0,002	0,004
2020-07-12	<LOD	0,10	0,21	0,63	0,15	0,10	0,15	<LOD	<LOD	<LOD	0,22	<LOD	0,032	0,003	<LOD	<LOD	0,004
2020-07-15	<LOD	0,54	0,03	0,75	0,07	0,12	0,49	<LOD	<LOD	0,004	0,29	<LOD	0,023	0,002	<LOD	0,001	0,003
2020-07-18	<LOD	0,36	0,13	1,13	0,07	0,25	0,21	<LOD	<LOD	<LOD	0,34	0,003	0,018	0,003	<LOD	0,001	0,003
2020-07-21	0,31	1,50	0,20	1,78	0,25	0,30	2,50	0,024	0,007	0,009	0,73	0,005	0,090	0,005	0,001	0,006	0,016
2020-07-27	<LOD	1,02	0,10	1,56	0,07	0,21	1,00	0,012	0,005	0,015	0,76	0,012	0,089	0,004	0,001	0,003	0,013
2020-07-30	0,50	1,52	0,16	1,18	0,16	0,28	1,94	0,024	0,009	0,016	0,78	0,009	0,127	0,005	0,001	0,005	0,013

2020-08-02	<LOD	0,75	<LOD	0,68	0,03	0,17	0,43	<LOD	0,004	0,005	0,42	0,003	0,021	0,003	0,001	0,002	0,004
2020-08-05	<LOD	0,50	0,07	1,13	0,11	0,13	0,46	<LOD	<LOD	0,003	0,35	<LOD	0,021	0,004	<LOD	0,002	0,001
2020-08-08	0,40	1,79	0,10	1,52	0,05	0,43	0,62	0,024	<LOD	0,011	0,64	0,006	0,037	0,004	0,001	0,003	0,005
2020-08-11	0,34	1,52	0,15	0,71	0,25	0,25	1,05	0,029	<LOD	0,010	0,65	0,025	0,034	0,004	0,001	0,003	0,010
2020-08-17	<LOD	0,68	0,08	0,73	0,08	0,19	0,99	<LOD	<LOD	0,006	0,41	0,005	0,022	0,002	0,001	0,003	0,004
2020-08-20	0,36	1,20	0,18	1,55	0,09	0,20	0,99	0,013	<LOD	0,007	0,55	0,006	0,045	0,004	0,001	0,003	0,008
2020-08-23	<LOD	0,25	0,18	0,86	0,12	0,10	0,14	<LOD	<LOD	<LOD	0,20	<LOD	0,024	0,003	<LOD	0,001	0,003
2020-08-26	<LOD	1,30	0,07	0,46	0,12	0,18	1,01	0,013	0,004	0,009	0,45	0,003	0,031	0,002	0,001	0,003	0,004
2020-08-29	0,19	0,70	0,05	0,99	0,08	0,19	0,43	<LOD	0,003	0,003	0,39	<LOD	0,036	0,004	<LOD	0,001	0,009
2020-09-01	<LOD	0,16	0,06	0,46	0,04	0,06	0,18	<LOD	<LOD	<LOD	0,15	<LOD	0,006	0,001	<LOD	<LOD	0,002
2020-09-04	<LOD	0,62	<LOD	0,74	0,05	0,17	0,59	<LOD	0,003	0,004	0,43	0,004	0,030	0,003	0,001	0,002	0,004
2020-09-07	<LOD	0,40	0,09	1,14	0,30	0,12	1,23	<LOD	<LOD	<LOD	0,31	0,007	0,018	0,004	<LOD	0,003	0,005
2020-09-10	<LOD	0,92	0,04	0,90	0,32	0,17	0,91	0,017	<LOD	0,006	0,60	0,010	0,063	0,003	0,001	0,002	0,010
2020-09-13	<LOD	0,87	0,03	1,15	0,08	0,19	0,49	0,010	0,003	0,005	0,56	0,006	0,051	0,005	0,001	0,002	0,010
2020-09-16	0,70	2,58	0,19	1,76	0,11	0,52	1,36	0,053	0,007	0,018	0,96	0,012	0,061	0,004	0,002	0,004	0,007
2020-09-19	<LOD	1,12	<LOD	0,43	0,14	0,27	0,58	0,011	0,007	0,006	0,65	0,009	0,030	0,003	0,001	0,003	0,004
2020-09-22	1,14	3,91	0,15	0,97	0,16	0,63	2,39	0,083	0,012	0,028	1,62	0,029	0,074	0,004	0,003	0,007	0,011
2020-09-25	0,50	1,21	0,10	1,20	0,28	0,21	0,80	0,014	0,015	0,011	0,81	0,011	0,050	0,004	0,001	0,003	0,009
2020-09-28	<LOD	0,55	0,08	0,60	0,52	0,14	0,43	<LOD	0,004	0,006	0,44	0,007	0,055	0,005	0,001	0,001	0,009
2020-10-01	0,22	1,88	0,10	0,75	0,30	0,20	1,61	0,007	0,004	0,004	0,39	0,006	0,018	0,004	0,001	0,003	0,005
2020-10-04	<LOD	0,63	<LOD	0,36	0,17	0,12	0,48	<LOD	0,004	0,005	0,48	0,006	0,017	0,002	0,001	0,002	0,003
2020-10-07	0,24	0,78	0,17	0,60	0,68	0,29	1,23	<LOD	0,018	0,009	0,69	0,011	0,093	0,006	0,001	0,003	0,010
2020-10-10	<LOD	0,55	0,04	0,66	0,14	0,17	0,35	<LOD	0,004	0,004	0,41	0,005	0,050	0,004	0,001	0,001	0,006
2020-10-13	<LOD	<LOD	<LOD	0,21	0,06	0,05	0,10	<LOD	<LOD	<LOD	0,10	<LOD	0,006	0,001	<LOD	<LOD	0,002
2020-10-31	0,27	0,35	<LOD	1,23	1,10	0,18	0,19	<LOD	<LOD	<LOD	0,39	0,003	0,041	0,010	0,001	0,001	0,012
2020-11-03	<LOD	0,43	0,16	1,20	0,86	0,21	0,48	<LOD	<LOD	0,005	0,45	0,005	0,068	0,006	0,001	0,002	0,010
2020-11-06	<LOD	1,32	0,16	1,58	2,72	0,38	0,87	0,013	0,010	0,016	0,82	0,014	0,136	0,015	0,001	0,003	0,022
2020-11-09	<LOD	0,39	<LOD	2,52	0,82	0,23	0,18	<LOD	0,004	<LOD	0,29	0,002	0,047	0,008	0,001	0,001	0,010
2020-11-12	1,83	6,64	0,08	1,14	0,73	1,03	0,88	0,040	0,003	0,020	0,86	0,038	0,058	0,006	0,005	0,004	0,009

2020-11-15	<LOD	0,60	0,14	1,08	1,40	0,40	0,43	<LOD	0,005	0,007	0,79	0,016	0,112	0,010	0,001	0,002	0,017
2020-11-18	0,32	1,49	0,12	0,74	0,96	0,40	1,06	0,013	0,008	0,014	0,94	0,019	0,070	0,008	0,002	0,004	0,011
2020-11-21	<LOD	0,38	0,13	1,76	3,38	0,44	0,33	<LOD	0,005	0,003	0,38	0,006	0,079	0,017	0,001	0,002	0,019
2020-11-24	0,22	1,22	0,17	1,56	3,61	0,57	0,96	0,015	0,026	0,010	0,75	0,021	0,112	0,018	0,002	0,004	0,023
2020-11-27	<LOD	0,28	0,16	2,22	3,07	0,26	0,28	<LOD	0,004	0,006	0,41	0,002	0,075	0,018	0,001	0,001	0,017
2020-11-30	<LOD	0,28	<LOD	1,61	2,34	0,33	0,25	<LOD	0,005	0,006	0,33	0,005	0,078	0,012	0,001	0,002	0,014
2020-12-03	0,27	1,09	0,05	1,61	2,50	0,52	0,89	0,007	0,011	0,012	1,01	0,025	0,130	0,012	0,001	0,003	0,024
2020-12-06	<LOD	0,19	<LOD	0,94	0,69	0,19	0,13	<LOD	<LOD	<LOD	0,23	<LOD	0,021	0,005	0,001	0,001	0,008
2020-12-09	<LOD	0,30	<LOD	2,70	0,91	0,41	0,18	<LOD	<LOD	0,003	0,27	<LOD	0,054	0,009	0,001	0,001	0,011
2020-12-12	<LOD	<LOD	<LOD	2,00	2,33	0,20	0,02	<LOD	<LOD	<LOD	0,15	<LOD	0,030	0,012	0,001	0,002	0,012
2021-01-05	0,28	0,97	0,04	0,83	1,49	0,21	0,10	<LOD	<LOD	<LOD	0,10	<LOD	0,034	0,008	0,001	0,001	0,008
2020-12-30	0,53	2,86	0,16	1,62	3,80	0,37	1,73	<LOD	<LOD	0,006	0,52	0,020	0,077	0,016	0,001	0,004	0,016
2021-01-08	0,25	1,44	0,12	0,92	1,48	0,38	0,32	<LOD	0,004	0,004	0,59	0,015	0,066	0,008	0,002	0,002	0,010
2021-01-17	<LOD	0,14	0,03	3,53	0,69	0,28	0,07	<LOD	<LOD	<LOD	0,15	<LOD	0,073	0,016	0,001	0,001	0,018
2021-01-20	<LOD	0,55	0,04	0,96	2,36	0,37	0,58	<LOD	0,008	0,007	0,87	0,030	0,076	0,013	0,001	0,002	0,015
2021-01-23	<LOD	0,28	0,12	0,98	1,38	0,21	0,26	<LOD	<LOD	0,004	0,51	0,009	0,056	0,008	0,001	0,002	0,013
2021-01-26	<LOD	0,37	0,08	1,10	1,39	0,17	0,24	<LOD	<LOD	0,002	0,24	<LOD	0,090	0,010	0,001	0,001	0,010
2021-01-29	0,23	0,76	0,05	1,17	1,77	0,24	0,54	<LOD	0,007	0,002	0,35	0,006	0,060	0,011	0,001	0,003	0,015
2021-02-04	<LOD	0,54	0,04	1,80	0,90	0,17	0,37	<LOD	<LOD	0,003	0,35	0,003	0,082	0,008	0,001	0,002	0,014
2021-02-07	<LOD	0,38	<LOD	1,38	0,57	0,27	0,12	<LOD	<LOD	<LOD	0,13	<LOD	0,034	0,006	0,001	0,001	0,007
2021-02-10	<LOD	0,25	<LOD	3,19	0,54	0,37	0,24	<LOD	<LOD	0,007	0,37	0,005	0,210	0,016	0,001	0,002	0,022
2021-02-25	3,56	8,29	0,36	1,89	3,80	1,22	3,47	0,251	0,014	0,055	2,98	0,039	0,182	0,021	0,006	0,018	0,031
2021-02-28	0,19	0,27	0,06	2,16	0,99	0,13	0,22	<LOD	<LOD	<LOD	0,20	<LOD	0,056	0,008	<LOD	0,002	0,011

**Tabela 18. Dobowe stężenia eBC w pyłu frakcji PM<sub>2.5</sub> dla badanego okresu 2.03.2020 – 28.02.2021.**

Data	eBC (µg/m <sup>3</sup> )
2020-03-02	5,13
2020-03-05	4,69
2020-03-08	2,55
2020-03-11	3,91
2020-03-17	8,37
2020-04-16	3,92
2020-04-19	2,56
2020-04-22	3,94
2020-04-25	2,06
2020-04-28	3,08
2020-05-01	2,30
2020-05-04	2,63
2020-05-07	2,72
2020-05-10	3,06
2020-05-13	2,09
2020-05-16	3,06
2020-05-19	1,15
2020-05-22	1,74
2020-05-25	1,46
2020-05-28	1,62
2020-05-31	1,85
2020-06-03	2,20
2020-06-06	2,10
2020-06-09	1,45
2020-06-12	2,60
2020-06-15	1,64
2020-06-18	1,75
2020-06-21	0,82
2020-06-24	2,43
2020-06-27	1,91
2020-07-03	1,68
2020-07-06	1,12
2020-07-09	2,14
2020-07-12	1,82
2020-07-15	1,78
2020-07-18	2,35
2020-07-21	2,60
2020-07-27	3,01
2020-07-30	3,69
2020-08-02	2,59
2020-08-05	1,85
2020-08-08	3,37

2020-08-11	3,19
2020-08-17	2,81
2020-08-20	2,82
2020-08-23	1,83
2020-08-26	1,82
2020-08-29	2,17
2020-09-01	1,51
2020-09-04	2,65
2020-09-07	2,33
2020-09-10	2,75
2020-09-13	3,13
2020-09-16	3,87
2020-09-19	3,74
2020-09-22	4,84
2020-09-25	3,04
2020-09-28	3,42
2020-10-01	2,51
2020-10-04	2,20
2020-10-07	4,01
2020-10-10	2,94
2020-10-13	1,74
2020-10-31	3,67
2020-11-03	3,59
2020-11-06	6,93
2020-11-09	3,04
2020-11-12	6,34
2020-11-15	7,39
2020-11-18	6,89
2020-11-21	6,60
2020-11-24	7,73
2020-11-27	4,73
2020-11-30	6,44
2020-12-03	6,50
2020-12-06	2,73
2020-12-09	3,52
2020-12-12	4,21
2021-01-05	4,99
2020-12-30	7,52
2021-01-08	5,52
2021-01-17	5,56
2021-01-20	9,50
2021-01-23	4,73
2021-01-26	4,29
2021-01-29	4,12
2021-02-04	3,11

2021-02-07	2,52
2021-02-10	5,79
2021-02-25	11,64
2021-02-28	3,16

Tabela 19. Dobowe stężenia jonów w pyłe frakcji PM<sub>2,5</sub> dla badanego okresu 2.03.2020 – 28.02.2021.

Data	PM <sub>2,5</sub>							
	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>
	µg/m <sup>3</sup>							
2020-03-02	1,55	1,64	<LOD	1,23	0,25	1,00	0,39	0,39
2020-03-05	3,76	6,69	<LOD	2,21	0,19	2,32	0,26	0,15
2020-03-08	2,49	6,23	0,08	3,82	0,17	4,43	0,22	0,21
2020-03-11	0,66	1,79	<LOD	0,88	0,18	1,00	0,28	0,22
2020-03-17	1,59	5,29	0,10	2,99	0,35	3,82	0,48	0,21
2020-04-16	0,16	1,33	0,13	1,08	0,17	0,75	0,18	0,24
2020-04-19	<LOD	0,58	<LOD	0,59	0,17	0,38	0,23	0,17
2020-04-22	0,12	1,00	<LOD	1,64	0,09	1,10	0,18	0,23
2020-04-25	<LOD	0,57	<LOD	1,19	0,25	0,64	0,21	0,31
2020-04-28	<LOD	0,60	<LOD	2,20	0,21	1,87	0,42	0,42
2020-05-01	0,09	0,93	<LOD	1,47	0,15	1,00	0,26	0,35
2020-05-04	0,09	1,04	0,10	3,10	<LOD	1,78	0,11	0,20
2020-05-07	1,01	2,82	0,20	2,94	0,15	2,37	0,12	0,24
2020-05-10	<LOD	1,30	<LOD	2,25	0,11	1,60	0,21	0,14
2020-05-13	<LOD	0,75	<LOD	1,07	<LOD	0,69	0,21	0,19
2020-05-16	<LOD	0,97	<LOD	2,57	<LOD	1,66	0,15	0,20
2020-05-19	<LOD	0,15	<LOD	1,69	<LOD	1,12	0,14	0,32
2020-05-22	<LOD	0,33	<LOD	1,43	0,10	1,28	0,17	0,19
2020-05-25	0,15	0,33	<LOD	0,75	0,11	0,57	0,19	0,20
2020-05-28	<LOD	0,98	0,11	1,94	0,30	1,20	0,29	0,63
2020-05-31	<LOD	0,54	<LOD	1,19	<LOD	0,72	0,13	0,18
2020-06-03	<LOD	0,31	<LOD	1,08	<LOD	0,61	0,16	0,35
2020-06-06	<LOD	0,14	<LOD	0,55	<LOD	0,18	0,10	0,17
2020-06-09	<LOD	1,51	<LOD	2,91	0,10	2,18	0,18	0,30
2020-06-12	<LOD	0,14	<LOD	2,48	0,14	1,34	0,19	0,60
2020-06-15	<LOD	0,33	<LOD	1,69	0,13	2,74	0,17	0,46
2020-06-18	0,15	1,23	0,14	3,59	0,20	2,22	0,39	1,11
2020-06-21	0,27	0,38	0,11	2,33	<LOD	1,06	<LOD	0,16
2020-06-24	0,52	1,10	0,15	4,60	<LOD	3,59	<LOD	0,23
2020-06-27	<LOD	<LOD	0,08	2,25	<LOD	0,88	<LOD	0,13
2020-07-03	<LOD	0,46	0,17	2,37	<LOD	1,36	<LOD	0,11
2020-07-06	<LOD	0,16	0,08	0,91	<LOD	0,86	<LOD	0,38
2020-07-09	<LOD	0,12	<LOD	1,63	0,10	0,89	0,13	0,32
2020-07-12	<LOD	0,46	0,25	1,17	<LOD	0,60	<LOD	0,10
2020-07-15	0,13	0,21	<LOD	1,40	<LOD	2,69	<LOD	0,18

2020-07-18	0,11	0,35	<LOD	2,01	<LOD	1,17	0,06	0,15
2020-07-21	0,21	0,58	<LOD	3,34	<LOD	1,21	<LOD	0,44
2020-07-27	0,16	0,26	<LOD	2,10	<LOD	1,77	<LOD	0,12
2020-07-30	0,38	1,33	<LOD	2,18	0,26	0,78	0,05	2,09
2020-08-02	<LOD	0,09	<LOD	1,10	<LOD	0,53	<LOD	0,18
2020-08-05	0,16	0,39	<LOD	2,03	<LOD	0,98	<LOD	0,19
2020-08-08	<LOD	0,13	<LOD	2,99	<LOD	1,18	0,09	1,45
2020-08-11	2,34	0,38	<LOD	1,32	<LOD	0,84	<LOD	0,24
2020-08-17	0,13	0,32	<LOD	1,31	<LOD	0,64	<LOD	0,36
2020-08-20	<LOD	0,45	0,11	2,70	<LOD	1,58	0,10	0,13
2020-08-23	0,10	0,14	0,17	1,41	<LOD	0,73	0,05	0,10
2020-08-26	<LOD	0,08	<LOD	0,60	<LOD	0,42	0,13	0,11
2020-08-29	<LOD	0,15	<LOD	1,57	<LOD	0,89	0,16	0,18
2020-09-01	<LOD	0,31	0,08	0,95	<LOD	1,03	0,07	0,12
2020-09-04	<LOD	0,33	<LOD	1,16	<LOD	0,50	0,11	0,15
2020-09-07	<LOD	0,39	<LOD	1,27	0,13	0,86	0,21	0,17
2020-09-10	<LOD	0,31	<LOD	1,51	<LOD	1,18	0,12	0,20
2020-09-13	<LOD	0,39	0,09	2,27	<LOD	1,21	0,18	0,15
2020-09-16	0,53	0,54	0,14	3,73	0,56	2,31	1,02	1,09
2020-09-19	0,38	0,95	<LOD	0,83	<LOD	0,98	0,23	0,11
2020-09-22	0,16	0,47	<LOD	1,67	0,12	0,81	0,36	0,21
2020-09-25	0,41	0,39	<LOD	2,40	0,37	1,48	0,63	0,20
2020-09-28	0,86	0,74	0,08	0,98	0,43	0,75	0,63	0,30
2020-10-01	0,33	1,38	<LOD	1,22	<LOD	1,49	0,15	0,21
2020-10-04	0,10	0,14	<LOD	0,50	0,24	0,33	0,41	0,20
2020-10-07	0,54	1,02	0,15	0,97	0,15	0,64	0,29	0,15
2020-10-10	<LOD	1,10	0,08	1,16	<LOD	1,19	0,20	0,15
2020-10-13	<LOD	0,12	<LOD	0,26	<LOD	<LOD	0,16	0,15
2020-10-31	1,01	1,57	<LOD	1,94	0,13	1,41	0,27	0,15
2020-11-03	0,67	1,63	0,17	1,82	<LOD	1,30	0,12	0,12
2020-11-06	3,13	4,67	0,12	2,05	0,17	2,79	0,22	<LOD
2020-11-09	0,57	4,06	<LOD	3,77	<LOD	2,62	0,16	<LOD
2020-11-12	0,80	1,31	<LOD	2,11	0,12	1,98	0,30	0,23
2020-11-15	1,55	2,03	0,16	1,77	0,21	1,93	0,40	0,10
2020-11-18	1,38	1,39	0,09	0,99	0,18	0,92	0,35	0,16
2020-11-21	3,74	2,60	0,15	2,94	0,34	2,74	0,38	<LOD
2020-11-24	5,08	2,42	0,17	2,45	0,38	2,59	0,49	0,17
2020-11-27	3,93	3,04	0,18	3,28	0,16	3,62	0,23	0,32
2020-11-30	3,39	3,44	0,08	2,77	0,18	2,80	0,33	0,18
2020-12-03	3,09	4,47	0,08	2,61	0,12	2,83	0,37	<LOD
2020-12-06	0,69	0,89	<LOD	1,63	<LOD	0,96	0,10	<LOD
2020-12-09	1,29	3,53	<LOD	4,91	<LOD	3,00	0,32	0,67
2020-12-12	2,05	1,33	<LOD	2,25	<LOD	1,63	0,22	0,65
2021-01-05	2,04	0,45	<LOD	1,14	0,09	1,24	0,17	0,66
2020-12-30	4,45	3,07	<LOD	2,08	0,27	3,07	0,30	0,68



2021-01-08	<LOD	3,84	<LOD	1,50	0,16	2,29	0,22	0,66
2021-01-17	1,10	4,02	<LOD	7,76	0,20	4,10	0,30	0,67
2021-01-20	3,44	2,05	<LOD	1,46	0,23	1,74	0,33	0,66
2021-01-23	1,72	2,58	<LOD	1,48	0,13	1,64	0,21	0,65
2021-01-26	2,37	6,21	<LOD	2,49	0,18	3,17	0,26	0,65
2021-01-29	1,47	6,80	<LOD	1,97	0,16	3,22	0,24	0,67
2021-02-04	1,04	3,04	<LOD	2,28	<LOD	2,52	0,19	0,66
2021-02-07	0,67	2,39	<LOD	2,87	0,13	1,93	0,25	0,66
2021-02-10	0,88	6,43	<LOD	5,89	0,20	3,82	0,28	0,66
2021-02-25	2,84	3,78	<LOD	2,94	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
2021-02-28	0,92	2,95	<LOD	4,58	0,15	2,65	0,20	0,66

**Tabela 20. Dobowe stężenia jonów w pyłe frakcji PM<sub>10</sub> dla badanego okresu 2.03.2020 – 28.02.2021.**

Data	PM <sub>10</sub>							
	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>
	µg/m <sup>3</sup>							
2020-03-02	1,88	1,30	<LOD	1,22	0,38	1,55	0,26	1,098
2020-03-05	2,15	3,50	0,12	1,99	0,40	1,72	0,25	1,064
2020-03-08	2,08	5,04	0,16	3,86	0,32	3,46	0,37	0,757
2020-03-11	0,51	1,13	0,16	0,85	0,11	0,65	<LOD	0,193
2020-03-17	3,21	5,79	0,20	3,34	0,53	2,61	0,47	1,719
2020-04-16	0,28	1,80	0,22	1,14	0,52	0,51	0,37	1,630
2020-04-19	0,19	0,69	0,10	0,58	0,27	0,32	0,16	0,591
2020-04-22	0,30	1,25	<LOD	1,59	1,14	0,89	1,63	2,283
2020-04-25	0,50	1,18	<LOD	1,30	0,76	0,72	0,75	1,474
2020-04-28	0,09	1,12	<LOD	2,27	0,48	0,98	0,73	2,366
2020-05-01	0,34	1,17	<LOD	1,59	<LOD	1,03	0,08	0,336
2020-05-04	0,40	1,52	0,10	3,10	0,26	1,32	0,28	0,798
2020-05-07	1,59	3,83	0,22	2,90	0,73	2,61	0,18	1,093
2020-05-10	<LOD	2,07	<LOD	1,93	0,30	1,33	0,21	0,599
2020-05-13	<LOD	1,03	<LOD	1,17	0,30	0,65	0,53	1,434
2020-05-16	0,23	1,57	0,11	2,50	0,37	1,90	0,29	0,713
2020-05-19	0,19	1,22	<LOD	2,20	0,33	0,82	0,15	2,351
2020-05-22	0,22	0,70	<LOD	1,03	0,12	0,54	0,19	1,287
2020-05-25	<LOD	0,43	<LOD	0,73	0,18	1,45	0,22	2,179
2020-05-28	<LOD	1,70	0,09	1,99	0,13	1,03	<LOD	0,528
2020-05-31	0,11	0,64	0,08	1,34	0,30	0,92	0,45	0,844
2020-06-03	<LOD	0,72	<LOD	1,02	<LOD	0,43	<LOD	1,247
2020-06-06	0,09	0,27	<LOD	0,52	<LOD	0,23	<LOD	0,271
2020-06-09	<LOD	2,52	<LOD	3,60	<LOD	2,23	<LOD	0,542
2020-06-12	<LOD	0,68	<LOD	2,90	<LOD	1,28	0,18	0,929
2020-06-15	<LOD	0,76	<LOD	2,08	<LOD	0,87	<LOD	0,690
2020-06-18	0,11	1,58	0,14	3,52	<LOD	2,01	<LOD	0,544
2020-06-21	<LOD	0,25	0,08	1,95	<LOD	1,08	<LOD	0,326

2020-06-24	0,31	1,58	0,14	4,53	<LOD	1,77	<LOD	1,599
2020-06-27	0,19	0,19	0,08	1,89	<LOD	0,99	0,08	0,258
2020-07-03	0,47	0,78	0,18	2,35	<LOD	2,25	0,09	0,599
2020-07-06	0,17	0,57	0,08	1,04	0,15	0,25	<LOD	1,103
2020-07-09	<LOD	0,36	<LOD	1,52	<LOD	0,56	<LOD	0,529
2020-07-12	0,57	0,65	0,22	1,24	0,30	0,66	<LOD	0,186
2020-07-15	0,13	0,45	<LOD	1,48	<LOD	0,77	<LOD	0,603
2020-07-18	<LOD	0,70	<LOD	2,15	0,20	0,86	0,25	0,168
2020-07-21	0,20	1,60	<LOD	3,72	<LOD	0,94	0,05	2,783
2020-07-27	<LOD	0,84	<LOD	2,95	<LOD	1,25	<LOD	1,087
2020-07-30	<LOD	0,34	<LOD	2,06	<LOD	0,87	<LOD	0,099
2020-08-02	0,69	0,38	<LOD	1,22	<LOD	0,37	<LOD	0,294
2020-08-05	<LOD	0,95	<LOD	1,85	<LOD	0,16	<LOD	<LOD
2020-08-08	1,22	0,30	0,14	3,04	0,42	1,30	0,65	0,710
2020-08-11	0,09	0,62	0,11	1,31	<LOD	0,46	<LOD	0,946
2020-08-17	<LOD	0,52	0,11	1,36	<LOD	0,61	<LOD	1,019
2020-08-20	<LOD	0,84	0,19	3,15	<LOD	1,36	<LOD	1,081
2020-08-23	0,88	0,67	0,28	1,65	0,31	0,92	<LOD	0,091
2020-08-26	<LOD	0,41	0,12	0,83	0,13	0,10	<LOD	0,873
2020-08-29	<LOD	0,44	0,10	1,84	0,16	0,62	0,07	0,426
2020-09-01	<LOD	0,22	0,13	0,95	<LOD	0,14	<LOD	<LOD
2020-09-04	<LOD	0,60	<LOD	1,37	<LOD	0,60	<LOD	0,537
2020-09-07	<LOD	0,88	<LOD	1,63	0,20	0,30	<LOD	1,702
2020-09-10	0,21	0,73	0,10	1,75	0,17	0,59	<LOD	1,128
2020-09-13	<LOD	0,51	0,13	2,13	0,11	1,26	0,12	0,547
2020-09-16	<LOD	1,04	0,21	4,12	<LOD	1,50	0,35	1,882
2020-09-19	0,29	1,33	0,12	0,91	0,11	0,39	0,21	0,755
2020-09-22	<LOD	1,12	0,12	2,16	<LOD	0,91	0,13	0,992
2020-09-25	0,12	0,61	0,10	2,61	0,11	0,26	0,38	3,138
2020-09-28	0,71	0,82	0,12	1,21	0,13	0,56	0,21	0,599
2020-10-01	0,24	1,54	<LOD	1,62	0,11	0,15	0,17	2,222
2020-10-04	<LOD	0,22	<LOD	0,64	0,12	0,08	0,07	0,557
2020-10-07	0,73	1,28	0,20	1,13	0,28	0,31	0,23	1,497
2020-10-10	<LOD	1,18	0,12	1,25	0,27	0,82	0,40	0,487
2020-10-13	<LOD	0,05	0,10	0,29	<LOD	<LOD	<LOD	0,139
2020-10-31	1,70	2,23	0,10	3,05	0,17	2,44	0,22	0,277
2020-11-03	0,99	2,25	0,23	2,39	0,21	1,97	0,15	0,558
2020-11-06	3,96	5,57	0,18	3,22	0,58	3,18	0,36	1,039
2020-11-09	0,87	5,03	<LOD	5,51	0,09	4,59	0,24	0,247
2020-11-12	0,83	1,20	<LOD	2,60	0,09	1,09	0,26	0,850
2020-11-15	2,06	2,10	0,23	2,22	0,27	1,76	0,43	0,548
2020-11-18	1,08	1,61	0,12	1,25	0,45	0,38	0,70	1,230
2020-11-21	6,54	3,80	0,20	3,67	1,18	3,13	0,42	0,408
2020-11-24	5,74	2,82	0,24	2,66	0,78	2,19	0,47	1,160
2020-11-27	10,46	5,00	0,34	6,28	0,56	5,43	0,52	0,420

2020-11-30	4,27	3,40	0,11	3,36	0,32	3,45	0,41	0,375
2020-12-03	3,96	3,95	0,11	3,02	0,46	2,83	0,44	1,011
2020-12-06	0,89	1,01	<LOD	2,05	0,14	1,45	0,14	0,302
2020-12-09	2,49	4,82	<LOD	7,55	0,12	4,40	0,41	0,264
2020-12-12	4,39	2,75	<LOD	4,44	0,11	3,87	0,23	<LOD
2021-01-05	2,34	0,58	<LOD	1,35	0,10	1,33	0,07	0,135
2020-12-30	7,39	4,78	<LOD	3,02	0,69	1,95	0,42	2,326
2021-01-08	2,72	4,88	0,17	1,95	0,42	2,73	0,20	0,346
2021-01-17	1,01	4,65	0,10	8,63	0,24	4,10	0,17	<LOD
2021-01-20	4,46	2,15	<LOD	1,70	0,61	1,61	0,46	0,828
2021-01-23	19,19	2,83	0,18	2,05	0,19	1,61	0,07	0,178
2021-01-26	2,55	6,39	0,15	2,49	0,28	3,19	0,11	0,201
2021-01-29	3,12	7,58	0,08	2,23	0,60	3,05	0,12	0,446
2021-02-04	1,22	4,20	<LOD	3,41	0,14	3,08	0,11	0,334
2021-02-07	0,84	2,51	<LOD	2,89	0,38	1,98	0,35	0,105
2021-02-10	0,87	8,76	<LOD	8,75	0,56	6,06	0,51	0,219
2021-02-25	7,61	6,95	0,22	3,63	1,76	1,78	0,53	3,557
2021-02-28	1,67	4,00	0,11	5,58	0,45	3,34	<LOD	0,140

## 12 Załącznik C

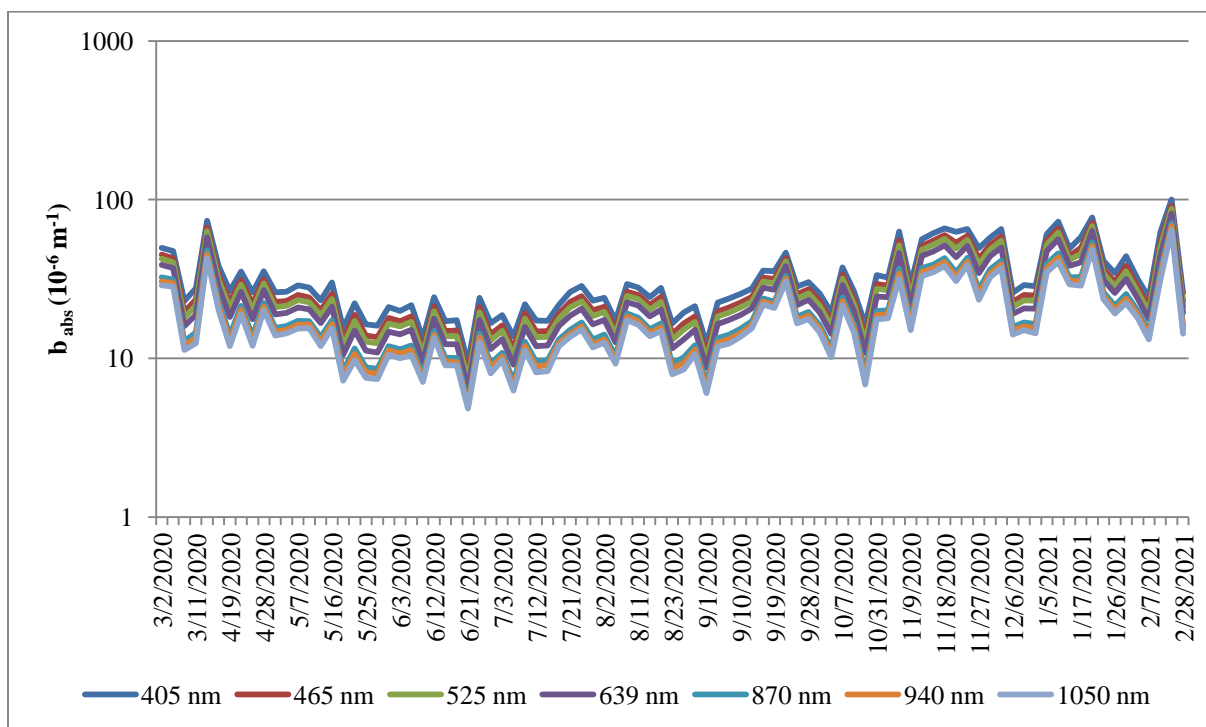
Tabela 21. Dane meteorologiczne dla dni poboru próbek dla 2020/2021r..

Data	Temperatura (°C)	Wilgotność (RH)	Ciśnienie (hPa)	Kierunek wiatru (°)	Prędkość wiatru (m/s)	Opad (mm)
2020-03-02	6	66	971	92	1,7	1,25
2020-03-05	4	54	981	178	1,0	0
2020-03-08	4	65	992	260	1,6	0
2020-03-11	9	63	983	260	3,4	0,65
2020-03-17	9	43	1000	259	1,3	0
2020-04-16	14	34	989	259	2,9	0
2020-04-19	9	28	991	36	2,1	0
2020-04-22	10	37	998	35	1,8	0
2020-04-25	12	45	978	292	2,9	2
2020-04-28	16	43	981	261	1,2	0
2020-05-01	12	69	979	5	1,4	0,99
2020-05-04	11	55	990	261	1,2	0
2020-05-07	10	54	992	282	2,4	0
2020-05-10	20	40	983	164	1,4	0
2020-05-13	8	52	988	223	1,3	0,62
2020-05-16	11	55	994	265	1,8	0
2020-05-19	18	50	991	277	2,1	0
2020-05-22	11	38	997	339	1,7	0
2020-05-25	11	73	997	269	1,6	4,27
2020-05-28	15	60	996	285	1,9	0,23
2020-05-31	11	79	986	300	1,8	11,74
2020-06-03	14	53	979	351	1,5	0
2020-06-06	20	52	980	265	1,7	0
2020-06-09	15	69	987	13	1,6	0
2020-06-12	21	69	983	243	1,2	0,01
2020-06-15	18	58	986	70	1,5	0
2020-06-18	20	71	981	247	1,1	0,02
2020-06-21	18	80	985	264	1,9	17,3
2020-06-24	16	68	995	271	1,8	0
2020-06-27	brak danych	brak danych	brak danych	brak danych	brak danych	brak danych
2020-07-03	19	76	987	269	1,7	8,11
2020-07-06	22	61	984	270	1,8	2,69
2020-07-09	18	62	991	236	1,1	0
2020-07-12	15	60	997	305	1,2	0,06
2020-07-15	20	49	987	257	1,1	0,81
2020-07-18	18	73	990	78	1,4	6,11
2020-07-21	19	64	993	266	1,6	0
2020-07-27	22	58	990	272	1,0	0
2020-07-30	22	50	992	280	1,6	0

2020-08-02	21	50	988	285	1,0	0
2020-08-05	19	67	992	45	1,9	0,04
2020-08-08	25	51	994	54	1,4	0
2020-08-11	23	57	992	354	1,1	7,24
2020-08-17	22	67	985	228	1,1	0,08
2020-08-20	21	63	986	260	1,8	0
2020-08-23	20	71	988	253	1,1	3,86
2020-08-26	20	55	983	273	1,9	0,16
2020-08-29	21	57	981	360	1,5	0
2020-09-01	15	80	983	36	2,1	32,61
2020-09-04	17	64	996	276	1,5	0
2020-09-07	15	76	995	305	0,9	5,25
2020-09-10	16	74	992	275	1,1	0,01
2020-09-13	19	66	999	270	1,2	0
2020-09-16	22	61	993	275	0,8	0
2020-09-19	13	56	998	42	1,1	0
2020-09-22	17	58	989	271	0,8	0
2020-09-25	17	70	974	68	1,3	0,43
2020-09-28	10	74	986	58	1,5	3,89
2020-10-01	12	83	978	317	0,8	1,05
2020-10-04	18	56	978	192	2,2	1,4
2020-10-07	12	69	984	276	1,0	0
2020-10-10	13	74	991	275	0,8	1,04
2020-10-13	6	81	979	312	1,3	27,27
2020-10-31	9	72	995	59	1,3	0,18
2020-11-03	14	79	994	274	1,0	0
2020-11-06	7	69	1006	264	1,6	0
2020-11-09	4	83	1002	81	1,7	0
2020-11-12	6	68	998	122	0,9	0
2020-11-15	7	73	993	224	0,7	0
2020-11-18	9	66	1001	211	0,8	0
2020-11-21	1	67	1007	256	1,2	0
2020-11-24	5	62	1001	258	1,4	0
2020-11-27	1	76	994	239	1,4	0,84
2020-11-30	1	73	998	224	0,8	0
2020-12-03	-2	70	985	76	1,1	0
2020-12-06	7	67	984	60	1,9	0
2020-12-09	-2	76	987	74	2,6	0
2020-12-12	1	82	978	86	1,4	0
2021-01-05	4	77	977	246	0,8	0,57
2020-12-30	3	80	982	291	1,7	4,12
2021-01-08	1	61	987	246	0,9	0,03
2021-01-17	-9	65	990	329	1,5	0
2021-01-20	3	69	983	256	0,9	0
2021-01-23	6	67	971	236	1,2	0

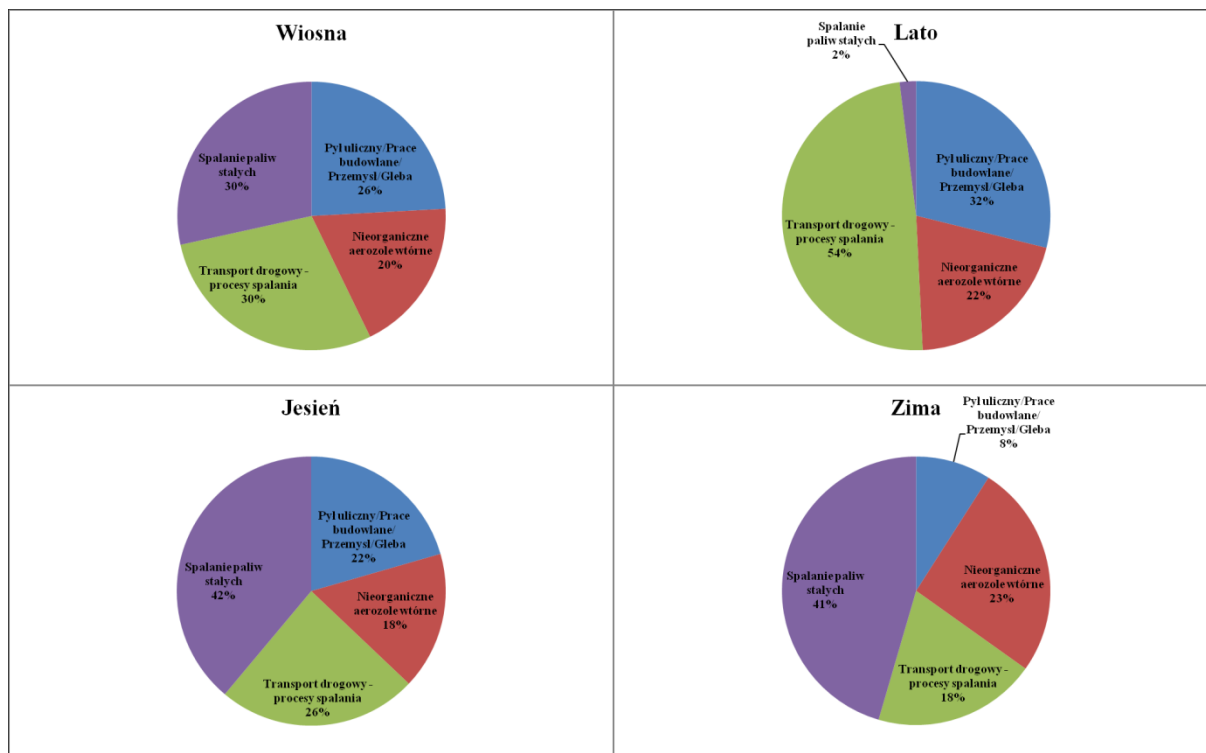
2021-01-26	0	69	982	263	2,2	0,01
2021-01-29	0	62	972	310	2,0	0
2021-02-04	5	70	982	285	3,2	1,77
2021-02-07	-7	71	983	71	3,7	12,74
2021-02-10	-4	69	980	52	1,7	0
2021-02-25	9	57	1003	264	0,8	0
2021-02-28	3	64	1006	267	2	0

### 13 Załącznik D

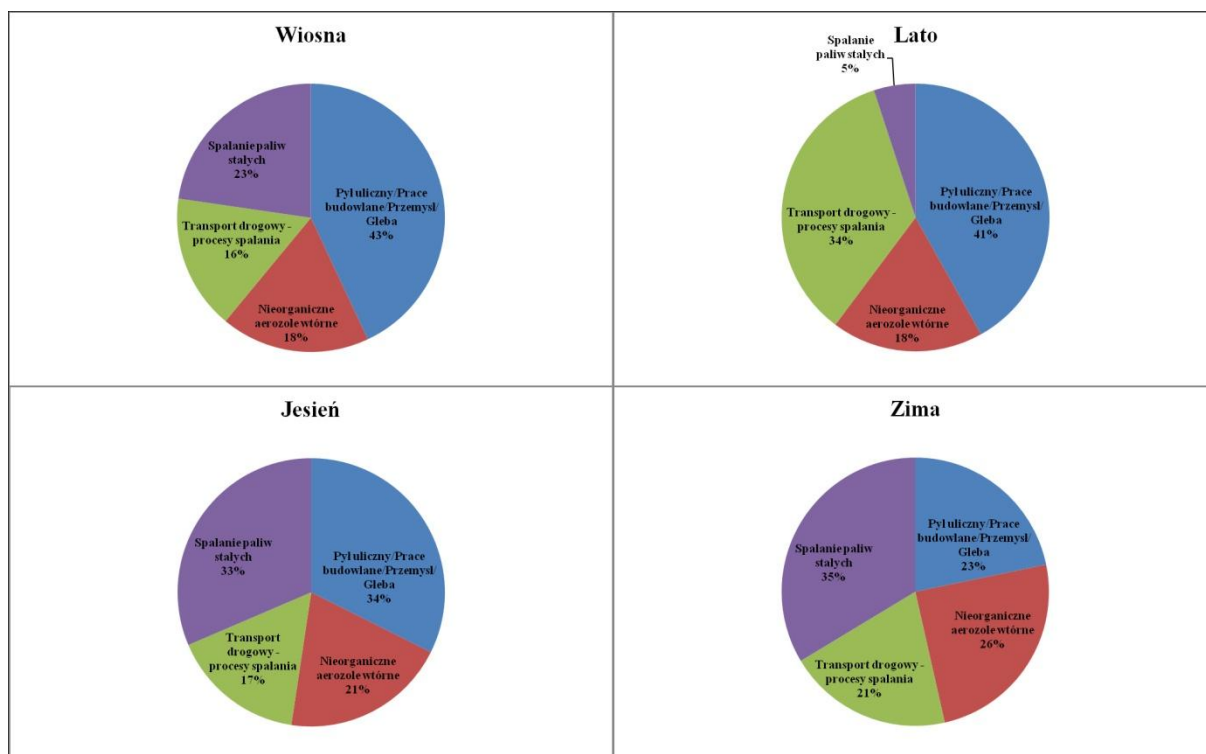


Rysunek 42. Współczynnik absorpcji światła ( $b_{abs}$ ) dla siedmiu długości fali ( $\lambda$ ) frakcji pyłu  $PM_{10}$ .

## 14 Załącznik E

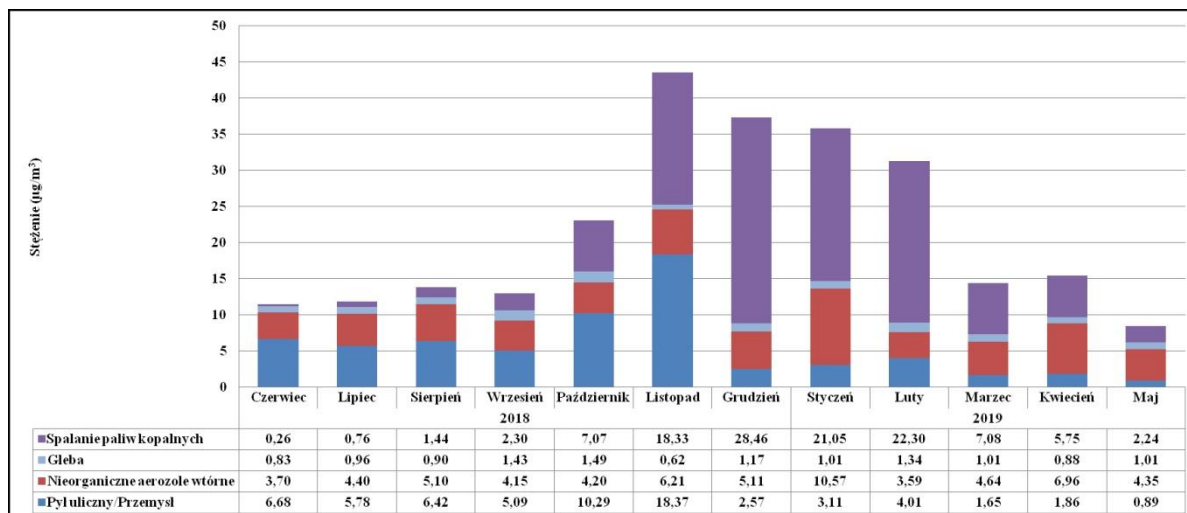


Rysunek 43. Udział procentowy źródeł w pyłe PM<sub>2,5</sub> w zestawieniu sezonowym.

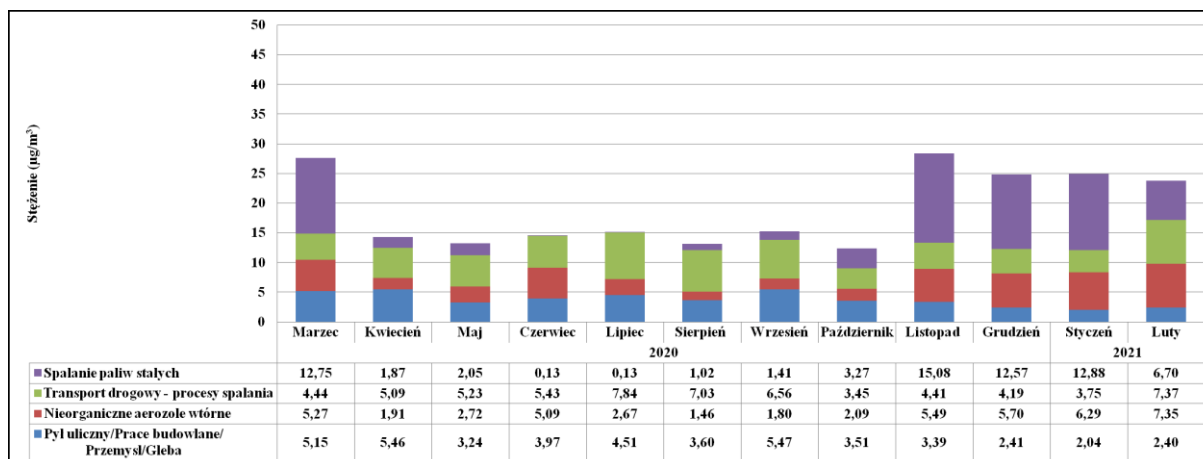


Rysunek 44. Udział procentowy źródeł w pyłe PM<sub>10</sub> w zestawieniu sezonowym.

## 15 Załącznik F



Rysunek 45. Zestawienie średnich stężeń miesięcznych dla pyłu PM<sub>2,5</sub> w latach 2018/2019.



Rysunek 46. Zestawienie średnich stężeń miesięcznych dla pyłu PM<sub>2,5</sub> w latach 2020/2021.



## 16 Załącznik G

### Analiza termo-optyczna do wyznaczenia stężeń węgla organicznego (OC) i elementarnego (EC)

W sezonie grzewczym dokonano dodatkowego poboru próbek frakcji PM<sub>2.5</sub> na filtrach kwarcowych. Pozwoliło to na określenie stężenia węgla organicznego (OC ang. organic carbon) i elementarnego (EC ang. elemental carbon). Zadanie to zostało zrealizowane jedynie dla okresu grzewczego ze względu na czasową dostępność trzeciego pobornika próbek. Jednak z uwagi na możliwość analizy próbek PM<sub>2.5</sub> z wybranego okresu zdecydowano o przedstawieniu poniższych wyników.

Próbki pobierano od 7.10.2020 do 28.02.2021, przy pomocy manualnego pobornika pyłowego nisko przepływowego Twin Dust Zambeli z przepływem powietrza o strumieniu objętości 2,3 m<sup>3</sup>/h. Pobór próbek odbywał się w czasie tych samych dni co dla całej kampanii poboru PM<sub>2.5</sub> i PM<sub>10</sub> na filtrach teflonowych, a czas poboru trwał 24 godziny.

Filtry kwarcowe przed poborem zostały poddane kondycjonowaniu. Zostały wyprażone w 450 °C przez 4 godziny. Kolejno zostały umieszczone na 48 godzin w komorze o stałych warunkach (temperaturze 20 ± 1 °C i wilgotności 50 ± 5%).

Określenie stężeń węgla elementarnego i organicznego dokonano metodą termo-optyczną za pomocą urządzenia Sunset Laboratory, Inc., model 5L USA. Analiza została przeprowadzona zgodnie z protokołem temperaturowym EUSAAR2. Protokół ten podzielony jest na dwie części. Według pierwszej części protokołu, wycinek próbki (na filtrze kwarcowym) umieszcza się w piecu urządzenia, gdzie jest wygrzewany w 4 temperaturach w atmosferze helu (200 °C, 300 °C, 450 °C, i 650 °C). Następnie, zachodzi m.in. desorpcja związków organicznych i produktów pirolizy, procesy prowadzące do ich ilościowej przemiany w CO<sub>2</sub>, a następnie w metan, którego pomiar jest dokonywany za pomocą detektora płomieniowo-jonizacyjnego (FID, ang. *flame ionization detector*). Kolejno piec schładza się, w celu rozpoczęcia kolejnego etapu wygrzewania w atmosferze utleniającej (mieszanina tlenu i helu) w zakresie temperaturowym od 500 °C do 850 °C, podczas którego utleniany jest węgiel pierwiastkowy (druga część protokołu). Tak też węgiel elementarny zostaje oznaczony podczas drugiego etapu, w ten sam sposób co węgiel organiczny, podczas pierwszego etapu. W celach kalibracyjnych, jak i sprawdzenia powtarzalności wyników wykorzystuje się m. in.: pomiary zawartości węgla na filtrach z roztworem sacharozy, czy filtrach referencyjnych (EUROPEAN STANDARD EN 16909, 2017; Sunset Laboratory Inc., 2015). Analiza zawartości węgla dla próbek z Krakowa została przeprowadzona przez zagraniczny instytut badawczy Institute of Nuclear & Radiological Sciences & Technology, Energy & Safety N.C.S.R. "DEMOKRITOS" w Grecji przez zespół ENvironmental Radioactivity & Aerosol technology for atmospheric and Climate impacT Lab (ENRACT) pod kierownictwem dr Evangelii Diapouli.

Węgiel całkowity (TC, ang. *total carbon*) składa się z : węgla organicznego (OC) i elementarnego (EC), które zaliczane są do frakcji węglowej jako ważny składnik pyłu PM<sub>2.5</sub>. OC jest złożony z pierwotnego węgla organicznego (POC, ang. *primary organic carbon*) i wtórnego węgla organicznego (SOC, ang. *secondary organic carbon*). Źródłem pierwotnego węgla organicznego (POC) jest niepełne spalanie materiałów organicznych typu: spalanie biomasy i degradacja produktów zawierających węgiel (jak roślinność, czy cząstki unoszone przez wiatr). Wtórny węgiel organiczny może powstawać w wyniku reakcji w fazie wodnej. Tak też, źródłami węgla organicznego może być spalanie materiału organicznego i naturalna

emisja lotnych związków organicznych (VOC, ang. *volatile organic compounds*) z roślinności (Moretti i in., 2021). Natomiast EC jest bezpośrednio emitowany do atmosfery podczas nie całkowitego spalania paliw kopalnych i biomasy, co czyni go wskaźnikiem pierwotnego antropogenicznego zanieczyszczenia powietrza (Friman i in., 2023; Klejnowski i in., 2017; B. Wang i in., 2021).

Tabela 22. Wyniki stężeń węgla organicznego i elementarnego frakcji PM<sub>2,5</sub>.

Okres analizy	Parametry	OC	EC	TC	OC/EC
		µg/m <sup>3</sup>			
7.10.2020- 28.02.2021	Średnia	9,6	2,3	11,9	4,5
	SD	4,3	1,1	5,3	1,1
Zima 2020/2021	Min	4,15	0,79	5,17	2,91
	Max	20,31	5,53	25,84	7,99
	Mediana	7,33	1,80	9,42	4,11
	Średnia	10,0	2,3	12,3	4,8
	SD	4,7	1,2	5,9	1,3

W tabeli 22 przedstawiono wyniki badań uzyskane dla okresu grzewczego 2020/2021 w Krakowie. Analiza frakcji węglowej pokazuje, że średnie stężenie węgla organicznego w okresie zimowym wyniosło  $10,0 \pm 4,7 \mu\text{g}/\text{m}^3$  i mieściło się w zakresie od 4,15 do 20,31  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , natomiast średnie stężenie węgla elementarnego przyjęło wartość  $2,3 \pm 1,2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , a zakres stężeń był pomiędzy 0,8, a 5,5  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ .

Dla badań okresu zimowego z 2018/2019 przeprowadzonych w Krakowie na stacji pomiarowej Złoty Róg dla PM<sub>10</sub> otrzymano OC  $21 \pm 14 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , EC  $3,7 \pm 2,3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . Natomiast stosunek OC/TC dla pomiarów z zimy przy ul. Złoty Róg wyniósł 0,84 i był podobny do danych przedstawionych dla zimy w tabeli 22, gdzie stosunek OC/TC wynosi 0,80 (Samek i in., 2021). Dla badań ze stacji pomiarowej zlokalizowanej przy AGH, również dla zimy 2018/2019 średnie stężenia wyniosły: PM<sub>1</sub> - OC  $5,54 \pm 3,8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , EC  $1,11 \pm 0,94 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ; natomiast dla PM<sub>10</sub>: OC  $13,87 \pm 11 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , EC  $2,33 \pm 2,3 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (Skiba, 2022). Podczas okresu grzewczego 2014/2015 przy ul. Krowodrza w Krakowie średnie stężenie OC w PM<sub>2,5</sub> wyniosło  $26,9 \pm 17,4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , EC  $3,4 \pm 1,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , a średnie stężenie OC w PM<sub>10</sub> było  $30,4 \pm 13,7 \mu\text{g}/\text{m}^3$  i EC -  $5,5 \pm 2,3 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (Styszko i in., 2017). Zimą 2016 w Warszawie średnie stężenie POC w PM<sub>2,5</sub> wyniosło  $3,65 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , SOC -  $4,68 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , a EC -  $1,91 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (Juda-Rezler i in., 2020). Z kolei w Krynicy Zdrój podczas okresu grzewczego 2016/2017 w PM<sub>1</sub> odnotowano średnie stężenie OC jako  $8,82 \pm 6,18 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , a EC jako  $1,34 \pm 0,69 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (Klejnowski i in., 2017).

Natomiast w miesiącach zimowych (styczeń, luty - 2020) podczas badań frakcji PM<sub>10</sub> w Rzymie (Włochy) średnie stężenie OC przyjęło wartość  $11 \pm 5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , a EC wartość  $1,1 \pm 0,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (Massimi i in., 2022). Wyższe stężenia OC niż EC w przedstawionych okresach zimowo-grzewczych, również dla danych zaprezentowanych w tej pracy, mogą świadczyć o zwiększonej w tym czasie emisji pochodzącej ze spalania w przydomowych kotłowniach.

Otrzymane wartości średniego stężenia EC w okresie zimowym 2020/2021 wynoszące  $2,3 \pm 1,2 \mu\text{g}/\text{m}^3$  we frakcji PM<sub>2,5</sub> jest znacznie mniejsze od średniego stężenia eBC w okresie zimowym 2020/2021 wynoszącym  $5,3 \pm 1,8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . Należy zwrócić uwagę, że eBC zostało wyznaczone przy długości fali 639 nm dla filtrów teflonowych metodą optyczną, a EC przy długości fali 870nm dla filtrów kwarcowych metodą termo-optyczną. Trwają prace kalibracyjne urządzenia MABI, celem możliwości porównania uzyskanych stężeń wyników eBC z wynikami otrzymanymi metodą termo-optyczną (OC, EC)