



**INSTYTUT PODSTAW INŻYNIERII ŚRODOWISKA  
POLSKIEJ AKADEMII NAUK**  
ul. M. Skłodowskiej-Curie 34, 41-819 Zabrze

tel. 32 271 64 81, 32 271 70 40, e-mail: ipis@ipispan.edu.pl  
BIP: <http://bip.ipis.pan.pl> Internet: [www.ipis.pan.pl](http://www.ipis.pan.pl) NIP: 648-000-67-20

*Laboratorium Badawcze IPIŚ PAN*

Akredytowane analizy wód, ścieków, gleb i odpadów oraz pomiary stężeń gazowych i pyłowych zanieczyszczeń powietrza:

Badania chemiczne:

- gazów odlotowych
- gleby
- wody
- ścieków
- pyłów
- odpadów

Badania dotyczące inżynierii środowiska:

- QAL2 i AST automatycznych systemów monitoringu (AMS)
- urządzeń odpylających gazy odlotowe.

Badania właściwości fizycznych

- wody
- ścieków
- gazów odlotowych

Pobieranie próbek:

- gazów odlotowych
- wody powierzchniowej
- osadów
- ścieków
- gleby

*Gospodarka Wodna i Ochrona Wód*

Monitoring środowiska wodnego, rekultywacja środowiska wodnego, analizy laboratoryjne wód i ścieków.

*Magnetyzm Środowiska i Rekultywacja*

Wykorzystanie magnetometrii do badań stanu i jakości gleb. Projekty rekultywacji technicznej i biologicznej terenów przemysłowych, analiza stanu środowiska glebowego. Badania wpływu zieleni na rozprzestrzenianie się zanieczyszczeń i kształtowanie klimatu.

*Zanieczyszczenia Obszarowe Środowiska*

Ekspertyzy, oceny i projekty w zakresie gospodarki odpadami przemysłowymi, badania fizykochemiczne odpadów przemysłowych.

*Ochrona Powietrza*

Badania emisji i imisji. Ekspertyzy w zakresie oddziaływania zanieczyszczeń powietrza na środowisko. Weryfikacja wskaźników emisji.

*Gospodarka Odpadami*

Badania w zakresie usuwania zanieczyszczeń z wód i ścieków metodami sorpcji przy użyciu mineralnych i organogenicznych surowców naturalnych oraz odpadowych. Opracowanie nowych technik i technologii odzysku /unieszkodliwiania odpadów.

## SPRAWOZDANIE

### *Wykonanie pomiarów ciągłych stężeń pyłu PM<sub>10</sub> w związku z realizacją zadań dotyczących ochrony powietrza*

Rozdzielnik:

Wykonano 3 egzemplarze dla:

Egzemplarz nr 1 – Gmina Skawina (wersja papierowa)

Egzemplarz nr 2 – Gmina Skawina (wersja elektroniczna)

Egzemplarz nr 3 – Biblioteka IPIŚ PAN

Umowa z dn. 02.01.2023 r., nr OP/48/2022 (nr wew. IPIŚ PAN: C2-305/2023/NP-I/A)

**Zleceniodawca: Gmina Skawina**  
**Rynek 1**  
**32-050 Skawina**

## **SPRAWOZDANIE**

*Wykonanie pomiarów ciągłych stężeń pyłu  $PM_{10}$  w związku z realizacją zadań dotyczących ochrony powietrza*

Autor: dr inż. Krzysztof Klejnowski

Współautorzy: dr inż. Halina Pyta  
dr inż. Barbara Mathews  
dr inż. Patrycja Rogula-Kopiec  
dr Barbara Błaszczak  
mgr Krzysztof Słaby  
lic. Monika Błaszczak

Kierownik Zakładu: dr inż. Krzysztof Klejnowski

  
.....

Dyrektor Instytutu: prof. dr hab. inż. Marianna Czaplicka

  
.....

## Spis treści

<b>Spis tabel</b> .....	5
<b>Spis rysunków</b> .....	6
<b>1. Cel i zakres badań</b> .....	7
<b>2. Metodyka badań</b> .....	10
2.1. Pomiar stężeń pyłu PM <sub>10</sub> .....	10
2.2. Oznaczanie pierwiastków w pyle PM <sub>10</sub> .....	12
2.3. Oznaczanie WWA w pyle PM <sub>10</sub> .....	13
<b>3. Wyniki badań</b> .....	15
3.1. Stężenia pyłu PM <sub>10</sub> .....	15
3.2. Stężenia wybranych pierwiastków w pyle PM <sub>10</sub> .....	20
3.3. Stężenie wybranych WWA w pyle PM <sub>10</sub> .....	27
<b>4. Analiza wyników</b> .....	34
<b>5. Podsumowanie i wnioski</b> .....	38
<b>6. Materiały źródłowe</b> .....	40

## Spis tabel

<b>Tabela 1.</b>	Wykaz próbek składanych pyłu PM <sub>10</sub> z całego okresu pomiarowego (02.01–31.12.2023 r.).....	8
<b>Tabela 2.</b>	Parametry walidacyjne dla oznaczania pierwiastków śladowych metodą ICP-MS i ICP-OES .....	12
<b>Tabela 3.</b>	Parametry walidacyjne dla oznaczania WWA metodą GC-MS .....	14
<b>Tabela 4.</b>	Statystyki opisowe średnich dobowych stężeń pyłu PM <sub>10</sub> [ $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ] w całym okresie pomiarowym (01.01–31.12.2023 r.) oraz w podziale na sezony i miesiące – punkt pomiarowy w Skawinie .....	15
<b>Tabela 5.</b>	Stężenia wybranych pierwiastków [ $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$ ] w tygodniowych próbkach pyłu PM <sub>10</sub> ze Skawiny (okres: 02.01–31.12.2023 r.).....	21
<b>Tabela 6.</b>	Stężenia wybranych WWA [ $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$ ] w tygodniowych próbkach pyłu PM <sub>10</sub> ze Skawiny (okres: 02.01–31.12.2023 r.).....	27

## Spis rysunków

<b>Rysunek 1.</b>	Lokalizacji stanowiska pomiarowego (N: 49.976647; E: 19.813679) oraz widok na aparaturę do poboru prób PM <sub>10</sub> .....	10
<b>Rysunek 2.</b>	Przebieg serii stężeń dobowych pyłu zawieszonego PM <sub>10</sub> – punkt pomiarowy w Skawinie, okres: 01.01–31.12.2023 r. ....	16
<b>Rysunek 3.</b>	Rozkład częstości średnich dobowych stężeń pyłu zawieszonego PM <sub>10</sub> – punkt pomiarowy w Skawinie, okres: 01.01–31.12.2023 r. ....	16
<b>Rysunek 4.</b>	Zmienność średnich dobowych stężeń PM <sub>10</sub> na tle zmienności podstawowych parametrów meteorologicznych – punkt pomiarowy w Skawinie, okres: 01.01–31.12.2023 r. ....	17
<b>Rysunek 5.</b>	Przebieg serii stężeń dobowych pyłu PM <sub>10</sub> z zaznaczonymi kierunkami wiatru – punkt pomiarowy w Skawinie, okres: 01.01–30.06.2023 r. ....	18
<b>Rysunek 6.</b>	Przebieg serii stężeń dobowych pyłu PM <sub>10</sub> z zaznaczonymi kierunkami wiatru – punkt pomiarowy w Skawinie, okres: 01.07–31.12.2023 r. ....	19
<b>Rysunek 7.</b>	Róża stężeń pyłu PM <sub>10</sub> [μg·m <sup>-3</sup> ] za okres 01.01–26.11.2023 r. wraz z różą kierunków wiatru ( <i>lewy górny róg</i> ) na podkładzie mapowym Google.com z zaznaczeniem lokalizacji stanowiska pomiarowego.....	20
<b>Rysunek 8.</b>	Stężenie arsenu (As), kadmu (Cd), kobaltu (Co) i wanadu (V) [ng·m <sup>-3</sup> ] w próbkach tygodniowych pyłu PM <sub>10</sub> ze Skawiny (okres: 02.01–31.12.2023 r.) .....	23
<b>Rysunek 9.</b>	Stężenie chromu (Cr), miedzi (Cu) i niklu (Ni) [ng·m <sup>-3</sup> ] w próbkach tygodniowych pyłu PM <sub>10</sub> ze Skawiny (okres: 02.01–31.12.2023 r.) .....	24
<b>Rysunek 10.</b>	Stężenie cynku (Zn) i ołowiu (Pb) [ng·m <sup>-3</sup> ] w próbkach tygodniowych pyłu PM <sub>10</sub> ze Skawiny (okres: 02.01–31.12.2023 r.) .....	25
<b>Rysunek 11.</b>	Stężenie glinu (Al) [ng·m <sup>-3</sup> ] w próbkach tygodniowych pyłu PM <sub>10</sub> ze Skawiny (okres: 02.01–31.12.2023 r.) .....	26
<b>Rysunek 12.</b>	Stężenie wybranych WWA [ng·m <sup>-3</sup> ] (Naph, Acy, Ace, Fl, An, D(ah)A) w próbkach tygodniowych pyłu PM <sub>10</sub> ze Skawiny (okres: 02.01–31.12.2023 r.) .....	30
<b>Rysunek 13.</b>	Stężenie wybranych WWA [ng·m <sup>-3</sup> ] (Phen, Fluo, B(k)F) w próbkach tygodniowych pyłu PM <sub>10</sub> ze Skawiny (okres: 02.01–31.12.2023 r.) .....	31
<b>Rysunek 14.</b>	Stężenie wybranych WWA [ng·m <sup>-3</sup> ] (Pyr, B(a)A, Chry) w próbkach tygodniowych pyłu PM <sub>10</sub> ze Skawiny (okres: 02.01–31.12.2023 r.) .....	32
<b>Rysunek 15.</b>	Stężenie wybranych WWA [ng·m <sup>-3</sup> ] (B(b)F, B(a)P, I(cd)P, B(ghi)P) w próbkach tygodniowych pyłu PM <sub>10</sub> ze Skawiny (okres: 02.01–31.12.2023 r.) .....	33

## 1. Cel i zakres badań

Praca została zrealizowana zgodnie z zapisami umowy Nr OP/48/2022 z dnia 02.01.2023 r., zawartej pomiędzy Gminą Skawina a Instytutem Podstaw Inżynierii Środowiska Polskiej Akademii Nauk w Zabrzu (IPIŚ PAN).

Celem pracy była ocena jakości powietrza na terenie miasta Skawina w zakresie stężenia pyłu zawieszonego PM<sub>10</sub> oraz stężenia zawartych w tym pyłe pierwiastków i wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA). Podstawą oceny były pomiary ciągłe systematyczne stężenia pyłu PM<sub>10</sub>, prowadzone w Skawinie od początku 2023 r. na jednym stanowisku stacjonarnym, którym towarzyszyła ciągła, automatyczna rejestracja podstawowych parametrów meteorologicznych. Próbkę pyłu, pobierane w trybie 24-godzinnym, były następnie, jako tzw. próbki składane (7-dobowe), poddawane analizie chemicznej w celu określenia zawartości ww. składników.

W niniejszym raporcie przedstawiono ocenę wyników pomiarów przeprowadzonych w okresie od stycznia do grudnia 2023 r. w następującym zakresie:

- zmienność stężenia pyłu PM<sub>10</sub> (pomiary średniodobowe (24h), od 01.01.2023 r. do 31.12.2023 r. włącznie);
- zmienność podstawowych parametrów meteorologicznych (wyniki uśrednione w ciągu 1h i 24h, od 01.01.2023 r. do 31.12.2023 r. włącznie);
- zmienność stężeń wybranych pierwiastków – arsenu (As), kadmu (Cd), kobaltu (Co), chromu (Cr), miedzi (Cu), niklu (Ni), ołowiu (Pb), cynku (Zn), glinu (Al) i wanadu (V) w próbkach składanych tygodniowych (7 dni) pyłu PM<sub>10</sub> (od 02.01.2023 r. do 31.12.2023 r. włącznie);
- zmienność stężeń 16 WWA: naftalenu (Na), acenaftylenu (Acy), acenaftenu (Ace), fluorenu (Fl), fenantrenu (Phen), antracenu (An), fluorantenu (Fluo), pirenu (Pyr), benzo(a)antracenu (B(a)A), chryzenu (Chry), benzo(b)fluorantenu (B(b)F), benzo(k)fluorantenu (B(k)F), benzo(a)pirenu (B(a)P), indeno(1,2,3-cd)pirenu (I(cd)P), dibenzo(a,h)antracenu (D(ah)A), benzo(g,h,i)perylenu (B(ghi)P) w próbkach składanych tygodniowych (7 dni) pyłu PM<sub>10</sub> (od 02.01.2023 r. do 31.12.2023 r. włącznie).

Wykaz próbek składanych, przeznaczonych do analizy na zawartość pierwiastków i WWA, zamieszczono w Tabeli 1.

**Tabela 1.** Wykaz próbek składanych pyłu PM<sub>10</sub> z całego okresu pomiarowego (02.01–31.12.2023 r.)

Nr próbki składanej	Data	Sezon *
1	02–08.01.2023 r.	H
2	9–15.01.2023 r.	H
3	16–22.01.2023 r.	H
4	23–29.01.2023 r.	H
5	30.01–05.02.2023 r.	H
6	06–12.02.2023 r.	H
7	13–19.02.2023 r.	H
8	20–26.02.2023 r.	H
9	27.02–05.03.2023 r.	H
10	06–12.03.2023 r.	H
11	13–19.03.2023 r.	H
12	20–26.03.2023 r.	H
13	27.03–02.04.2023 r.	H
14	03–09.04.2023 r.	NH
15	10–16.04.2023 r.	NH
16	17–23.04.2023 r.	NH
17	24.04–30.04.2023 r.	NH
18	01–07.05.2023 r.	NH
19	08–14.05.2023 r.	NH
20	15–21.05.2023 r.	NH
21	22–28.05.2023 r.	NH
22	29.05–04.06.2023 r.	NH
23	05–11.06.2023 r.	NH
24	12–18.06.2023 r.	NH
25	19–25.06.2023 r.	NH
26	27.06–02.07.2023 r.	NH
27	03–09.07.2023 r.	NH
28	10–16.07.2023 r.	NH
29	17–23.07.2023 r.	NH
30	24–30.07.2023 r.	NH
31 **	31.07–06.08.2023 r.	NH
32	07–13.08.2023 r.	NH
33	14–20.08.2023 r.	NH
34	21–27.08.2023 r.	NH
35 **	28.08–03.09.2023 r.	NH
36 **	04–10.09.2023 r.	NH
37	11–17.09.2023 r.	NH
38	18–24.09.2023 r.	NH
39	25.09–01.10.2023 r.	NH



Nr próbki składanej	Data	Sezon *
40	02–08.10.2023 r.	H
41	09–15.10.2023 r.	H
42	16–22.10.2023 r.	H
43	23–29.10.2023 r.	H
44	30.10–05.11.2023 r.	H
45	06–12.11.2023 r.	H
46	13-19.11.2023 r.	H
47	20-26.11.2023 r.	H
48	27.11-03.12.2023 r.	H
49	04-10.12.2023 r.	H
50	11-17.12.2023 r.	H
51	18-24.12.2023 r.	H
52	25-31.12.2023 r.	H

[Źródło: opracowanie własne]

\* Oznaczenia: H – sezon grzewczy; NH – sezon niegrzewczy

\*\* Próbką łączona niekompletna (<7 próbek 24h wskutek awarii pobornika, przerwy w dostawie prądu itp.)

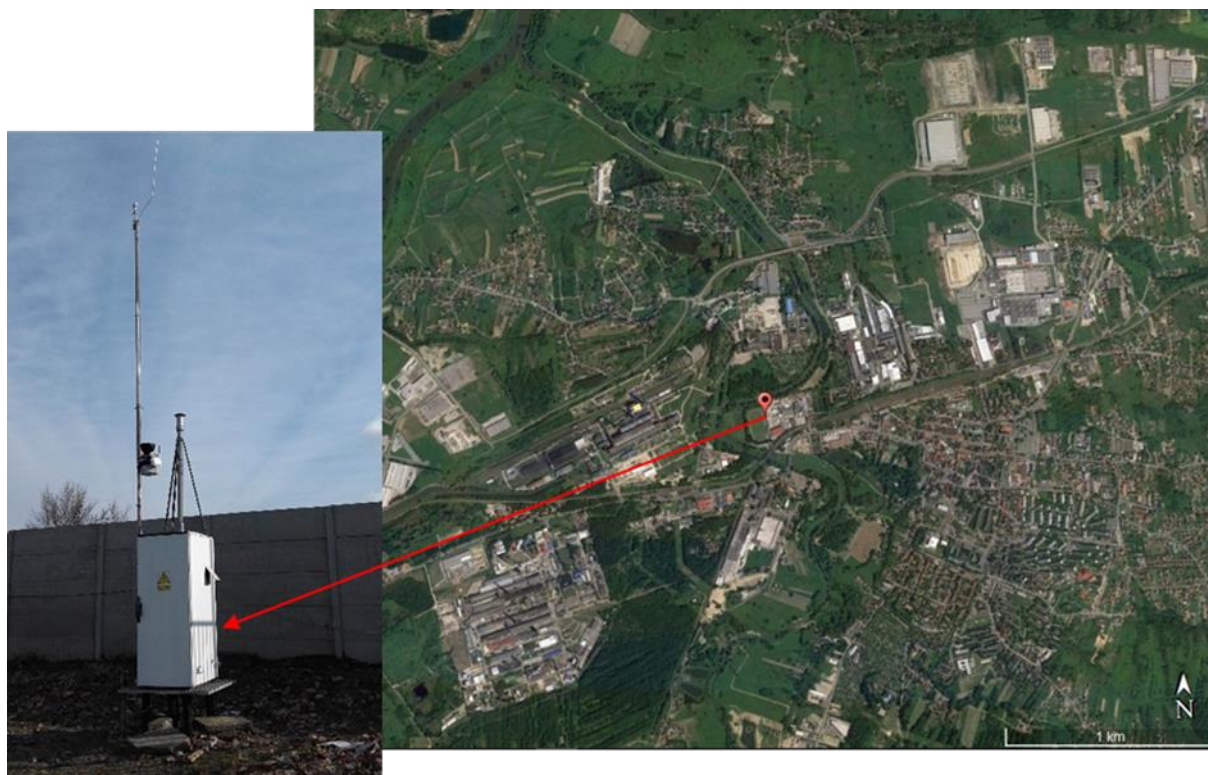
Opis zastosowanych metod pomiarowych i analitycznych przedstawiono w rozdziale 2, natomiast wyniki pomiarów – w postaci zestawień tabelarycznych wraz z interpretacją graficzną – zawarto w rozdziale 3.

## 2. Metodyka badań

### 2.1. Pomiar stężeń pyłu PM<sub>10</sub>

Pomiar stężenia pyłu PM<sub>10</sub> wykonywano metodą grawimetryczną, zgodnie z normą PN-EN 12341:2014-07: *Jakość powietrza atmosferycznego – Standardowa grawimetryczna metoda oznaczania frakcji masowej PM<sub>2,5</sub> i PM<sub>10</sub> pyłu zawieszonego*. Badania prowadzono w okresie 01.01–31.12.2023 r. w punkcie pomiarowym zlokalizowanym na terenie Stadionu Miejskiego w Skawinie (ul. A. Mickiewicza 27, 32-050 Skawina) (Rysunek 1). Do poboru dobowych próbek PM<sub>10</sub> wykorzystano referencyjny nisko-przepływowy pobornik  $\mu$ PNS LVS16 produkcji MCZ, spełniający wymogi ww. normy, o przepływie 2.3 m<sup>3</sup>·h<sup>-1</sup>, wyposażony w chłodzony przedział odbiorczy na filtry po ekspozycji.

Pył gromadzono na filtrach z włókna kwarcowego (Whatman QMC, średnica: 47 mm). Do uzyskania frakcji pyłu PM<sub>10</sub> wykorzystywano głowicę separacyjną, której konstrukcja została opisana we wspomnianej normie.



**Rysunek 1.** Lokalizacji stanowiska pomiarowego (N: 49.976647; E: 19.813679) oraz widok na aparaturę do poboru próbek PM<sub>10</sub>

Przed ważeniem filtry nieobciążone (czyste, przed ekspozycją) były kondycjonowane w pokoju wagowym, w kabinie laminarnej, w stałych warunkach temperatury (19-21°C) i wilgotności (45-50%), przez minimum 48 godzin. Każdy filtr ważono dwukrotnie, na mikrowadze Mettler Toledo AT20 (zakres: 0.001 mg – 0.1 mg), zgodnie z „Instrukcją obsługi wagi”. Zważone filtry nieobciążone umieszczano w oprawkach i wkładano do specjalnych kaset transportowo-pomiarowych, w celu zabezpieczenia ich w trakcie transportu przed ewentualnym zanieczyszczeniem. Filtry zapakowane w ten sposób przewożono na stanowisko pomiarowe i umieszczano w poborniku pyłu (2-tygodniowy cykl pomiarów).

Po 14-dniowym czasie ekspozycji, filtry w kasetach i izotermicznym kontenerze transportowano do siedziby IPIŚ PAN w Zabrzu. Osoba przyjmująca filtry wyjmowała je z kaset pomiarowych i sprawdzała czy nie uległy uszkodzeniu. Następnie filtry były przekazywane do laboratorium, gdzie wykonywane były dalsze czynności analityczne, zgodnie z procedurą wewnętrzną Zakładu NP-I IPIŚ PAN: *PO2-NP-I – postępowanie z materiałem do badań – analiza grawimetryczna*.

Przed pomiarem grawimetrycznym, filtry obciążone (po ekspozycji) były kondycjonowane w pokoju wagowym, w kabinie laminarnej, przez minimum 48 godzin, w stałych warunkach temperatury (19-21°C) i wilgotności (45-50%). Każdy filtr ważono dwukrotnie, na mikrowadze Mettler Toledo AT20 (zakres: 0.001 mg – 0.1 mg), zgodnie z „Instrukcją obsługi wagi”. Stężenie pyłu ( $C$ ) obliczano na podstawie równania:

$$C = (m_k - m_p) / V$$

gdzie:  $m_k$  – średnia masa (z 2 kolejnych ważeń) filtra po ekspozycji [g];  $m_p$  – średnia masa (z 2 kolejnych ważeń) filtra przed ekspozycją [g],  $V$  – objętość przepływającego powietrza [m<sup>3</sup>].

Po zważeniu filtry do analiz były konfekcjonowane (cięte wykrojnikiem ceramicznym), a następnie umieszczane w oznaczonych szalkach i przechowywane w chłodni do czasu analizy.

Punkt pomiarowy wyposażony był dodatkowo w stację meteorologiczną DAVIS Vantage Pro2, która umożliwiła równoległy pomiar podstawowych parametrów meteorologicznych (prędkość i kierunek wiatru, temperatura powietrza, wilgotność względna, ciśnienie atmosferyczne, wysokość opadu atmosferycznego). Dane o kierunku i prędkości wiatru, uzyskane z okresu 01.01–31.12.2023 r., posłużyły do sporządzenia róży kierunków wiatru i róży stężeń pyłu zawieszonego PM<sub>10</sub>.

## 2.2. Oznaczanie pierwiastków w pyle PM<sub>10</sub>

Oznaczenie zawartości pierwiastków śladowych w PM<sub>10</sub> poprzedzała mineralizacja filtrów z pyłem. W tym celu filtry cięto na połówki za pomocą wykrojnika ceramicznego. Połówki filtrów z okresu tygodnia (7 połówek) przenoszono następnie do naczyń teflonowych i mineralizowano w mieszaninie kwasu azotowego oraz nadtlenu wodoru. Mineralizację przeprowadzono przy użyciu mineralizatora mikrofalowego MULTIWAVE 3000 firmy Anton Paar. Łączny czas mineralizacji wynosił 60 minut.

Zawartość 9 pierwiastków śladowych – arsenu (As), kadmu (Cd), ołowiu (Pb), niklu (Ni), kobaltu (Co), chromu (Cr), miedzi (Cu), cynku (Zn) i wanadu (V) – oznaczono metodą spektrometrii mas sprzężonej z plazmą wzbudzaną indukcyjnie (ICP-MS – z ang. *inductively coupled plasma – mass spectrometry*). Oznaczenie przeprowadzono zgodnie z zakresem akredytacji Laboratorium IPIŚ PAN – PB18: Zastosowanie spektrometrii mas z plazmą wzbudzoną indukcyjnie ICP-MS, opartą na normach: PN-EN ISO 17294-1 i PN-EN ISO 17294-2. Do tego celu wykorzystano spektrometr ICP-MS Elan 6100 DRC-e Perkin Elmer. Zawartość glinu (Al) oznaczano metodą atomowej spektrometrii emisyjnej ze wzbudzeniem w plazmie indukowanej (ICP-OES – z ang. *inductively coupled plasma optical emission spectrometry*), na spektrometrze ICP-OES firmy Perkin Elmer AVIO 200.

Niezależnie od metody, zarówno w trakcie analiz, jak i podczas walidacji wyników, wykorzystywano certyfikowane wzorce (Fluka Analytical, Merck – ICP-MS; LGC, ULTRA Scientific – ICP-OES) i gazy, odczynniki o wysokiej czystości (*suprapur*) oraz certyfikowane materiały referencyjne (NIST SRM 1648a). Wartości parametrów walidacyjnych określonych dla poszczególnych pierwiastków zestawiono w poniższej tabeli (Tabela 2).

**Tabela 2.** Parametry walidacyjne dla oznaczania pierwiastków śladowych metodą ICP-MS i ICP-OES

Pierwiastek	Granica wykrywalności (LOD) [ $\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ ]	Granica oznaczalności (LOQ) [ $\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ ]	Niepewność rozszerzona [%]
Arsen (As)	0.000364	0.00099	14.7
Kadm (Cd)	0.000512	0.001393	8
Kobalt (Co)	0.000071	0.000193	27
Chrom (Cr)	0.00094	0.002559	10.6
Miedź (Cu)	0.0122	0.033237	9.5
Nikiel (Ni)	0.00153	0.004188	18.2
Cynk (Zn)	0.00833	0.022675	14.8
Glin (Al)	0.0422	0.1266	18.0

Pierwiastek	Granica wykrywalności (LOD) [ $\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ ]	Granica oznaczalności (LOQ) [ $\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ ]	Niepewność rozszerzona [%]
Ołów (Pb)	0.003837	0.010442	17.7
Wanad (V)	0.000396	0.001078	9.9

[Źródło: opracowanie własne]

W/w niepewności spełniają wymogi Rozporządzenia 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, zm. Dz.U. z 2022 r. poz. 2131).

### 2.3. Oznaczanie WWA w pyłe PM<sub>10</sub>

Do oznaczania wybranych wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA) – naftalenu (Naph), acenaftylenu (Acy), acenaftenu (Ace), fluorenu (Fl), fenantrenu (Phen), antracenu (An), fluorantenu (Fluo), pirenu (Pyr), benzo(a)antracenu (B(a)A), chryzenu (Chry), benzo(b)fluorantenu (B(b)F), benzo(k)fluorantenu (B(k)F), benzo(a)pirenu (B(a)P), indeno(1,2,3-cd)pirenu (I(cd)P), dibenzo(a,h)antracenu (D(ah)A), benzo(g,h,i)perylenu (B(ghi)P) – w próbkach pyłu PM<sub>10</sub> wykorzystano metodę chromatografii gazowej sprzężonej ze spektrometrią mas (GC-MS – z ang. *gas chromatography – mass spectrometry*).

Oznaczanie analitów przeprowadzono zgodnie z zakresem akredytacji Laboratorium Badawczego, wg procedury PB-22 wyd.1 z dn. 02.08.2021. Analizie podlegał ekstrakt z próbek składanych – tygodniowych; w tym celu filtry cięto na ćwiartki za pomocą wykrojnika ceramicznego. Próbkę filtra z pyłem (7 ćwiartek) ekstrahowano dwustopniowo w łaźni ultradźwiękowej ze stałym przepływem wody chłodzącej przez 30 minut w dichlorometanie. Po odparowaniu rozpuszczalnika, ekstrakt podawano na kolumnę chromatograficzną. Do oznaczeń wykorzystano chromatograf gazowy z detektorem masowym Thermo Scientific TRANCE 1300 ISQ 7000 i kolumną kapilarną 5MS 30 m (średnica 0.25 mm, grubość filmu 0.25  $\mu\text{m}$ ).

Standardowo przeprowadzano interpretację wyników analizy w oparciu o wyznaczone wcześniej granice wykrywalności i oznaczalności. Oznaczenia WWA prowadzono w reżimie kontroli jakości wyników:

- z każdą partią próbek rzeczywistych analizowano próbki ślepe w celu sprawdzenia śladów obecności oznaczanych związków;
- do analizowanych roztworów dodawano wzorzec wewnętrzny.

Parametry walidacyjne stosowanej metody oznaczania WWA techniką GC-MS wraz z rozszerzoną niepewnością metody przedstawiono w tabeli poniżej (Tabela 3).

**Tabela 3.** Parametry walidacyjne dla oznaczania WWA metodą GC-MS

Oznaczany związek	Skrót	Granica wykrywalności (LOD) [ $\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ ]	Granica oznaczalności (LOQ) [ $\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ ]	Niepewność rozszerzona [%]
Naftalen	Naph	0.003	0.010	20.4
Acenaftylen	Acy	0.008	0.023	24.9
Acenaften	Ace	0.011	0.032	18.2
Fluoren	Fl	0.008	0.023	23.5
Fenantren	Phen	0.009	0.027	22.5
Antracen	An	0.010	0.031	22.2
Fluoranten	Fluo	0.010	0.029	20.0
Piren	Pyr	0.009	0.027	22.3
Benzo(a)antracen	B(a)A	0.009	0.027	22.7
Chryzen	Chry	0.009	0.026	19.0
Benzo(b)fluoranten	B(b)F	0.008	0.024	32.1
Benzo(k)fluoranten	B(k)F	0.010	0.030	25.0
Benzo(a)piren	B(a)P	0.007	0.020	23.9
Indeno(1,2,3-cd)piren	I(cd)P	0.009	0.028	20.1
Dibenzo(a,h)antracen	D(ah)A	0.009	0.027	19.7
Benzo(g,h,i)perylene	B(ghi)P	0.009	0.026	23.3

[Źródło: opracowanie własne]

W/w niepewności spełniają wymogi Rozporządzenia 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, zm. Dz.U. z 2022 r. poz. 2131).



### 3. Wyniki badań

#### 3.1. Stężenia pyłu PM<sub>10</sub>

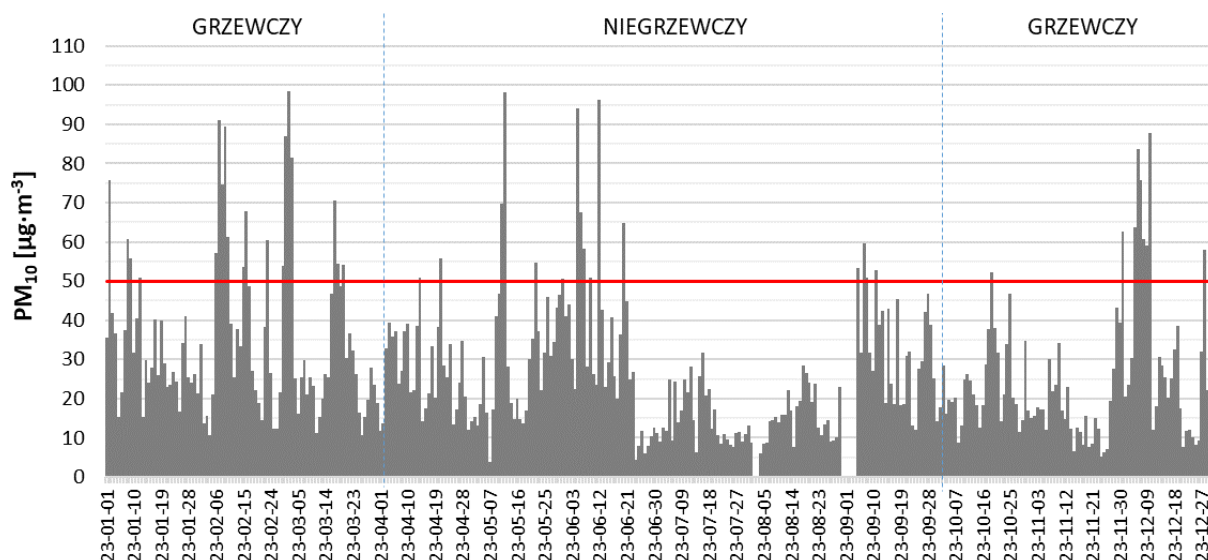
W Tabeli 4 przedstawiono statystyki podstawowe dla średnich dobowych stężeń pyłu zawieszonego PM<sub>10</sub>, mierzonych w punkcie pomiarowym na terenie miasta Skawina w okresie 01.01–26.11.2023 r. Graficzną prezentację wyników pomiarów ciągłych stężeń PM<sub>10</sub> zilustrowano na Rysunkach 2-6. Na podstawie zebranych i wyselekcjonowanych danych o kierunku wiatru, dla okresu objętego badaniami, sporządzono różę stężeń pyłu zawieszonego PM<sub>10</sub> (Rysunek 7).

**Tabela 4.** Statystyki opisowe średnich dobowych stężeń pyłu PM<sub>10</sub> [ $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ] w całym okresie pomiarowym (01.01–31.12.2023 r.) oraz w podziale na sezony i miesiące – punkt pomiarowy w Skawinie

Wyszczególnienie	Średnia	Odch.	Min	Max	Mediana	Ilość przekroczeń wartości dopuszczalnej <sup>a)</sup>
<b>Cały okres</b>	28.02	18.29	3.85 (2023-05-07)	98.34 (2023-03-02)	23.61	44
<b>Sezon grzewczy<sup>b)</sup></b>	29.69	19.46	5.12 (2023-11-24)	98.34 (2023-03-02)	24.31	28
<b>Sezon niegrzewczy<sup>c)</sup></b>	26.28	16.86	3.85 (2023-05-07)	98.23 (2023-05-12)	22.43	16
<b>Styczeń 2023 r.</b>	32.98	13.65	15.34 (2023-01-13)	75.71 (2023-01-22)	28.91	4
<b>Luty 2023 r.</b>	38.62	23.60	10.62 (2023-02-04)	90.98 (2023-02-09)	33.57	9
<b>Marzec 2023 r.</b>	34.31	22.83	10.78 (2023-03-26)	98.34 (2023-03-02)	25.50	6
<b>Kwiecień 2023 r.</b>	28.02	11.37	11.85 (2023-04-01)	55.69 (2023-04-21)	26.19	2
<b>Maj 2023 r.</b>	31.42	19.59	3.85 (2023-05-07)	98.23 (2023-05-12)	30.05	4
<b>Czerwiec 2023 r.</b>	34.08	23.67	4.32 (2023-06-24)	96.14 (2023-06-12)	27.50	6
<b>Lipiec 2023 r.</b>	15.17	6.98	6.19 (2023-07-14)	31.79 (2023-07-16)	12.38	0
<b>Sierpień 2023 r.</b>	15.37	6.10	5.99 (2023-08-04)	28.36 (2023-08-18)	14.43	0
<b>Wrzesień 2023 r.</b>	33.56	13.30	12.08 (2023-09-24)	59.70 (2023-09-07)	31.71	4
<b>Październik 2023 r.</b>	23.37	10.44	8.86 (2023-10-08)	52.32 (2023-10-19)	20.11	1
<b>Listopad 2023 r.</b>	17.22	9.66	5.12 (2023-11-24)	43.28 (2023-11-29)	15.27	0
<b>Grudzień 2023 r.</b>	32.70	23.77	7.62 (2023-12-21)	87.75 (2023-12-10)	25.23	8

[Źródło: opracowanie własne]

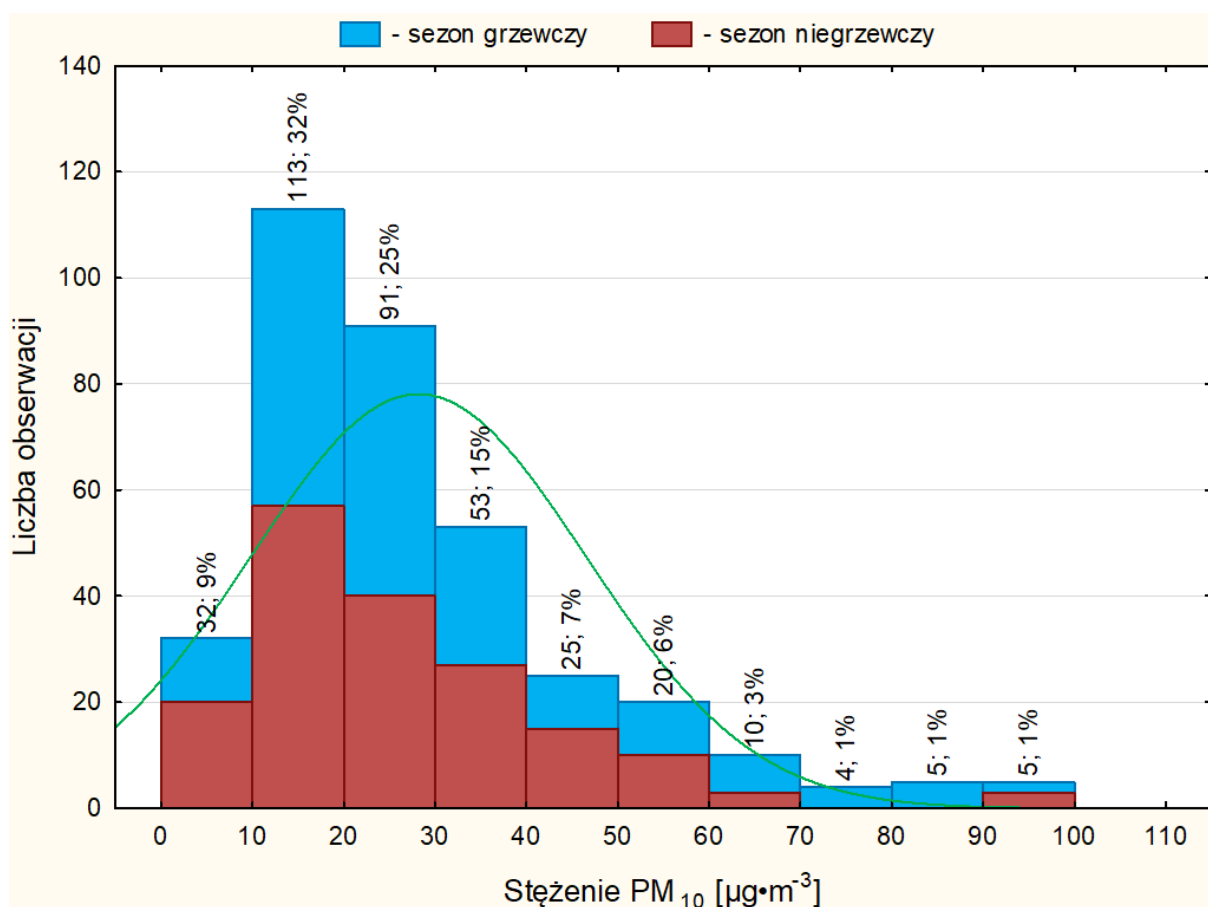
a) Wartość dopuszczalna dla średniego dobowego stężenia PM<sub>10</sub> wynosi 50  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  i nie może być przekraczana częściej niż 35 razy w roku kalendarzowym (na podstawie RMŚ z dn. 24 sierpnia 2012 r. w sprawie poziomów niektórych substancji w powietrzu (Dz. U. z 2021 r. poz. 845 t.j.));<sup>b)</sup> Sezon grzewczy obejmuje okres 01.01–02.04.2023 r. i 02.10–31.12.2023 r.;<sup>c)</sup> Sezon niegrzewczy obejmuje okres 03.04–01.10.2023 r.



**Rysunek 2.** Przebieg serii stężeń dobowych pyłu zawieszonego PM<sub>10</sub> – punkt pomiarowy w Skawinie, okres: 01.01–31.12.2023 r.

[Źródło: opracowanie własne]

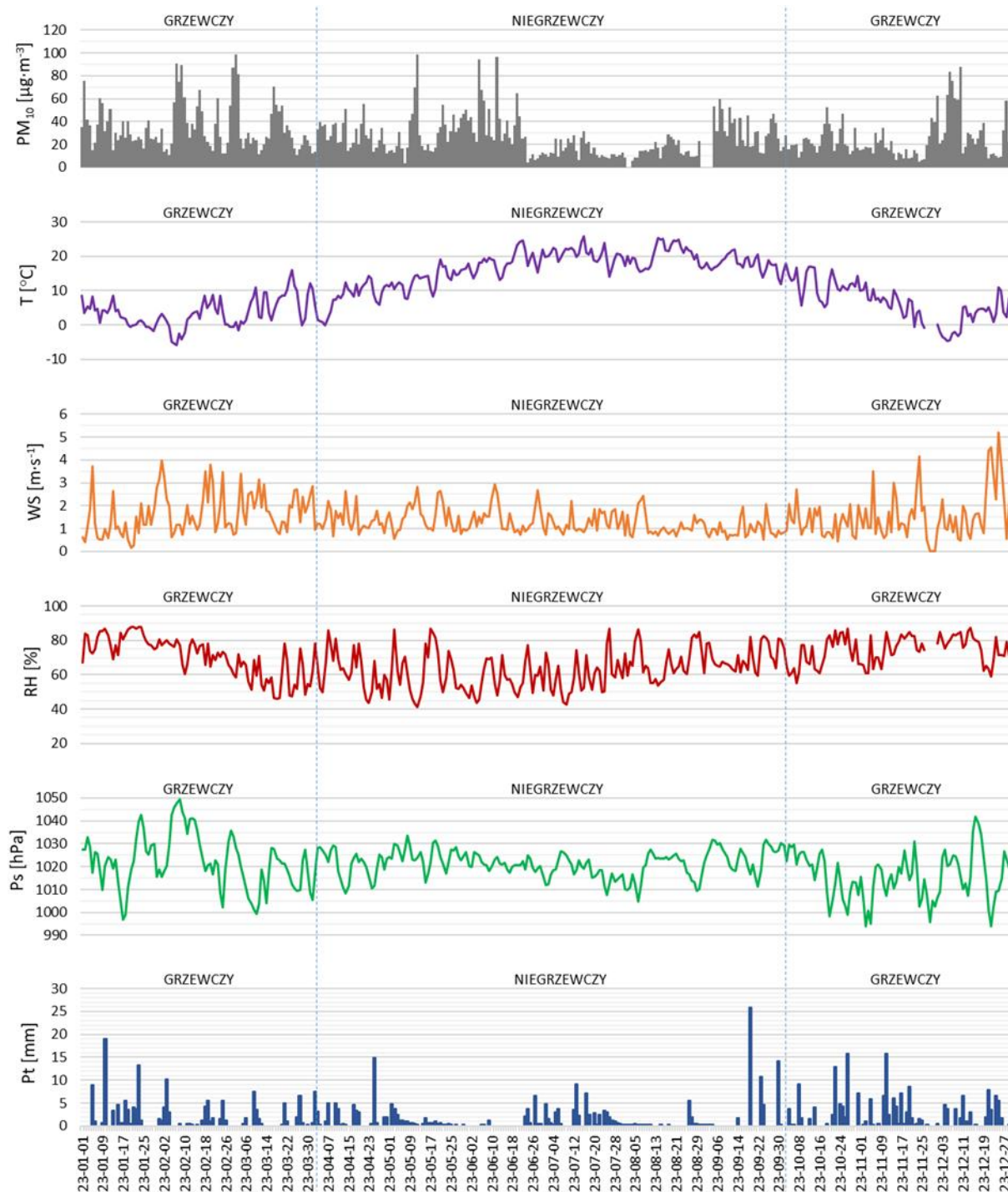
(linią czerwoną zaznaczono wartość dopuszczalną dla średniego dobowego stężenia pyłu zawieszonego PM<sub>10</sub> (na podstawie RMS z dn. 24 sierpnia 2012 r. w sprawie poziomów niektórych substancji w powietrzu (Dz. U. z 2021 r. poz. 845 t.j.))



**Rysunek 3.** Rozkład częstości średnich dobowych stężeń pyłu zawieszonego PM<sub>10</sub> – punkt pomiarowy w Skawinie, okres: 01.01–31.12.2023 r.

[Źródło: opracowanie własne]

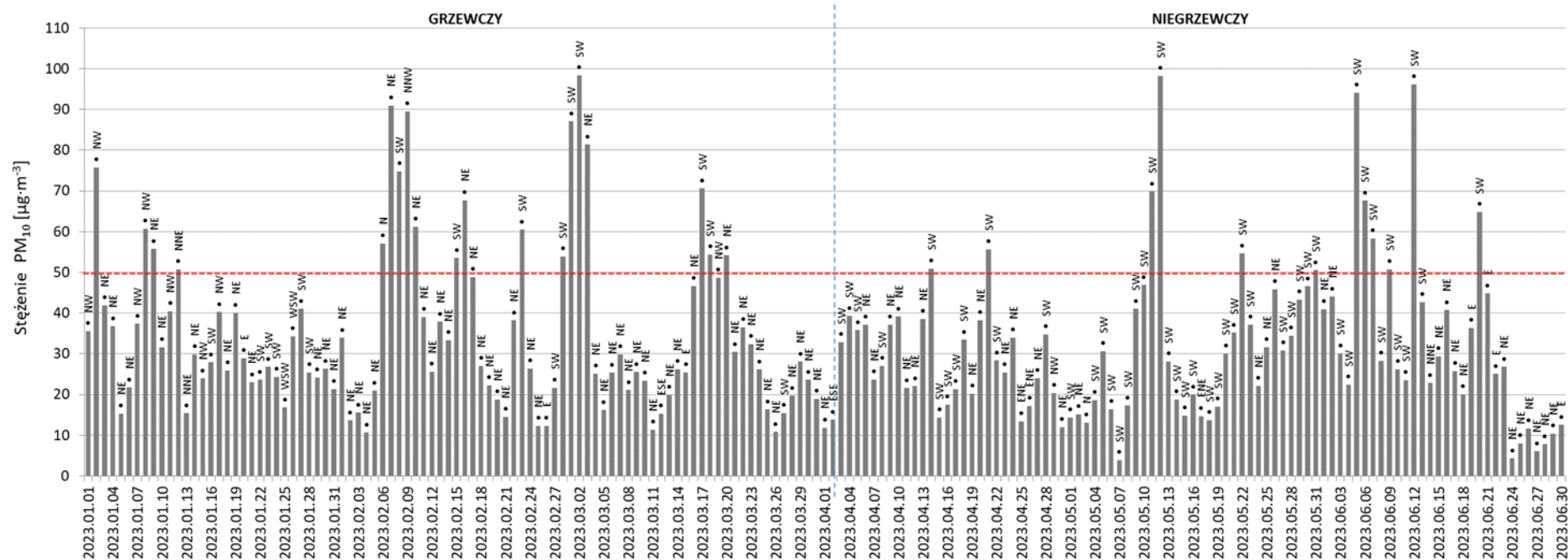




**Rysunek 4.** Zmienność średnich dobowych stężeń PM<sub>10</sub> na tle zmienności podstawowych parametrów meteorologicznych – punkt pomiarowy w Skawinie, okres: 01.01–31.12.2023 r.

[Źródło: opracowanie własne]

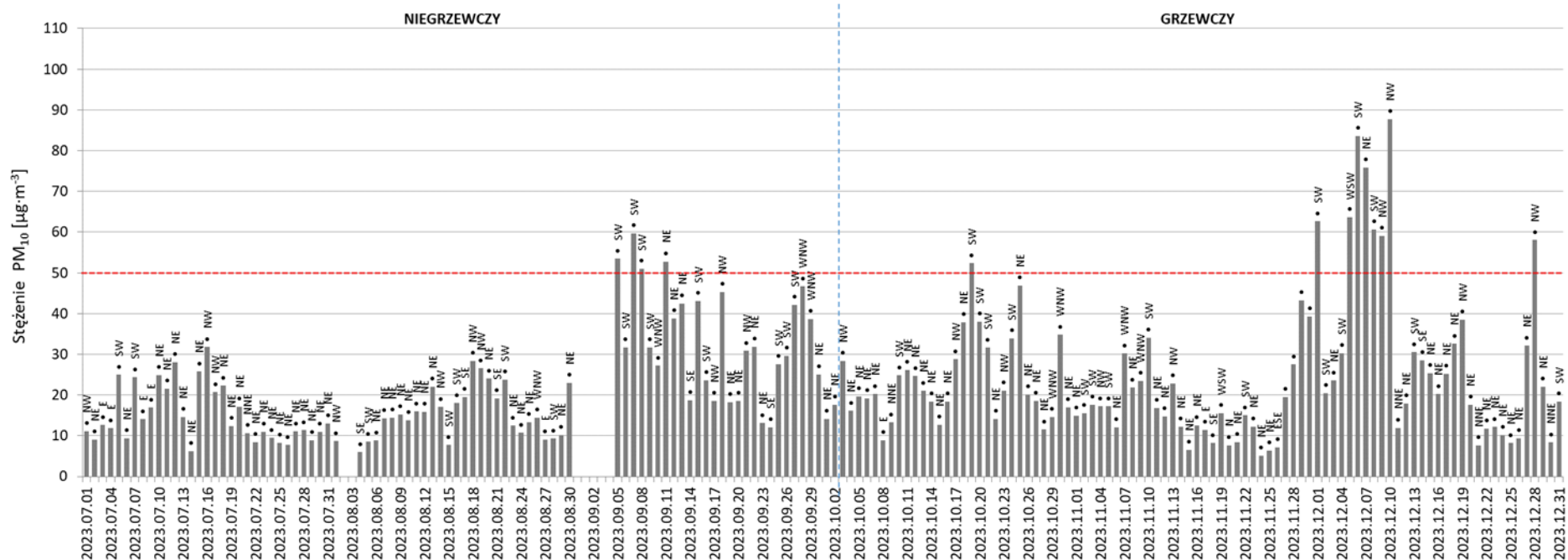
(Oznaczenia: T – temperatura powietrza; WS – prędkość wiatru; RH – wilgotność względna; Ps – ciśnienie atmosferyczne; Pt – opad atmosferyczny)



**Rysunek 5.** Przebieg serii stężeń dobowych pyłu PM<sub>10</sub> z zaznaczonymi kierunkami wiatru – punkt pomiarowy w Skawinie, okres: 01.01–30.06.2023 r.

[Źródło: opracowanie własne]

(linią czerwoną zaznaczono wartość dopuszczalną dla średniego dobowego stężenia pyłu zawieszonego PM<sub>10</sub> (na podstawie RMŚ z dn. 24 sierpnia 2012 r. w sprawie poziomów niektórych substancji w powietrzu (Dz. U. z 2021 r. poz. 845 t.j.))

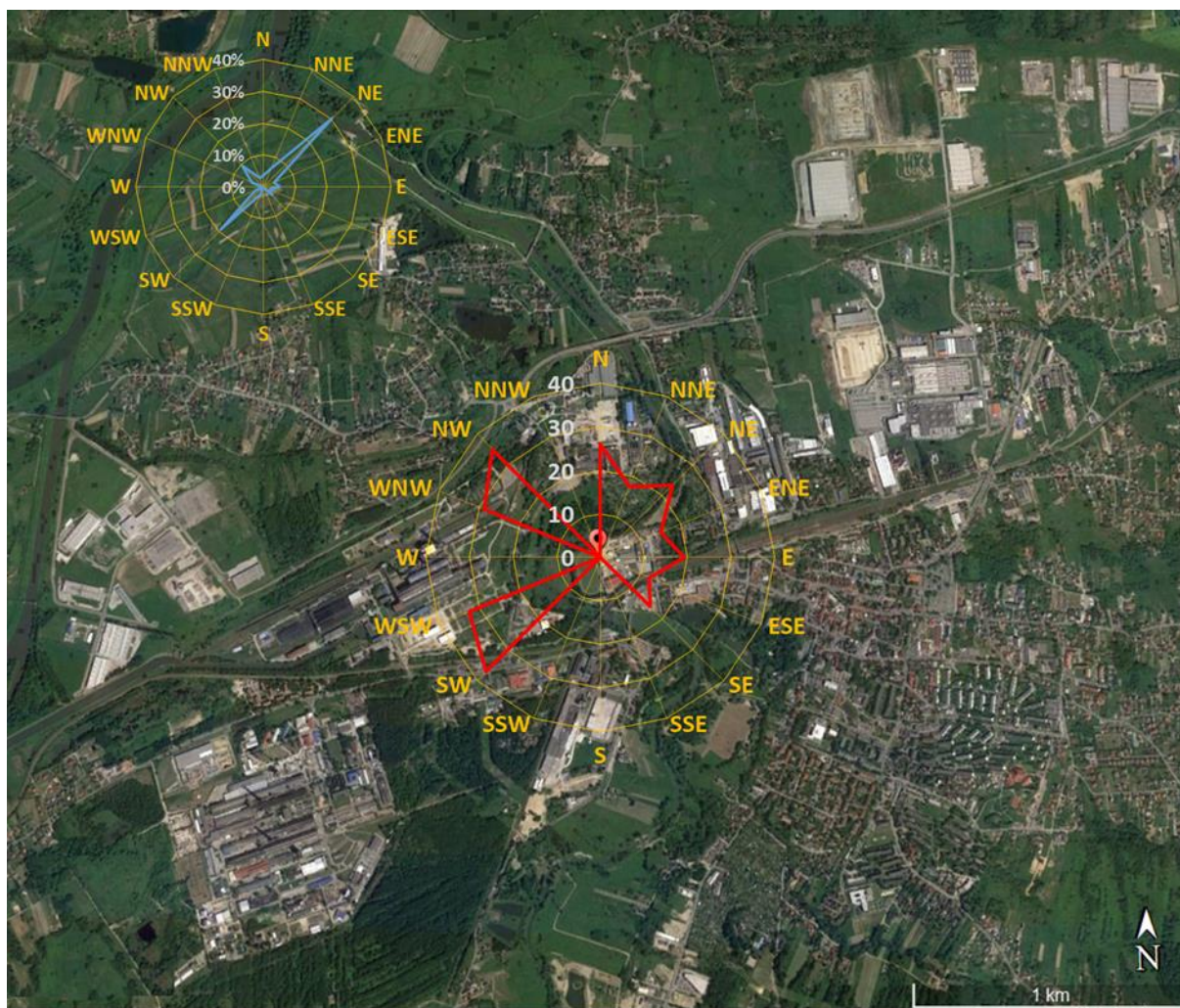


**Rysunek 6.** Przebieg serii stężeń dobowych pyłu PM<sub>10</sub> z zaznaczonymi kierunkami wiatru – punkt pomiarowy w Skawinie, okres: 01.07–31.12.2023 r.

[Źródło: opracowanie własne]

(linią czerwoną zaznaczono wartość dopuszczalną dla średniego dobowego stężenia pyłu zawieszzonego PM<sub>10</sub> (na podstawie RMŚ z dn. 24 sierpnia 2012 r. w sprawie poziomów niektórych substancji w powietrzu (Dz. U. z 2021 r. poz. 845 t.j.))





**Rysunek 7.** Róża stężeń pyłu PM<sub>10</sub> [ $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ] za okres 01.01–26.11.2023 r. wraz z różą kierunków wiatru (*lewy górny róg*) na podkładzie mapowym Google.com z zaznaczeniem lokalizacji stanowiska pomiarowego

[Źródło: opracowanie własne; Google Maps]

### 3.2. Stężenia wybranych pierwiastków w pyle PM<sub>10</sub>

W Tabeli 5 zestawiono średnie tygodniowe stężenia wybranych metali (Cd, Co, Cu, Ni, Zn, Al, Pb, V) i metaloidów (As) w próbkach pyłu PM<sub>10</sub>, pobieranych w Skawinie od 02.01 do 31.12.2023 r. Wyliczenia stężeń oznaczanych pierwiastków, ich sumy oraz statystyki opisowe dla poszczególnych sezonów zostały wykonane w arkuszu Excel i zestawione w tabeli z dokładnością do  $10^{-2}$  ng·m<sup>-3</sup>. Graficzną prezentację uzyskanych wyników pokazano na Rysunkach 8-11.

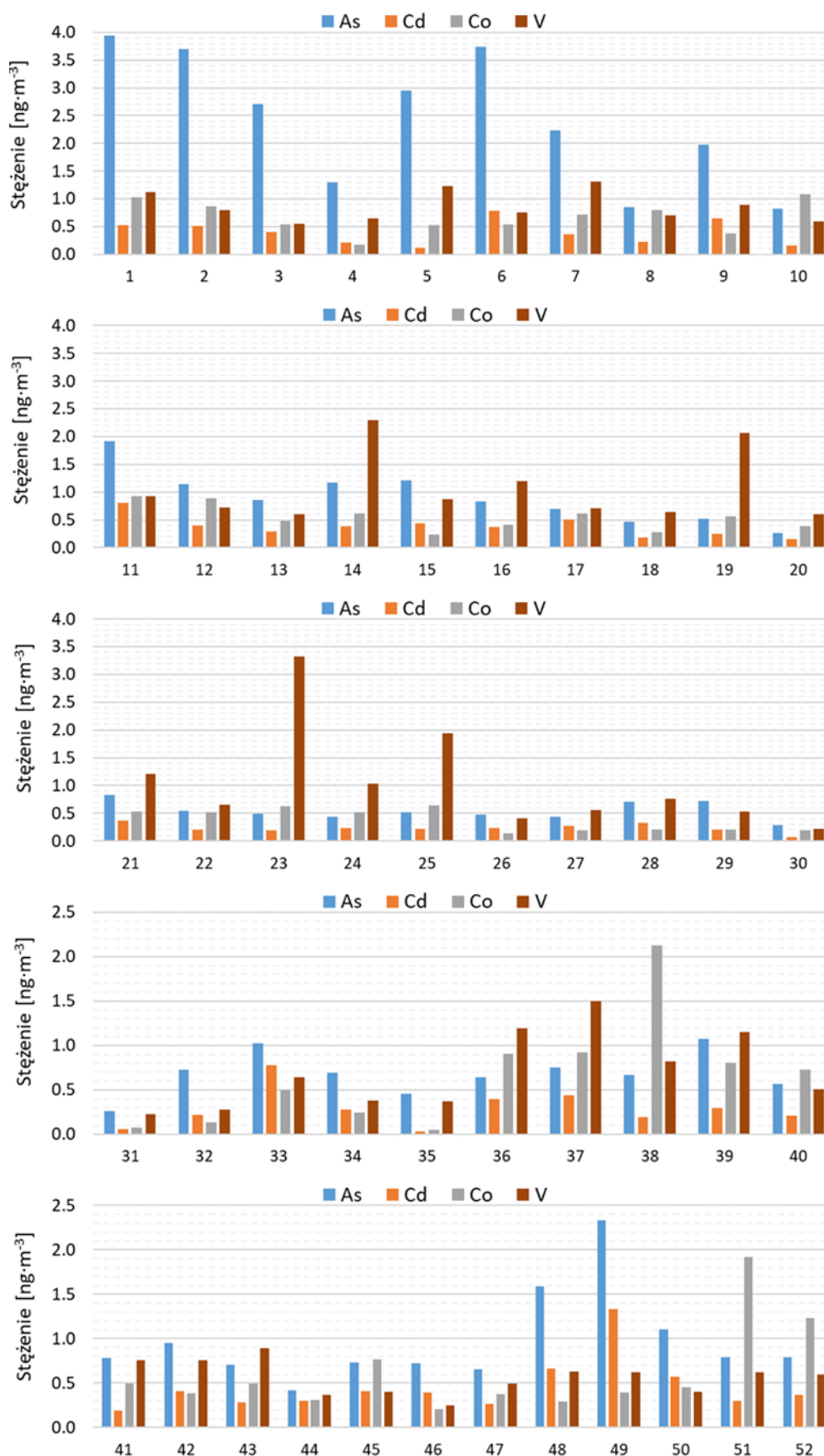
**Tabela 5.** Stężenia wybranych pierwiastków [ng·m<sup>-3</sup>] w tygodniowych próbkach pyłu PM<sub>10</sub> ze Skawiny (okres: 02.01–31.12.2023 r.)

Nr próbki łączonej	Stężenie pierwiastków [ng·m <sup>-3</sup> ] w poszczególnych okresach pomiarowych											Udział w PM <sub>10</sub> [%]
	As	Cd	Co	Cr	Cu	Ni	Zn	Al	Pb	V	Suma	
1	3.94	0.52	1.03	5.94	16.44	16.64	58.95	1570.25	18.11	1.12	1692.95	4.09
2	3.70	0.52	0.87	7.05	11.12	1.28	59.97	384.13	15.10	0.79	484.53	1.37
3	2.71	0.40	0.54	3.37	8.99	0.91	54.90	307.68	15.32	0.56	395.37	1.32
4	1.30	0.22	0.18	3.94	5.39	1.25	51.68	319.31	10.21	0.64	394.13	1.43
5	2.95	0.12	0.52	0.28	3.95	0.71	27.99	739.97	7.80	1.23	785.53	4.09
6	3.74	0.78	0.53	1.47	10.44	0.80	81.66	351.72	27.85	0.75	479.76	0.77
7	2.23	0.36	0.72	1.38	8.56	0.79	50.51	853.00	16.90	1.32	935.75	2.26
8	0.85	0.23	0.80	0.76	5.25	0.39	34.77	488.62	9.61	0.70	541.97	2.07
9	1.98	0.65	0.38	2.70	10.20	1.18	65.13	584.17	21.10	0.89	688.38	1.26
10	0.82	0.17	1.08	5.60	8.44	1.02	23.95	221.93	9.16	0.60	272.77	1.26
11	1.92	0.80	0.93	6.87	12.24	10.07	60.94	1174.60	22.55	0.93	1291.84	3.10
12	1.15	0.40	0.89	5.32	8.53	2.27	38.68	547.90	10.18	0.73	616.05	2.09
13	0.86	0.30	0.48	3.69	3.87	2.25	28.18	337.99	7.37	0.61	385.59	2.06
14	1.17	0.38	0.62	5.69	6.15	3.51	40.88	842.44	11.11	2.30	914.24	2.75
15	1.22	0.44	0.24	4.96	6.40	2.58	43.09	278.69	11.59	0.87	350.09	1.20
16	0.84	0.38	0.41	4.44	5.78	0.89	42.79	554.20	11.97	1.20	622.91	1.96
17	0.69	0.51	0.62	2.79	7.49	0.02	39.29	370.18	11.35	0.72	433.67	1.95
18	0.46	0.18	0.28	5.78	4.06	0.96	22.46	262.93	9.08	0.64	306.84	1.92
19	0.52	0.25	0.56	8.06	8.09	2.38	48.61	1066.85	7.49	2.06	1144.87	2.50
20	0.26	0.16	0.38	4.30	3.13	1.16	20.79	120.99	5.89	0.60	157.66	0.76
21	0.83	0.37	0.53	9.82	5.35	1.15	30.27	545.58	8.57	1.20	603.68	1.65
22	0.54	0.21	0.51	10.95	7.24	3.70	27.61	822.25	8.86	0.65	882.53	2.22
23	0.49	0.19	0.62	12.40	10.87	6.36	36.24	1160.02	9.49	3.32	1240.00	2.49
24	0.43	0.23	0.52	5.15	4.90	2.55	31.62	598.07	8.12	1.04	652.62	1.65
25	0.52	0.21	0.64	13.97	6.07	5.67	32.74	780.78	7.51	1.93	850.06	2.83
26	0.48	0.23	0.13	3.59	3.07	0.43	15.51	223.27	4.45	0.41	251.58	2.57
27	0.43	0.27	0.20	3.21	4.27	0.17	20.70	299.69	5.18	0.55	334.68	2.05
28	0.71	0.33	0.21	3.27	4.00	0.65	18.65	374.42	5.26	0.76	408.26	1.87
29	0.72	0.20	0.21	1.91	4.75	2.33	17.88	625.48	4.15	0.53	658.15	4.65
30	0.28	0.07	0.19	0.38	2.70	0.36	9.34	457.54	1.69	0.22	472.76	4.88
31	0.26	0.06	0.07	0.28	2.27	0.35	9.40	628.21	2.09	0.23	643.20	7.13
32	0.73	0.22	0.13	0.45	4.19	0.58	14.80	706.66	4.14	0.28	732.18	4.59
33	1.02	0.78	0.50	1.97	5.29	1.58	26.34	625.13	9.19	0.64	672.44	3.33
34	0.70	0.28	0.25	1.88	5.21	1.71	23.05	561.51	6.71	0.38	601.67	4.09
35	0.45	0.03	0.05	0.96	3.51	1.19	14.74	621.21	1.90	0.37	644.42	4.55
36	0.64	0.40	0.90	4.69	8.89	0.60	37.28	1039.20	5.59	1.19	1099.39	2.63
37	0.76	0.44	0.92	5.68	8.81	3.10	38.00	1248.98	6.69	1.50	1314.88	3.87
38	0.67	0.19	2.12	4.39	7.78	2.50	21.87	846.75	4.30	0.82	891.39	3.67
39	1.08	0.29	0.80	6.07	12.29	3.19	32.70	972.08	6.90	1.15	1036.56	3.24
40	0.56	0.21	0.73	2.10	7.37	1.57	21.32	541.83	3.86	0.51	580.06	3.13
41	0.78	0.19	0.49	1.92	7.10	1.70	21.19	618.53	4.40	0.75	657.07	3.26
42	0.95	0.41	0.38	1.49	10.49	0.71	33.34	797.72	8.07	0.75	854.31	2.71
43	0.71	0.28	0.50	3.22	6.80	0.51	29.45	776.14	7.28	0.90	825.78	3.47
44	0.42	0.30	0.31	1.91	6.79	0.04	25.72	646.13	5.61	0.37	687.60	3.54
45	0.73	0.41	0.77	4.04	7.33	0.46	33.25	620.62	8.34	0.40	676.35	3.09

Nr próbki łączonej	Stężenie pierwiastków [ng·m <sup>-3</sup> ] w poszczególnych okresach pomiarowych											Udział w PM <sub>10</sub> [%]
	As	Cd	Co	Cr	Cu	Ni	Zn	Al	Pb	V	Suma	
46	0.72	0.40	0.21	0.20	4.02	0.07	31.92	527.17	7.63	0.25	572.59	4.49
47	0.65	0.26	0.38	1.19	2.81	0.43	28.07	522.77	5.83	0.49	562.90	6.36
48	1.59	0.66	0.30	3.91	8.05	1.35	56.94	568.64	16.67	0.63	658.74	1.95
49	2.34	1.33	0.39	4.39	11.47	1.58	91.06	564.62	27.64	0.63	705.45	1.07
50	1.11	0.58	0.46	2.23	5.99	2.46	39.78	590.08	10.37	0.40	653.45	2.86
51	0.79	0.30	1.92	1.88	6.34	3.12	32.86	656.41	6.46	0.62	710.70	3.82
52	0.80	0.37	1.23	1.58	8.82	2.10	40.69	656.73	8.41	0.60	721.32	3.23
<b>SATYSTYKI OPISOWE</b>												
Cały okres (02.01–31.12.2023 r.)												
Średnia	1.10	0.35	0.57	3.95	6.91	2.03	35.38	626.96	9.44	0.84	687.53	2.83
Odchylenie	0.90	0.23	0.40	3.04	2.96	2.72	17.06	287.72	5.83	0.56	297.41	1.35
Minimum	0.26	0.03	0.05	0.20	2.27	0.02	9.34	120.99	1.69	0.22	157.66	0.76
Maksimum	3.94	1.33	2.12	13.97	16.44	16.64	91.06	1570.25	27.85	3.32	1692.95	7.13
Mediana	0.77	0.30	0.51	3.48	6.59	1.22	32.72	594.07	8.09	0.68	655.26	2.67
Sezon grzewczy (02.01–02.04.2023 r.; 02.10–31.12.2023 r.)												
Średnia	1.55	0.43	0.65	3.02	7.95	2.14	43.19	614.18	11.99	0.70	685.81	2.70
Odchylenie	1.08	0.26	0.38	1.95	3.05	3.51	18.55	278.98	6.85	0.25	288.78	1.29
Minimum	0.42	0.12	0.18	0.20	2.81	0.04	21.19	221.93	3.86	0.25	272.77	0.77
Maksimum	3.94	1.33	1.92	7.05	16.44	16.64	91.06	1570.25	27.85	1.32	1692.95	6.36
Mediana	1.03	0.38	0.53	2.46	7.71	1.22	36.72	576.41	9.39	0.64	657.90	2.79
Sezon niegrzewczy (03.04–01.10.2023 r.)												
Średnia	0.65	0.28	0.49	4.89	5.87	1.91	27.56	639.74	6.90	0.98	689.26	2.96
Odchylenie	0.26	0.16	0.42	3.63	2.50	1.64	11.08	301.17	2.98	0.73	311.52	1.41
Minimum	0.26	0.03	0.05	0.28	2.27	0.02	9.34	120.99	1.69	0.22	157.66	0.76
Maksimum	1.22	0.78	2.12	13.97	12.29	6.36	48.61	1248.98	11.97	3.32	1314.88	7.13
Mediana	0.66	0.24	0.45	4.42	5.32	1.39	26.97	623.17	6.81	0.74	648.52	2.60

Czcionką pogrubioną zaznaczono pierwiastki dla których ustanowiono wartości docelowe (As (6 ng·m<sup>-3</sup>), Cd (5 ng·m<sup>-3</sup>), Ni (20 ng·m<sup>-3</sup>)) lub dopuszczalne (Pb (500 ng·m<sup>-3</sup>)) (na podstawie RMŚ z dn. 24 sierpnia 2012 r. w sprawie poziomów niektórych substancji w powietrzu (Dz. U. z 2021 r. poz. 845 t.j.))

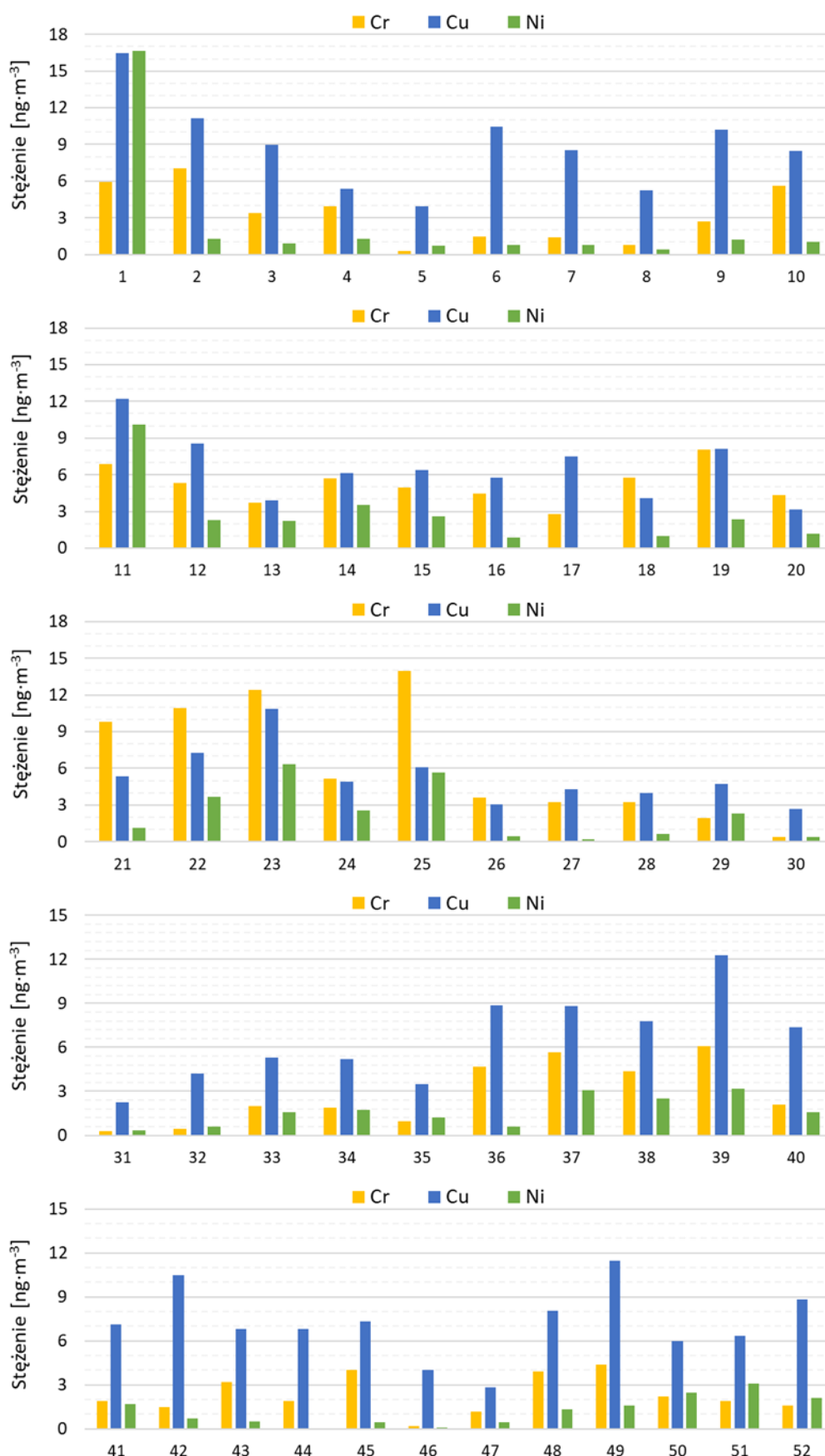
Kursywą oznaczono wyniki poniżej granicy wykrywalności – w przypadku gdy zawartość danego pierwiastka była niższa niż granica wykrywalności, otrzymany wynik zastępowano ½ wartości tej granicy.



**Rysunek 8.** Stężenie arsenu (As), kadmu (Cd), kobaltu (Co) i wanadu (V) [ng·m<sup>-3</sup>] w próbkach tygodniowych pyłu PM<sub>10</sub> ze Skawiny (okres: 02.01–31.12.2023 r.)

[Źródło: opracowanie własne]

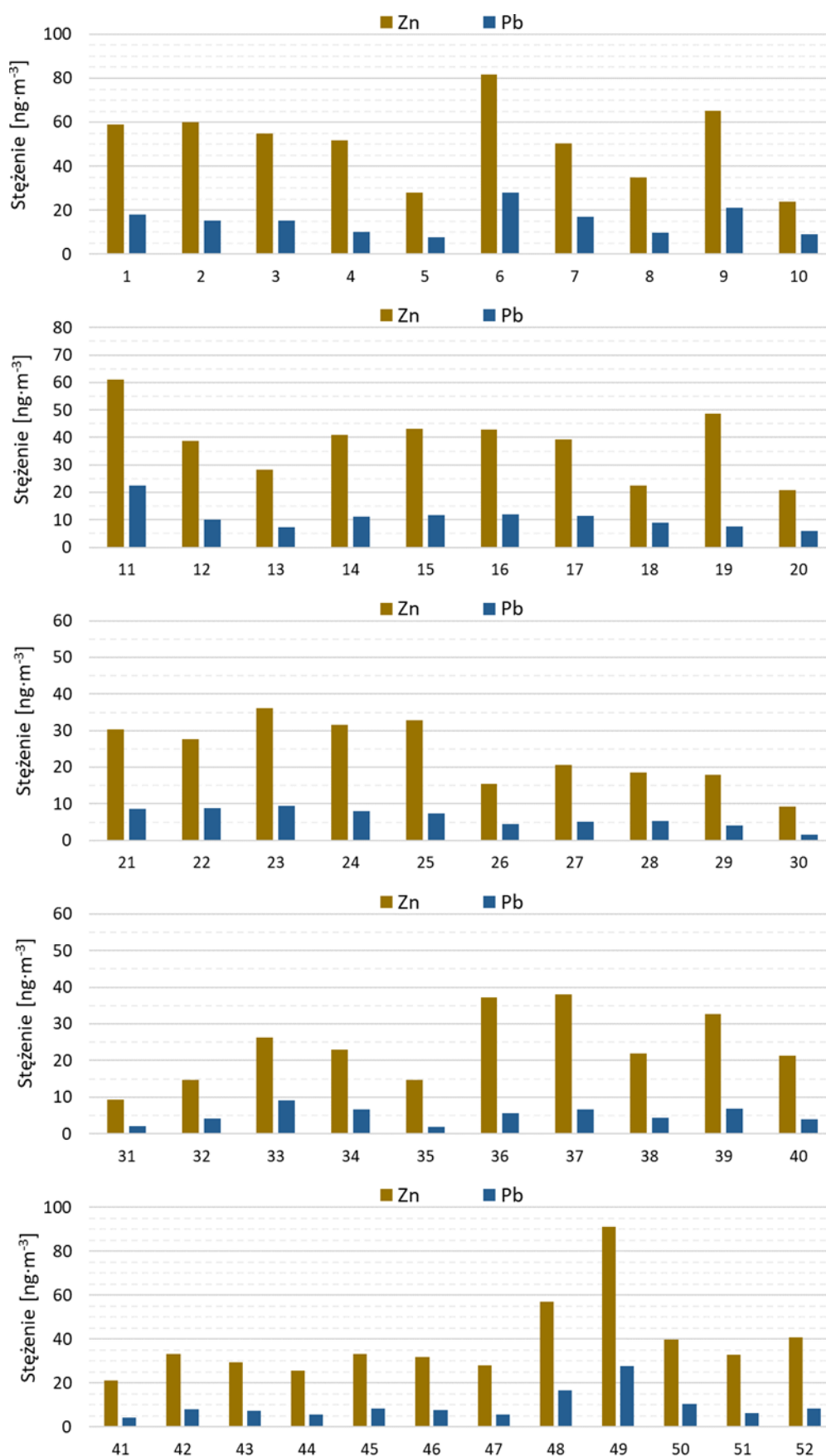




**Rysunek 9.** Stężenie chromu (Cr), miedzi (Cu) i niklu (Ni) [ng·m<sup>-3</sup>] w próbkach tygodniowych pyłu PM<sub>10</sub> ze Skawiny (okres: 02.01–31.12.2023 r.)

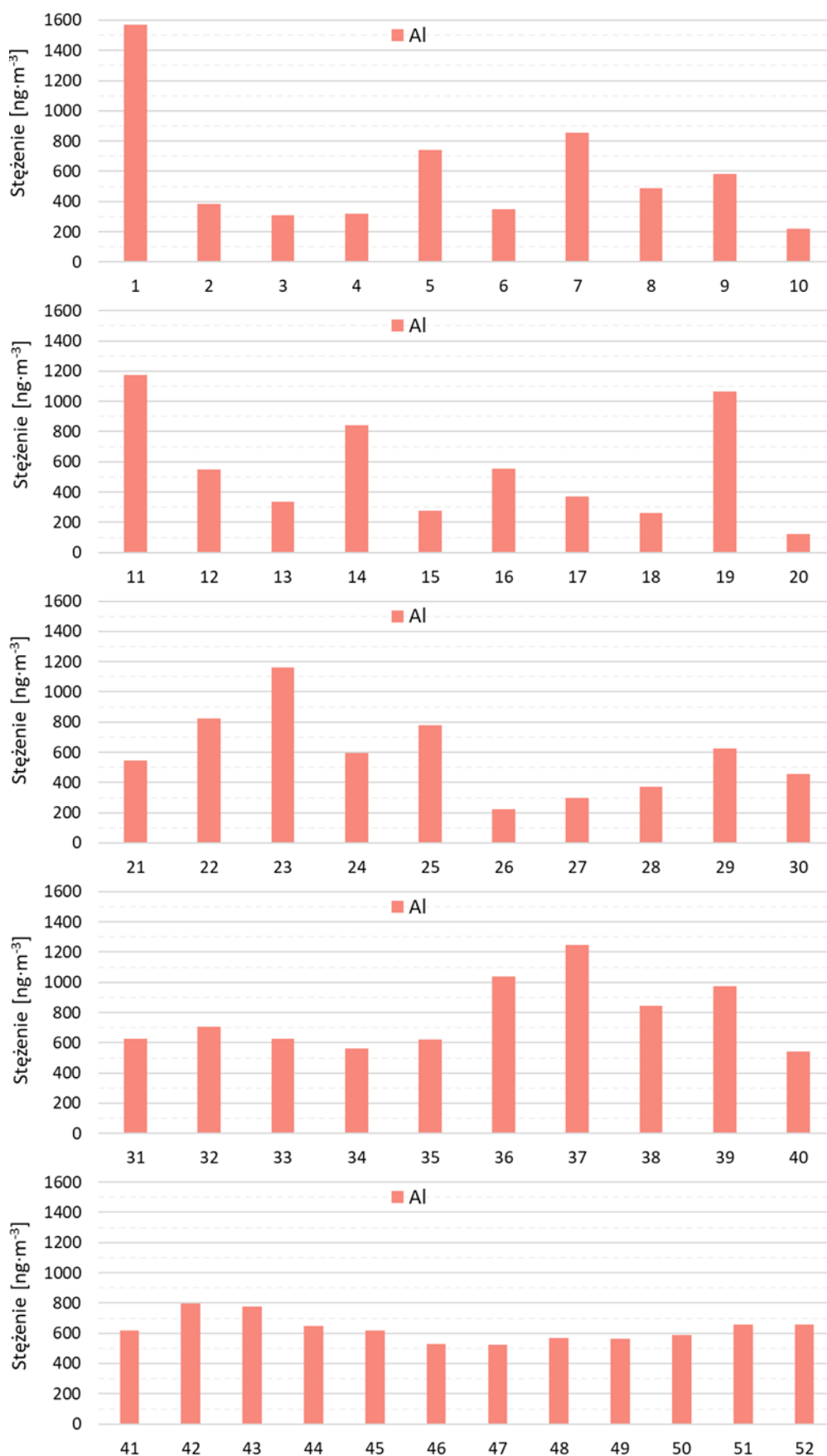
[Źródło: opracowanie własne]





**Rysunek 10.** Stężenie cynku (Zn) i ołowiu (Pb) [ng·m<sup>-3</sup>] w próbkach tygodniowych pyłu PM<sub>10</sub> ze Skawiny (okres: 02.01–31.12.2023 r.)

[Źródło: opracowanie własne]



**Rysunek 11.** Stężenie glinu (Al) [ng·m<sup>-3</sup>] w próbkach tygodniowych pyłu PM<sub>10</sub> ze Skawiny (okres: 02.01–31.12.2023 r.)

[Źródło: opracowanie własne]

### 3.3. Stężenie wybranych WWA w pyłe PM<sub>10</sub>

W Tabeli 6 zestawiono średnie tygodniowe stężenia WWA w próbkach PM<sub>10</sub> za okres 02.01–31.12.2023 r. Stężenia WWA oraz statystyki opisowe wyliczono w Excelu i zestawiono z dokładnością do 10<sup>-2</sup> ng·m<sup>-3</sup>. Graficzną prezentację wyników pokazano na Rysunkach 12-15.

**Tabela 6.** Stężenia wybranych WWA [ng·m<sup>-3</sup>] w tygodniowych próbkach pyłu PM<sub>10</sub> ze Skawiny (okres: 02.01–31.12.2023 r.)

Nr próbki łączonej	Stężenie WWA [ng·m <sup>-3</sup> ] w poszczególnych okresach pomiarowych																	Udział w PM <sub>10</sub> [%]
	Naph	Acy	Ace	Fl	Phen	An	Fluo	Pyr	B(a)A	Chry	B(b)F	B(k)F	<b>B(a)P</b>	I(cd)P	D(ah)A	B(ghi)P	Suma WWA	
1	1.22	0.21	0.56	0.40	3.08	1.14	17.44	6.61	32.51	14.84	8.30	7.08	19.03	10.26	0.93	5.32	128.93	0.31
2	1.75	0.27	0.72	0.43	4.02	2.06	12.46	5.03	19.92	9.90	6.37	4.53	11.11	7.48	0.78	4.01	90.84	0.26
3	0.71	0.23	0.37	0.38	2.85	1.33	12.45	4.78	18.03	8.86	5.34	3.83	9.56	6.54	0.72	3.24	79.22	0.26
4	1.00	0.22	0.45	0.39	2.85	1.09	11.32	3.67	12.73	7.07	3.99	3.16	6.87	5.52	0.64	2.25	63.23	0.23
5	1.84	0.20	0.59	0.47	3.34	1.02	12.40	2.79	10.54	6.01	2.66	2.96	6.04	4.56	0.58	1.41	57.43	0.30
6	1.17	0.67	0.66	0.72	9.72	4.14	63.99	18.74	57.77	25.78	12.44	9.68	25.48	16.01	1.29	9.15	257.40	0.41
7	0.89	0.25	0.39	0.38	2.84	1.34	18.61	5.60	27.13	12.91	6.34	5.98	14.86	10.11	0.76	3.52	111.92	0.27
8	1.47	0.17	0.48	0.39	2.54	0.94	9.48	2.80	12.35	5.88	2.92	2.93	7.39	5.00	0.58	1.66	56.99	0.22
9	0.67	0.30	0.36	0.41	4.07	1.84	27.35	8.79	34.06	15.96	7.79	6.79	16.98	10.95	0.83	4.03	141.20	0.26
10	1.15	0.16	0.45	0.36	2.07	0.76	6.61	1.97	7.96	4.29	2.31	2.13	5.11	3.69	0.56	1.31	40.89	0.19
11	0.20	0.10	0.06	0.15	1.84	1.36	6.51	6.32	8.74	5.80	7.97	2.94	5.68	4.11	0.87	4.70	57.34	0.14
12	0.19	0.09	0.06	0.14	1.08	0.46	2.33	2.23	3.08	2.13	4.18	1.68	2.76	2.42	0.52	2.32	25.67	0.09
13	0.15	0.09	0.06	0.13	1.06	0.62	2.53	2.38	2.46	1.69	2.76	1.22	1.78	1.55	0.40	1.48	20.36	0.11
14	0.18	0.15	0.06	0.18	1.80	0.91	3.64	3.18	3.35	2.42	3.82	1.57	2.39	2.06	0.49	2.06	28.26	0.08
15	0.23	0.11	0.06	0.14	1.38	0.69	2.56	2.33	2.75	2.01	4.38	1.67	2.37	2.32	0.49	2.15	25.66	0.09
16	0.13	0.09	0.06	0.12	1.07	0.53	1.58	1.42	1.73	1.38	2.96	1.16	1.62	1.64	0.39	1.63	17.53	0.06
17	0.20	0.09	0.06	0.12	0.89	0.49	1.74	1.59	1.89	1.36	2.55	1.05	1.55	1.41	0.37	1.31	16.68	0.08
18	0.18	0.04	0.06	0.12	0.83	0.39	1.31	1.12	1.18	0.93	2.34	0.95	1.20	1.33	0.37	1.22	13.58	0.08
19	0.22	0.04	0.06	0.10	0.92	0.50	1.14	1.02	0.99	0.95	1.52	0.73	1.35	1.03	0.33	0.81	11.71	0.03
20	0.17	0.04	0.06	0.11	0.50	0.20	0.53	0.43	0.43	0.49	0.97	0.56	0.36	0.59	0.29	0.51	6.22	0.03
21	0.12	0.04	0.06	0.10	0.49	0.23	0.59	0.47	0.44	0.51	0.94	0.53	0.39	0.60	0.27	0.58	6.37	0.02
22	0.15	0.04	0.06	0.10	0.55	0.26	0.68	0.51	0.44	0.50	0.94	0.55	0.40	0.60	0.29	0.48	6.56	0.02
23	0.16	0.04	0.06	0.10	0.44	0.22	0.44	0.36	0.38	0.51	0.95	0.53	0.23	0.58	0.27	0.50	5.79	0.01

Nr próbki łączonej	Stężenie WWA [ng·m <sup>-3</sup> ] w poszczególnych okresach pomiarowych																Udział w PM <sub>10</sub> [%]	
	Naph	Acy	Ace	Fl	Phen	An	Fluo	Pyr	B(a)A	Chry	B(b)F	B(k)F	<b>B(a)P</b>	I(cd)P	D(ah)A	B(ghi)P		Suma WWA
24	0.12	0.04	0.06	0.10	0.42	0.23	0.43	0.35	0.34	0.43	0.79	0.47	0.20	0.50	0.28	0.42	5.18	0.01
25	0.10	0.04	0.06	0.10	0.41	0.25	0.38	0.31	0.28	0.37	0.64	0.41	0.20	0.37	0.27	0.34	4.55	0.02
26	0.13	0.04	0.06	0.10	0.43	0.19	0.33	0.29	0.21	0.29	0.45	0.42	0.22	0.32	0.05	0.32	3.83	0.04
27	0.08	0.04	0.06	0.11	0.67	0.22	0.34	0.27	0.23	0.30	0.51	0.42	0.17	0.35	0.05	0.43	4.26	0.03
28	0.10	0.04	0.06	0.10	0.45	0.14	0.29	0.26	0.20	0.26	0.45	0.37	0.04	0.29	0.05	0.37	3.46	0.02
29	0.14	0.04	0.06	0.10	0.42	0.15	0.35	0.33	0.26	0.31	0.47	0.40	0.04	0.34	0.05	0.42	3.90	0.03
30	0.12	0.04	0.06	0.10	0.54	0.20	0.28	0.23	0.21	0.26	0.37	0.35	0.04	0.27	0.05	0.35	3.46	0.04
31	0.27	0.06	0.08	0.13	0.50	0.20	0.34	0.28	0.25	0.32	0.44	0.45	0.05	0.30	0.07	0.54	4.28	0.05
32	0.16	0.04	0.06	0.11	0.70	0.20	0.43	0.33	0.30	0.37	0.75	0.45	0.23	0.43	0.05	0.55	5.15	0.03
33	0.50	0.21	0.19	0.41	0.57	0.53	1.01	0.52	0.76	0.71	0.85	0.66	0.65	1.14	0.55	0.69	9.96	0.05
34	0.48	0.20	0.19	0.41	0.55	0.50	0.85	0.47	0.66	0.60	0.80	0.59	0.47	0.97	0.51	0.66	8.91	0.06
35	1.10	0.51	0.46	0.97	1.23	0.99	1.63	0.92	1.17	0.98	1.46	1.00	0.52	1.48	1.15	1.31	16.89	0.12
36	0.53	0.25	0.23	0.51	0.71	0.73	0.89	0.56	0.82	0.69	1.12	0.70	0.66	1.24	0.64	0.91	11.18	0.03
37	0.44	0.20	0.18	0.41	0.57	0.57	0.67	0.45	0.66	0.56	0.92	0.57	0.32	0.88	0.51	0.69	8.60	0.03
38	0.45	0.20	0.20	0.41	0.62	0.58	0.83	0.47	0.73	0.61	0.90	0.58	0.48	0.93	0.51	0.68	9.17	0.04
39	0.44	0.20	0.19	0.41	0.61	0.58	1.10	0.54	1.05	0.91	1.34	0.88	1.03	1.46	0.53	0.84	12.12	0.04
40	0.49	0.20	0.19	0.42	0.70	0.51	1.61	0.53	1.21	1.07	1.02	0.93	1.58	1.65	0.52	0.72	13.36	0.07
41	0.47	0.21	0.20	0.43	0.71	0.52	1.33	0.69	1.30	1.06	1.38	0.92	1.11	1.44	0.53	0.84	13.14	0.07
42	0.46	0.21	0.21	0.44	0.91	0.64	2.45	1.48	4.85	3.06	4.37	2.26	3.80	3.18	0.70	2.12	31.13	0.10
43	0.47	0.21	0.19	0.43	0.79	0.54	1.97	1.05	2.99	1.97	2.83	1.62	2.52	2.49	0.60	1.38	22.06	0.09
44	0.49	0.22	0.20	0.45	0.77	0.56	2.02	1.07	3.70	2.32	2.92	1.67	2.82	2.43	0.65	1.40	23.69	0.12
45	0.45	0.24	0.19	0.45	1.03	0.77	3.81	2.01	6.79	3.99	4.82	2.41	4.19	3.33	0.69	2.13	37.30	0.17
46	0.67	0.35	0.34	0.45	0.94	0.71	1.80	1.90	2.61	1.67	3.85	1.45	1.48	2.78	0.54	2.33	23.86	0.19
47	0.64	0.37	0.31	0.47	1.20	0.76	1.73	1.63	1.65	1.19	2.02	0.92	1.27	1.58	0.51	1.58	17.84	0.20
48	0.67	0.53	0.35	0.60	2.97	2.19	7.14	7.25	7.95	4.69	2.92	1.18	0.40	1.70	0.85	5.66	47.06	0.14
49	0.65	0.89	0.49	0.76	5.56	3.80	13.65	13.25	14.37	8.80	2.92	1.16	0.19	1.45	1.35	10.46	79.76	0.12
50	0.59	0.43	0.33	0.48	1.49	1.26	3.42	3.47	4.44	2.74	2.45	1.03	0.60	1.48	0.75	3.44	28.40	0.12
51	0.60	0.31	0.29	0.47	1.28	1.06	2.78	2.82	3.45	2.07	3.31	1.30	1.24	2.05	0.66	2.41	26.10	0.14
52	0.73	0.35	0.31	0.47	1.51	1.11	3.49	3.53	4.59	2.81	5.08	1.90	3.09	2.28	0.77	2.43	34.44	0.15

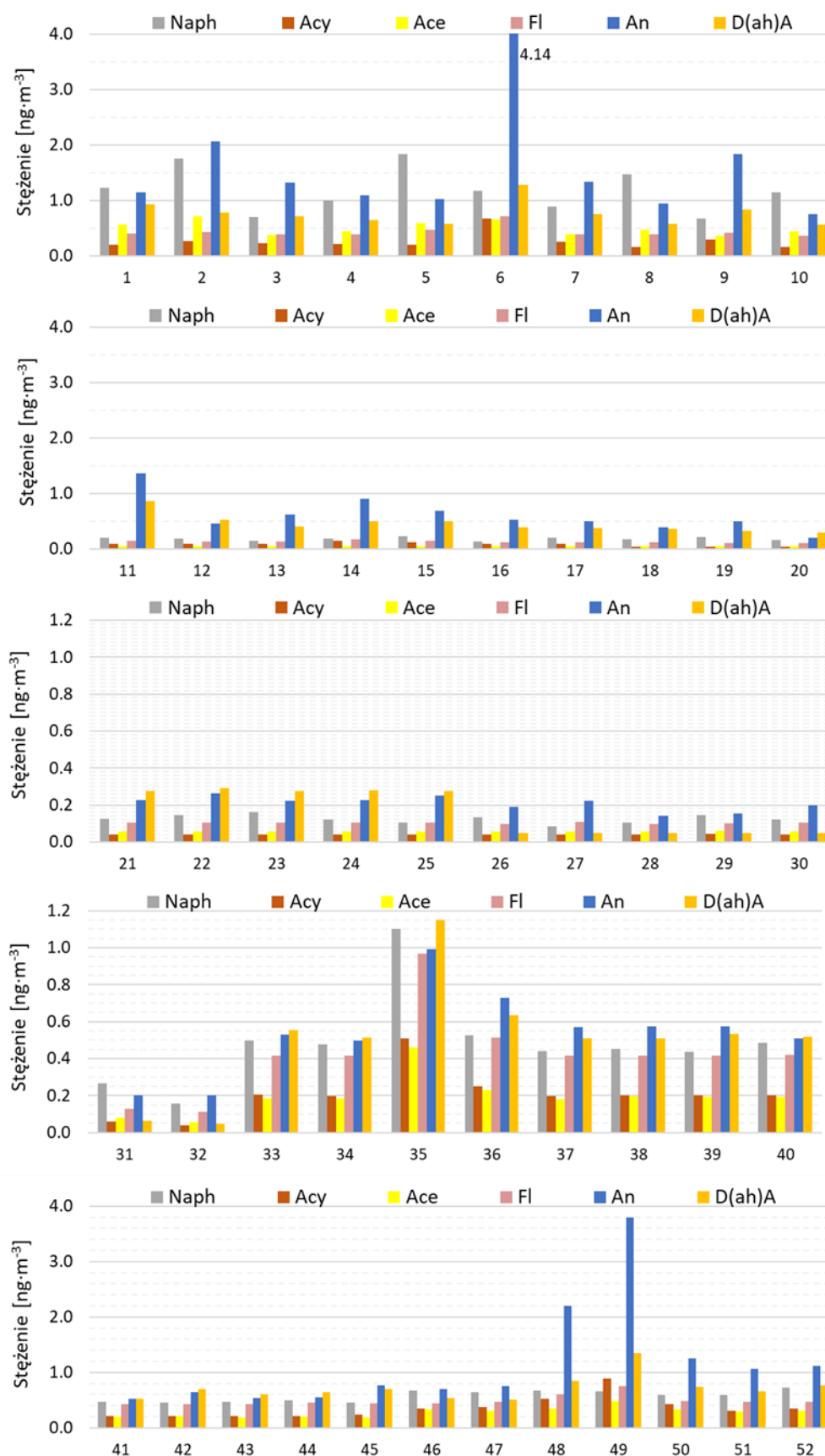
Nr próbki łączonej	Stężenie WWA [ng·m <sup>-3</sup> ] w poszczególnych okresach pomiarowych																	Udział w PM <sub>10</sub> [%]
	Naph	Acy	Ace	Fl	Phen	An	Fluo	Pyr	B(a)A	Chry	B(b)F	B(k)F	<b>B(a)P</b>	I(cd)P	D(ah)A	B(ghi)P	Suma WWA	
Cały okres (02.01–31.12.2023 r.)																		
Średnia	0.51	0.20	0.22	0.32	1.53	0.83	5.29	2.53	6.33	3.42	2.83	1.76	<b>3.35</b>	2.68	0.53	1.96	34.28	0.11
Odchylenie	0.43	0.17	0.18	0.20	1.63	0.79	10.06	3.45	10.82	4.93	2.49	1.93	5.33	3.19	0.30	2.07	45.33	0.09
Minimum	0.08	0.04	0.06	0.10	0.41	0.14	0.28	0.23	0.20	0.26	0.37	0.35	0.04	0.27	0.05	0.32	3.46	0.01
Maksimum	1.84	0.89	0.72	0.97	9.72	4.14	63.99	18.74	57.77	25.78	12.44	9.68	25.48	16.01	1.35	10.46	257.40	0.41
Mediana	0.46	0.20	0.19	0.39	0.92	0.58	1.74	1.27	1.81	1.37	2.40	1.04	1.26	1.52	0.52	1.35	17.68	0.09
Sezon grzewczy (02.01–02.04.2022 r. i 02.10–12.11.2023 r.)																		
Średnia	0.76	0.29	0.34	0.43	2.36	1.25	9.64	4.32	11.82	6.10	4.36	2.83	6.04	4.46	0.72	3.13	58.83	0.18
Odchylenie	0.44	0.18	0.18	0.14	1.97	0.93	12.91	4.13	13.25	5.85	2.58	2.26	6.51	3.71	0.22	2.38	53.80	0.09
Minimum	0.15	0.09	0.06	0.13	0.70	0.46	1.33	0.53	1.21	1.06	1.02	0.92	0.19	1.44	0.40	0.72	13.14	0.07
Maksimum	1.84	0.89	0.72	0.76	9.72	4.14	63.99	18.74	57.77	25.78	12.44	9.68	25.48	16.01	1.35	10.46	257.40	0.41
Mediana	0.66	0.22	0.33	0.43	1.67	1.04	5.16	2.81	7.37	4.14	3.58	2.01	3.44	2.98	0.68	2.32	39.10	0.16
Sezon niegrzewczy (03.04–01.10.2023 r.)																		
Średnia	0.27	0.11	0.11	0.22	0.70	0.41	0.94	0.73	0.84	0.73	1.29	0.69	0.66	0.90	0.34	0.80	9.74	0.04
Odchylenie	0.22	0.11	0.09	0.21	0.34	0.24	0.79	0.71	0.80	0.54	1.06	0.35	0.69	0.58	0.25	0.51	6.67	0.03
Minimum	0.08	0.04	0.06	0.10	0.41	0.14	0.28	0.23	0.20	0.26	0.37	0.35	0.04	0.27	0.05	0.32	3.46	0.01
Maksimum	1.10	0.51	0.46	0.97	1.80	0.99	3.64	3.18	3.35	2.42	4.38	1.67	2.39	2.32	1.15	2.15	28.26	0.12
Mediana	0.17	0.04	0.06	0.12	0.57	0.33	0.68	0.47	0.55	0.53	0.93	0.57	0.40	0.74	0.31	0.62	7.58	0.03

[Źródło: opracowanie własne]

Oznaczenia: Naph – naftalen; Acy – acenaftylen; Ace – acenaften; Fl – fluoren; Phen – fenantren; An – antracen; Fluo – fluoranten; Pyr – piren; B(a)A – benzo(a)antracen; Chry – chryzen; B(b)F – benzo(b)fluoranten; B(k)F – benzo(k)fluoranten; B(a)P – benzo(a)piren; I(cd)P – indeno(123-cd)piren; D(ah)A – dibenzo(ah)antracen; B(ghi)P – benzo(ghi)perylene

Kolorem czerwonym zaznaczono przekroczenie wartości docelowej dla średniego rocznego stężenia B(a)P (1 ng·m<sup>-3</sup>) (na podstawie RMS z dn. 24 sierpnia 2012 r. w sprawie poziomów niektórych substancji w powietrzu (Dz. U. z 2021 r. poz. 845 t.j.))

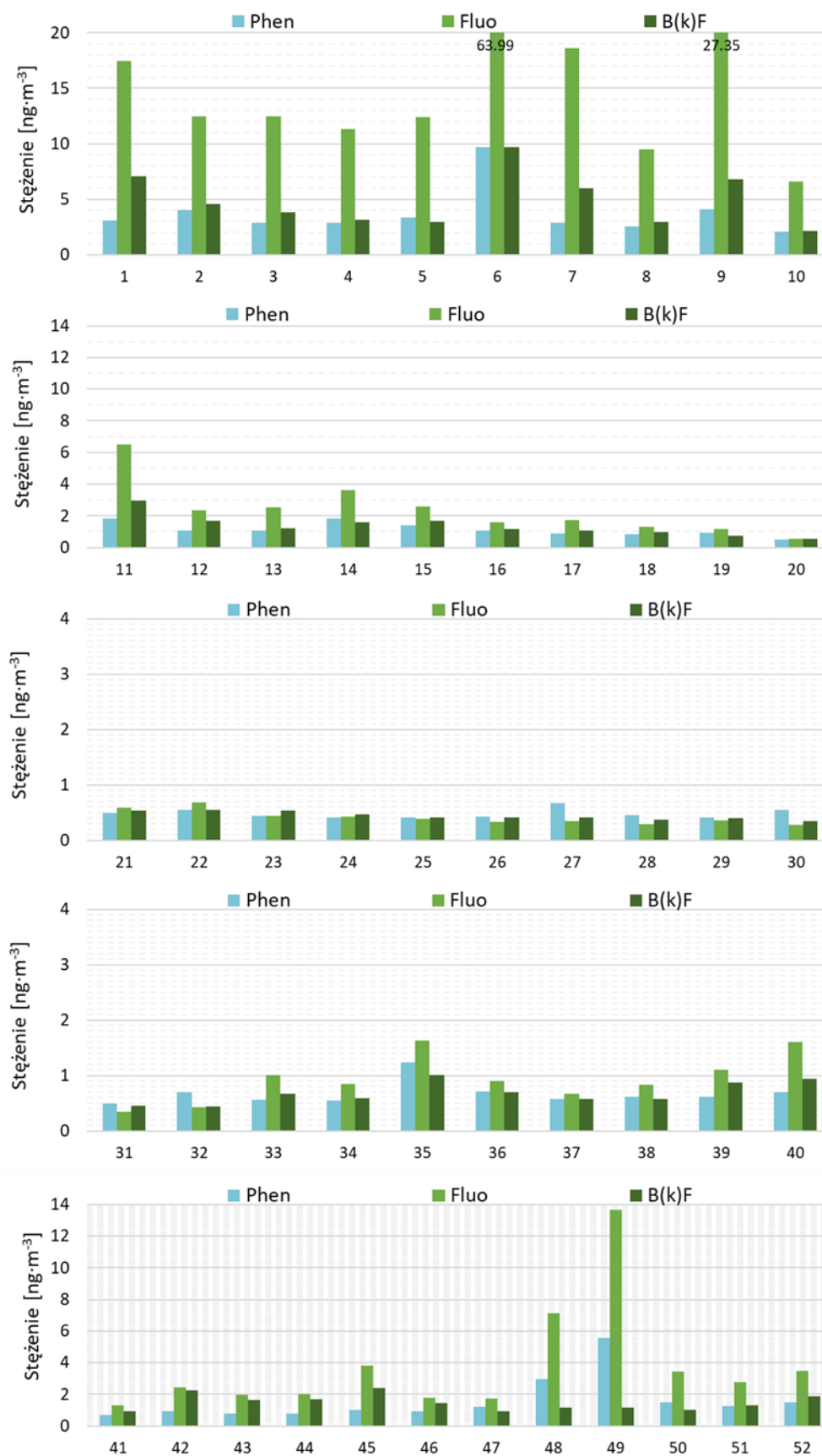
Kursywą oznaczono wyniki poniżej granicy wykrywalności – w przypadku gdy zawartość danego WWA była niższa niż granica wykrywalności, otrzymany wynik zastępowano ½ wartości tej granicy.



**Rysunek 12.** Stężenie wybranych WWA [ $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$ ] (Naph, Acy, Ace, Fl, An, D(ah)A) w próbkach tygodniowych pyłu PM<sub>10</sub> ze Skawiny (okres: 02.01–31.12.2023 r.)

[Źródło: opracowanie własne]

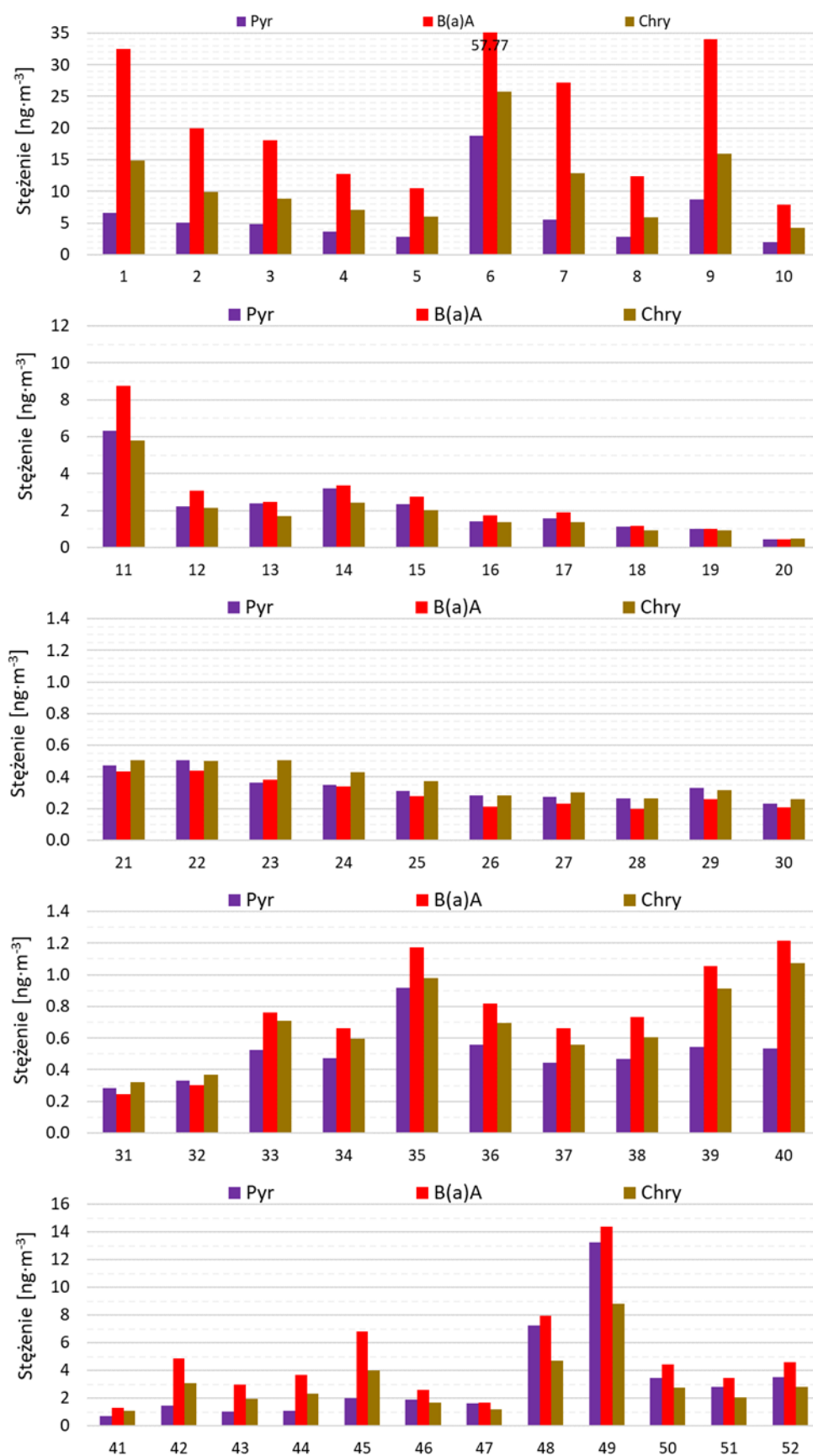
(Oznaczenia: Naph – naftalen; Acy – acenaftylen; Ace – acenaften; Fl – fluoren; An – antracen; D(ah)A – dibenzo(ah)antracen)



**Rysunek 13.** Stężenie wybranych WWA [ng·m<sup>-3</sup>] (Phen, Fluo, B(k)F) w próbkach tygodniowych pyłu PM<sub>10</sub> ze Skawiny (okres: 02.01–31.12.2023 r.)

[Źródło: opracowanie własne]

(Oznaczenia: Phen – fenantren; Fluo – fluorantenu; B(k)F – benzo(k)fluoranten)

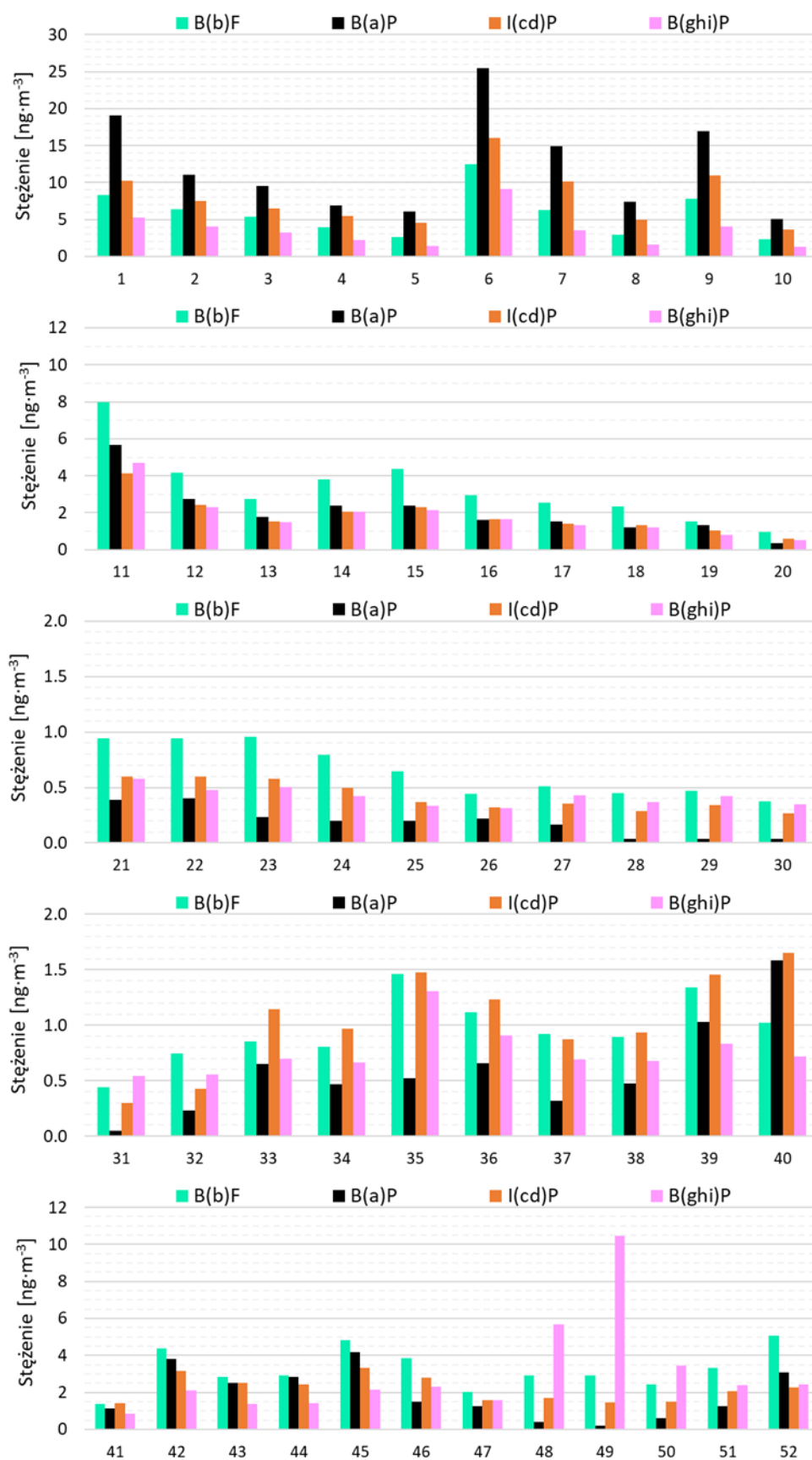


**Rysunek 14.** Stężenie wybranych WWA [ng·m<sup>-3</sup>] (Pyr, B(a)A), Chry) w próbkach tygodniowych pyłu PM<sub>10</sub> ze Skawiny (okres: 02.01–31.12.2023 r.)

[Źródło: opracowanie własne]

(Oznaczenia: Pyr – piren; B(a)A – benzo(a)antracen; Chry – chryzen)





**Rysunek 15.** Stężenie wybranych WWA [ $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$ ] (B(b)F, B(a)P, I(cd)P, B(ghi)P) w próbkach tygodniowych pyłu PM<sub>10</sub> ze Skawiny (okres: 02.01–31.12.2023 r.)

[Źródło: opracowanie własne]

(Oznaczenia: B(b)F – benzo(b)fluoranten; B(a)P – benzo(a)piren; I(cd)P – indeno(123-cd)piren; B(ghi)P – benzo(ghi)perylene)

## 4. Analiza wyników

W okresie pomiarowym od 1.01–31.12.2023 r. uzyskano 358 ważnych danych o stężeniu dobowym PM<sub>10</sub>, co oznacza, że warunek dotyczący wymaganego pokrycia czasowego dla pomiarów ciągłych i okresowych (> 90%), określony w Rozporządzeniu Ministra Klimatu i Środowiska z dn. 11 grudnia 2020 r. (Dz. U. z 2020 r. poz. 2279, zmiana Dz. U. z 2022 r. poz. 2131), został spełniony. Podobnie jest w przypadku stężeń analizowanych pierwiastków oraz WWA. Wymagany ww. rozporządzeniem stopień kompletności danych (jako minimalny procent ważnych danych), w szczególności w zakresie stężenia ołowiu, arsenu, kadmu, niklu i benzo(a)pirenu, dla których określono średnie roczne stężenie dopuszczalne lub docelowe, był również wystarczający do oceny zgodności z obowiązującymi normami jakości powietrza.

Średnie dobowe stężenia PM<sub>10</sub> w Skawinie przyjmowały wartości z przedziału 3.85–98.34  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  (Tabela 4). Średnia z całego okresu pomiarowego (obliczana na podstawie stężeń 24 h) wynosiła 28.0  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ , co stanowiło ok. 70% dopuszczalnego średniorocznego stężenia PM<sub>10</sub> (40  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ), zgodnie z Rozporządzeniem Ministra Środowiska z dn. 24 sierpnia 2012 r. (Dz.U. z 2021 r. poz. 845 t.j.).

Stężenia PM<sub>10</sub>, wykazywały typową zmienność sezonową (Tabela 4, Rysunek 2-3), przy czym nie była ona tak wyraźna jak w latach 2019–2022. Zauważono wyraźną redukcję średniego stężenia PM<sub>10</sub> w sezonie grzewczym 2023 r. w stosunku do lat minionych, przy podobnej jak wcześniej średniej sezonowej w okresie wiosenno-letnim. Wyższe stężenia PM<sub>10</sub> w sezonie grzewczym 2023 r. (średnio: 29.69  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ) wynikały z sezonowej aktywności lokalnych źródeł energetycznych oraz typowych dla tego okresu szeregu niekorzystnych zjawisk meteorologicznych (m.in. niższej temperatury powietrza, niższej prędkości wiatru i ograniczonej ilości opadów atmosferycznych, Rysunek 4), utrudniających dyspersję i usuwanie zanieczyszczeń. Nieco niższe niż stężenia PM<sub>10</sub> w sezonie wiosenno-letnim (średnio: 26.28  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ) sugerują, że ważną rolę w rozkładzie stężenia PM<sub>10</sub> w badanym obszarze odgrywają lokalne źródła przemysłowe i procesy wtórnego pylenia z powierzchni utwardzonych (np. drogi, place) oraz pylenie z powierzchni odkrytego gruntu, zwłaszcza wobec intensywnych robót ziemnych wokół punktu pomiarowego, prowadzonych w 2023 r. W analizowanym okresie pomiarowym odnotowano łącznie 44 przypadki przekroczeń dopuszczalnego średniodobowego stężenia PM<sub>10</sub>, wynoszącego 50  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  (Rozporządzenie Ministra Środowiska z dn. 24 sierpnia 2012 r. (Dz.U. z 2021 r. poz. 845 t.j.)), w proporcji 28 takich przypadków w sezonie grzewczym i 16 przypadków przekroczeń w sezonie

niegrzewczym. Zatem warunek dotyczący maksymalnej liczby dni z przekroczeniami dopuszczalnego średniodobowego stężenia PM<sub>10</sub> (tj. 35 dni w roku kalendarzowym) nie został w analizowanym okresie dotrzymany. Uzyskane wyniki, podobnie jak to miało miejsce w latach 2019–2022, wskazują na występowanie problemu w zakresie narażenia okolicznych mieszkańców z tytułu inhalacji pyłu zawieszonego PM<sub>10</sub> i sygnalizują konieczność podjęcia działań służących poprawie jakości powietrza w monitorowanym obszarze.

W roku 2023 zaobserwowano typowy dla analizowanego obszaru sektorowy rozkład stężenia PM<sub>10</sub> z najwyższymi wartościami z kierunków północno- i południowo-zachodniego w sekwencji SW > NW > WSW > WNW > N. Obszarami źródłowymi o potencjalnie największej roli w kształtowaniu wysokich poziomów PM<sub>10</sub> były tereny starej zabudowy komunalnej, tereny przemysłowe w zachodniej części miasta oraz od północy względem stanowiska pomiarowego (Rysunek 5-7). Sytuacja w zakresie napływu mas powietrza zanieczyszczonych pyłem PM<sub>10</sub> okazała się w 2023 r. spójna z obserwacjami ubiegłych lat i nie zaburzyły jej prowadzone wokół roboty ziemne (wszechkierunkowa emisja głównie grubszych frakcji gleby oraz cząstek stałych z silników pracujących maszyn i samochodów).

Badania składu chemicznego wykazały obecność wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (Tabela 6, Rysunek 12-15), pochodzących z niepełnego spalania paliw kopalnych i innych substancji w źródłach komunalnych i w procesach przemysłowych. Cechą wspólną wszystkich WWA jest ich wysoka trwałość w środowisku i wysoka toksyczność przewlekła (Naumczyk, 2017). Średni sumaryczny udział analizowanych WWA w stężeniach PM<sub>10</sub> był niemal identyczny jak w 2022 r. (~0.12%) i w 2023 r. wynosił ~0.11%. Udział ten był ponad 4-krotnie wyższy w sezonie grzewczym (~0.18%) w porównaniu do okresu niegrzewczego (~0.04%). Odnotowano relatywnie wysokie stężenia kancerogennego benzo(a)pirenu, które przyjmowały wartości z przedziału od 0.04 do 25.48 ng·m<sup>-3</sup>. Średnie stężenie B(a)P w całym okresie pomiarowym wynosiło 3.35 ng·m<sup>-3</sup> (2.88 ng·m<sup>-3</sup> w 2022 r.) i było ponad 3-krotnie wyższe niż limitowane prawem docelowe średnioroczne stężenie B(a)P, równe 1 ng·m<sup>-3</sup> (Rozporządzenie Ministra Środowiska z dn. 24 sierpnia 2012 r. (Dz.U. z 2021 r. poz. 845 t.j.)). Do wzrostu stężenia B(a)P w 2023 r. mogła przyczynić się emisja tego związku w drobnych cząstkach PM (sadza), emitowanych z silników pracujących wokół maszyn budowlanych i samochodów ciężarowych. Ponadnormatywny poziom B(a)P w 2023 r. oraz w minionych latach wskazuje na potencjalnie wysokie ryzyko narażenia zdrowia okolicznych mieszkańców. Najbardziej prawdopodobnym źródłem emisji B(a)P w obszarze badań, jak również pozostałych WWA, jest spalanie paliw w gospodarstwach domowych i innych

źródłach grzewczych. Wskazuje na to wyraźna różnica pomiędzy stężeniami B(a)P w sezonie grzewczym (średnio: 6.04 ng·m<sup>-3</sup>) i niegrzewczym (średnio: 0.66 ng·m<sup>-3</sup>). Podobne zróżnicowanie sezonowe obserwowano również dla pozostałych związków z grupy WWA. Wpływ spalania węgla i biomasy (Dvorská i inni, 2011) na zanieczyszczenie powietrza przez WWA potwierdza proporcja stężenia fluorantenu do sumy stężeń fluorantenu i pirenu, która w rozważanym okresie przyjmowała wartości z przedziału od 0.49 do 0.82 (przeciętnie: 0.60). Za dużą rolę procesów spalania przemawiają również wartości stosunku stężenia benzo(a)antracenu do sumy stężeń benzo(a)antracenu i chryzenu (od 0.43 do 0.69, przeciętnie: 0.56) (Dvorská i inni, 2011, Slezakova i inni, 2010). Prawidłowości związane z rozkładem stężenia WWA w badanym obszarze w 2023 r. okazały się spójne z obserwacjami poczynionymi w latach 2019–2022.

Biorąc pod uwagę stężenie średnie w całym okresie pomiarowym, analizowane pierwiastki w PM<sub>10</sub> z punktu pomiarowego w Skawinie można uporządkować wg następującej kolejności: Al (626.96 ng·m<sup>-3</sup>) > Zn (35.38 ng·m<sup>-3</sup>) > Pb (9.44 ng·m<sup>-3</sup>) > Cu (6.91 ng·m<sup>-3</sup>) > Cr (3.95 ng·m<sup>-3</sup>) > Ni (2.03 ng·m<sup>-3</sup>) > As (1.10 ng·m<sup>-3</sup>) > V (0.84 ng·m<sup>-3</sup>) > Co (0.57 ng·m<sup>-3</sup>) > Cd (0.35 ng·m<sup>-3</sup>) (Tabela 5). Kolejność ta jest niemal identyczna z uszeregowaniem uzyskanym w 2022 r. oraz w poprzednich latach (zamiana sekwencji Co > V na V > Co). Na ogół wyższe poziomy pierwiastków rejestrowano w sezonie grzewczym (serie: 1-13 i 40-52) w porównaniu do niegrzewczego (serie: 14-39) (Rysunek 8-11); wyjątkami są chrom, glin oraz wanad. W 2023 r. średnie sumaryczne stężenie oznaczanych składników w całym okresie pomiarowym wynosiło 687.53 ng·m<sup>-3</sup>, w proporcji 685.81 ng·m<sup>-3</sup> – sezon grzewczy i 689.26 ng·m<sup>-3</sup> – sezon niegrzewczy (Tabela 5, Rysunek 8-11). Udział omawianej grupy składników w stężeniach PM<sub>10</sub> w całym okresie pomiarowym wynosił średnio ~2.83% i był porównywalny w obu sezonach – ~2.96% w okresie wiosenno-letnim i 2.70% w okresie jesienno-zimowym. Należy zaznaczyć, że udział ten był ok. 2-krotnie wyższy niż w 2022 r. Powyższe dotyczy również udziału większości pierwiastków metalicznych, włączając w to aluminium, o najwyższym stężeniu i udziale masowym.

Obserwowana zmienność sezonowa (w odniesieniu do stężenia pierwiastków, nie ich udziału masowego) może wskazywać na dużą rolę przemysłowych i komunikacyjnych źródeł emisji, co potwierdzają wysokie stężenia glinu i cynku w próbkach PM<sub>10</sub> ze Skawiny. W przypadku glinu dużą rolę może tu odgrywać m.in. emisja związana z procesem przerobu złomu aluminium z instalacji istniejących na terenie miasta. W trakcie całego okresu pomiarowego notowano również stosunkowo wysokie stężenia chromu (średnio: 3.95 ng·m<sup>-3</sup>) – wyższe

w porównaniu do wartości rejestrowanych na innych stanowiskach pomiarowych w Polsce – np. Zabrze – 1.7 ng·m<sup>-3</sup>, Łódź – 3.3 ng·m<sup>-3</sup>, Warszawa – 1.2 ng·m<sup>-3</sup> (Majewski i Rogula-Kozłowska, 2016). Głównym źródłem chromu (Cr) jest przemysł metalurgiczny, ogniotrwały, chemiczny. Toksyczność tego pierwiastka zależy od stopnia jego utlenienia – wg klasyfikacji Międzynarodowej Agencji Badań nad Rakiem działanie kancerogenne wykazują związki chromu (VI). W ramach prowadzonych badań oznaczano całkowitą zawartość Cr w PM<sub>10</sub>. Stężenia pierwiastków objętych regulacjami prawnymi – As, Cd, Ni i Pb były stosunkowo niskie i nie przekraczały poziomów dopuszczalnych (Pb: 500 ng·m<sup>-3</sup>) i docelowych (As, Cd i Ni: odpowiednio 6, 5 i 20 µg·m<sup>-3</sup>) (Rozporządzenie Ministra Środowiska z dn. 24 sierpnia 2012 r. (Dz.U. z 2021 r. poz. 845 t.j.).

## 5. Podsumowanie i wnioski

Przedstawione w raporcie wyniki badań objęły okres od 1.01.2023 r. do 31.12.2023 r. włącznie, w odniesieniu do oceny zmienności średniodobowego stężenia pyłu zawieszonego PM<sub>10</sub>, oraz okres od 2.01.2023 r. do 31.12.2023 r. – w odniesieniu do oceny jakościowej składanych (tygodniowych) próbek PM<sub>10</sub>, w zakresie zawartości wybranych pierwiastków i WWA w pyle.

Uzyskane wyniki pomiarów prowadzonych w 2023 r. pozwoliły stwierdzić niższe stężenia pyłu zawieszonego PM<sub>10</sub> w porównaniu z latami poprzednimi (2022 r.: 37.07  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ; 2021 r.: 36.66  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ; 2020 r.: 37.61  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ). Średnie stężenie PM<sub>10</sub> wynosiło 28.02  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ , a więc ~70% dopuszczalnego średniorocznego poziomu PM<sub>10</sub> (40  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ). Naruszenie standardów jakości powietrza dotyczyło przekroczenia dopuszczanej prawem częstość przekraczania dopuszczalnego średniodobowego stężenia PM<sub>10</sub> 50  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ . W analizowanym okresie pomiarowym odnotowano 44 przypadków przekroczeń poziomu 50  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ , wobec dopuszczalnych 35 takich przekroczeń w całym roku kalendarzowym. Przekroczenia średniodobowego poziomu 50  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  notowano głównie w sezonie grzewczym (28 przypadków), ale również w okresie niegrzewczym (16 przypadków).

Obecność wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych związana była z procesami niepełnego spalania paliw i innych substancji palnych nieznanego pochodzenia. Zmienność stężeń poszczególnych związków z grupy WWA wskazywała na dominującą rolę emisji ze spalania paliw kopalnych i biomasy w źródłach komunalnych w kształtowaniu profilu chemicznego WWA w PM<sub>10</sub>. Czynnikiem ten mógł w znacznym stopniu przyczynić się do pogorszenia jakości powietrza w obszarze badań, o czym świadczą wysokie, w odniesieniu do wartości docelowej, stężenia benzo(a)pirenu (średnio: 3.35  $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$ ), zwłaszcza w sezonie grzewczym (6.04  $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$ ). Dla porównania średnie stężenie B(a)P w 2022 r. i 2021 r. wynosiło odpowiednio 2.88  $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$  i 2.62  $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$ . Stężenia innych oznaczanych WWA nie są obecnie limitowane prawem.

Analiza składu pierwiastkowego sugerowała wzbogacenie pyłu PM<sub>10</sub> substancjami pochodzącymi z przetwórstwa aluminium (Al, Zn), w związku z wysokimi i porównywalnymi w obu sezonach stężeniami Al. Stężenia pierwiastków objętych regulacjami prawnymi – As, Cd, Ni i Pb były niskie i nie przekraczały poziomów docelowych (As, Cd, Ni) i wartości dopuszczalnej (Pb).

Z uwagi na istniejące zagrożenie zdrowia okolicznych mieszkańców z tytułu przekraczania standardów jakości powietrza w zakresie stężenia średniodobowego PM<sub>10</sub> i stężenia

średniorocznego B(a)P, zalecane jest kontynuowanie pomiarów stężeń i składu chemicznego tej frakcji pyłu, jako wskaźnika efektów wdrażania rozwiązań ograniczających emisję przemysłową i komunalną na terenie miasta Skawina. Stosunkowo wysokie poziomy PM<sub>10</sub> w sezonie niegrzewczym wskazują na konieczność analizy źródeł pochodzenia pyłu zawieszonego i podjęcia działań ukierunkowanych na ograniczenie wtórnej emisji pyłów z terenów przemysłowych zlokalizowanych w sąsiedztwie stanowiska pomiarowego.



## 6. Materiały źródłowe

PN-EN 12341:2014-07: Jakość powietrza atmosferycznego – Standardowa grawimetryczna metoda oznaczania frakcji masowej PM<sub>2,5</sub> i PM<sub>10</sub> pyłu zawieszonego

PO2-NP-I – Postępowanie z próbkami do badań – analiza grawimetryczna [wydanie z dnia 09.01.2017 r.]

Procedura Badawcza PB18: Zastosowanie spektrometrii mas z plazmą wzbudzoną indukcyjnie ICP-MS [wydanie 5 z dnia 10.07.2019 r.]

Procedura Badawcza PB-22: Oznaczanie wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA) w glebie i pyle metodą chromatografii gazowej z detekcją mas [wydanie 1 z dnia 02.08.2021 r.]

Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 24 sierpnia 2012 r. w sprawie poziomów niektórych substancji w powietrzu (Dz.U. z 2012 r. poz. 845 t.j.)

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)

Naumczyk, J. Chemia środowiska. PWN, Warszawa 2017.

Dvorská, A., Lammel, G., Klánová, J. (2011). Use of diagnostic ratios for studying source apportionment and reactivity of ambient polycyclic aromatic hydrocarbons over Central Europe. *Atmospheric Environment* 45, 420–427.

Slezakova, K., Castro, D., Pereira, M.C., Morais, S., Delerue-Matos, C., Alvim-Ferraz, M.C. (2010). Influence of Traffic Emissions on the Carcinogenic Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Outdoor Breathable Particles. *Journal of the Air & Waste Management Association* 60(4), 393–401.

Majewski, G., Rogula-Kozłowska, W. (2016). The elemental composition and origin of fine ambient particles in the largest Polish conurbation: first results from the short-term winter campaign. *Theoretical and Applied Climatology* 125(1–2), 79–92.



Tytuł pracy: Wykonanie pomiarów ciągłych stężeń pyłu PM<sub>10</sub> w związku z realizacją zadań dotyczących ochrony powietrza

Numer umowy: OP/51/2021 (nr wew. IPIŚ PAN: C2-203/2022/NP-I/A)

Autor: dr inż. Krzysztof Klejnowski

Współautorzy: dr inż. Halina Pyta  
dr inż. Barbara Mathews  
dr inż. Patrycja Rogula-Kopiec  
dr Barbara Błaszczak  
mgr Krzysztof Słaby  
lic. Monika Błaszczak

Streszczenie: Celem badań była ocena jakości powietrza na terenie miasta Skawina, poprzez wyznaczenie stężeń pyłu PM<sub>10</sub> oraz związanych z nim pierwiastków i wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA). Kampania pomiarowa obejmowała okres od 1.01–31.12.2023 r., w odniesieniu do oceny zmienności średniodobowego stężenia pyłu zawieszonego PM<sub>10</sub>, oraz okres od 2.01–31.12.2023 r. do 31.12.2023 r. – w odniesieniu do oceny jakościowej składanych (tygodniowych) PM<sub>10</sub>. Stężenia pyłu zawieszonego PM<sub>10</sub> w okresie pomiarowym były wysokie – zidentyfikowano 44 przypadki przekroczeń wartości dopuszczalnej dla średniego dobowego stężenia PM<sub>10</sub> (50 µg·m<sup>-3</sup>). Obecność WWA związana była z procesami niepełnego spalania paliw i innych substancji palnych nieznanego pochodzenia. Stwierdzono ponad 3-krotne przekroczenie średniorocznej wartości docelowej B(a)P. Analiza składu pierwiastkowego sugerowała wzbogacenie pyłu PM<sub>10</sub> substancjami pochodzącymi z przetwórstwa aluminium (Al, Zn). Stężenia pierwiastków objętych regulacjami prawnymi – As, Cd, Ni i Pb były stosunkowo niskie i nie przekraczały wartości docelowych i dopuszczalnych.