



**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 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 poprzemysłowych, 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 PM₁₀

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. 03.01.2022 r., nr OP/51/2021 (nr wew. IPIŚ PAN: C2-203/2022/NP-I/A)

Zleceniodawca: Gmina Skawina
Rynek 1
32-050 Skawina

SPRAWOZDANIE

Wykonanie pomiarów ciągłych stężeń pyłu PM₁₀

Autor: dr inż. Krzysztof Klejnowski

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

Kierownik Zakładu: dr inż. Krzysztof Klejnowski


.....

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


.....

Spis treści

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

Spis tabel

Tabela 1.	Wykaz próbek składanych pyłu PM ₁₀ z całego okresu pomiarowego (03.01.2022–01.02.2023 r.).....	8
Tabela 2.	Parametry walidacyjne dla oznaczania pierwiastków śladowych metodą ICP-MS i ICP-OES.....	12
Tabela 3.	Parametry walidacyjne dla oznaczania WWA metodą GC-MS	14
Tabela 4.	Statystyki opisowe średnich dobowych stężeń pyłu PM ₁₀ [μg·m ⁻³] w całym okresie pomiarowym (01.01–31.12.2022 r.) oraz w podziale na sezony i miesiące – punkt pomiarowy w Skawinie	15
Tabela 5.	Stężenia wybranych pierwiastków śladowych [ng·m ⁻³] w tygodniowych próbkach pyłu PM ₁₀ ze Skawiny (okres: 03.01.2022–01.01.2023 r.).....	21
Tabela 6.	Stężenia wybranych WWA [ng·m ⁻³] w tygodniowych próbkach pyłu PM ₁₀ ze Skawiny (okres: 03.01.2022–01.01.2023 r.).....	27

Spis rysunków

Rysunek 1.	Lokalizacji stanowiska pomiarowego (N: 49.976647; E: 19.813679) oraz widok na aparaturę do poboru prób PM ₁₀	10
Rysunek 2.	Przebieg serii stężeń dobowych pyłu zawieszonego PM ₁₀ – punkt pomiarowy w Skawinie, okres: 01.01–31.12.2022 r.	16
Rysunek 3.	Rozkład częstości średnich dobowych stężeń pyłu zawieszonego PM ₁₀ – punkt pomiarowy w Skawinie, okres: 01.01–31.12.2022 r.	16
Rysunek 4.	Zmienność średnich dobowych stężeń PM ₁₀ na tle zmienności podstawowych parametrów meteorologicznych – punkt pomiarowy w Skawinie, okres: 01.01–31.12.2022 r.	17
Rysunek 5.	Przebieg serii stężeń dobowych pyłu PM ₁₀ z zaznaczonymi kierunkami wiatru – punkt pomiarowy w Skawinie, okres: 01.01–30.06.2022 r.	18
Rysunek 6.	Przebieg serii stężeń dobowych pyłu PM ₁₀ z zaznaczonymi kierunkami wiatru – punkt pomiarowy w Skawinie, okres: 01.07–31.12.2022 r.	19
Rysunek 7.	Róża stężeń pyłu PM ₁₀ [μg·m ⁻³] za okres 01.01–31.12.2022 r. wraz z różą kierunków wiatru (lewy górny róg) na podkładzie mapowym Google.com z zaznaczeniem lokalizacji stanowiska pomiarowego.....	20
Rysunek 8.	Stężenie arsenu (As), kadmu (Cd), kobaltu (Co) i wanadu (V) [ng·m ⁻³] w próbkach tygodniowych pyłu PM ₁₀ ze Skawiny (okres: 03.01.2022–01.01.2023 r.)	23
Rysunek 9.	Stężenie chromu (Cr), miedzi (Cu) i niklu (Ni) [ng·m ⁻³] w próbkach tygodniowych pyłu PM ₁₀ ze Skawiny (okres: 03.01.2022–01.01.2023 r.)	24
Rysunek 10.	Stężenie cynku (Zn) i ołowiu (Pb) [ng·m ⁻³] w próbkach tygodniowych pyłu PM ₁₀ ze Skawiny (okres: 03.01.2022–01.01.2023 r.)	25
Rysunek 11.	Stężenie glinu (Al) [ng·m ⁻³] w próbkach tygodniowych pyłu PM ₁₀ ze Skawiny (okres: 03.01.2022–01.01.2023 r.)	26
Rysunek 12.	Stężenie wybranych WWA [ng·m ⁻³] (Naph, Acy, Ace, Fl, An, D(ah)A) w próbkach tygodniowych pyłu PM ₁₀ ze Skawiny (okres: 03.01.2022–01.01.2023 r.)	30
Rysunek 13.	Stężenie wybranych WWA [ng·m ⁻³] (Phen, Fluo, B(k)F) w próbkach tygodniowych pyłu PM ₁₀ ze Skawiny (okres: 03.01.2022–01.01.2023 r.)	31
Rysunek 14.	Stężenie wybranych WWA [ng·m ⁻³] (Pyr, B(a)A, Chry) w próbkach tygodniowych pyłu PM ₁₀ ze Skawiny (okres: 03.01.2022–01.01.2023 r.)	32
Rysunek 15.	Stężenie wybranych WWA [ng·m ⁻³] (B(b)F, B(a)P, I(cd)P, B(ghi)P) w próbkach tygodniowych pyłu PM ₁₀ ze Skawiny (okres: 03.01.2022–01.01.2023 r.)	33

1. Cel i zakres badań

Praca została zrealizowana zgodnie z zapisami umowy Nr OP/51/2021 z dnia 03.01.2022 r., zawartej pomiędzy Gminą Skawina a Instytutem Podstaw Inżynierii Środowiska Polskiej Akademii Nauk w Zabrze (IPIŚ PAN).

Celem pracy była ocena jakości powietrza na terenie miasta Skawina w zakresie stężenia pyłu zawieszonego PM₁₀ oraz stężenia zawartych w tym pyłe pierwiastków śladowych i wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA). Podstawą oceny były pomiary ciągle systematyczne stężenia pyłu PM₁₀, prowadzone w Skawinie od początku 2022 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 2022 r. w następującym zakresie:

- zmienność stężenia pyłu PM₁₀ (pomiary średniodobowe (24h), od 01.01.2022 r. do 31.12.2022 r. włącznie);
- zmienność podstawowych parametrów meteorologicznych (wyniki uśrednione w ciągu 1h i 24h, od 01.01.2022 r. do 31.12.2022 r. włącznie);
- zmienność stężeń wybranych metali – 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 PM₁₀ (od 03.01.2022 r. do 01.01.2023 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 PM₁₀ (od 03.01.2022 r. do 01.01.2023 r. włącznie).

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

Tabela 1. Wykaz próbek składanych pyłu PM₁₀ z całego okresu pomiarowego (03.01.2022–01.02.2023 r.)

Nr próbki składanej	Data	Sezon *
1	03–09.01.2022 r.	H
2	10–16.01.2022 r.	H
3	17–23.01.2022 r.	H
4	24–30.01.2022 r.	H
5	31.01–06.02.2022 r.	H
6	07–13.02.2022 r.	H
7	14–20.02.2022 r.	H
8	21–27.02.2022 r.	H
9	28.02–06.03.2022 r.	H
10	07–13.03.2022 r.	H
11	14–20.03.2022 r.	H
12	21–27.03.2022 r.	H
13	28.03–03.04.2022 r.	H
14	04–10.04.2022 r.	NH
15	11–17.04.2022 r.	NH
16	18–24.04.2022 r.	NH
17	25.04–01.05.2022 r.	NH
18	02–08.05.2022 r.	NH
19	09–15.05.2022 r.	NH
20	16–22.05.2022 r.	NH
21	23–29.05.2022 r.	NH
22	30.05–05.06.2022 r.	NH
23	06–12.06.2022 r.	NH
24	13–19.06.2022 r.	NH
25	20–26.06.2022 r.	NH
26 **	27.06–03.07.2022 r.	NH
27	04–10.07.2022 r.	NH
28	11–17.07.2022 r.	NH
29	18–24.07.2022 r.	NH
30	25–31.07.2022 r.	NH
31 **	01–07.08.2022 r.	NH
32 **	08–14.08.2022 r.	NH
33	15–21.08.2022 r.	NH
34	22–28.08.2022 r.	NH
35	29.08–04.09.2022 r.	NH
36	05–11.09.2022 r.	NH
37	12–18.09.2022 r.	NH
38	19–25.09.2022 r.	NH
39	26.09–02.10.2022 r.	NH

Nr próbki składanej	Data	Sezon *
40	03–09.10.2022 r.	H
41	10–16.10.2022 r.	H
42	17–23.10.2022 r.	H
43	24–30.10.2022 r.	H
44	31.10–06.11.2022 r.	H
45	07–13.11.2022 r.	H
46	14–20.11.2022 r.	H
47	21–27.11.2022 r.	H
48	28.11–04.12.2022 r.	H
49	05–11.12.2022 r.	H
50	12–18.12.2022 r.	H
51	19–25.12.2022 r.	H
52	26.12.2022–01.01.2023 r.	H

[Źródło: opracowanie własne]

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

** Brak próbki dla wskazanego okresu (awaria aparatury do pobierania prób PM₁₀)

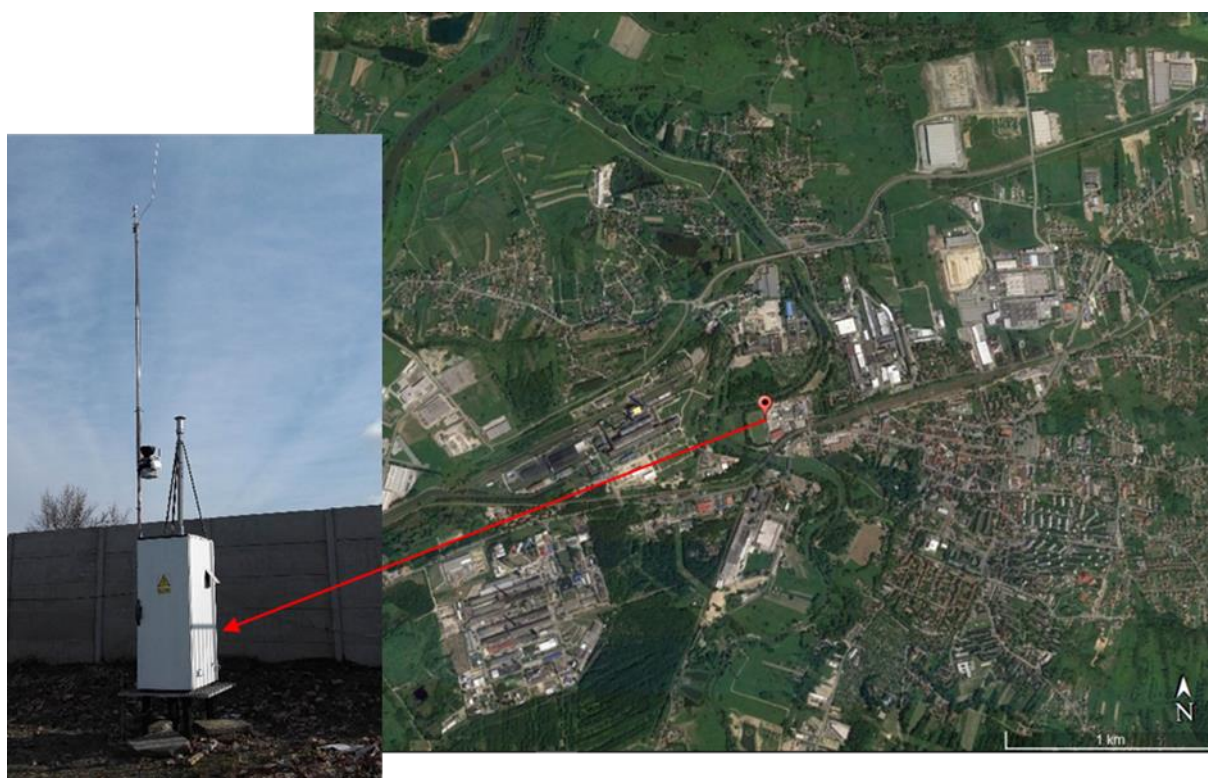
Opis zastosowanych metod pomiarowych i analitycznych przedstawiono w rozdziale 2, natomiast wyniki pomiarów – w postaci zestawień tabelarycznych wraz z interpretacją graficzną – zawarto w rozdziale 3.

2. Metodyka badań

2.1. Pomiar stężeń pyłu PM₁₀

Pomiar stężenia pyłu PM₁₀ wykonywano metodą grawimetryczną, zgodnie z normą PN-EN 12341:2014-07: *Jakość powietrza atmosferycznego – Standardowa grawimetryczna metoda oznaczania frakcji masowej PM_{2,5} i PM₁₀ pyłu zawieszonego*. Badania prowadzono w okresie 01.01–31.12.2022 r. w punkcie pomiarowym zlokalizowanym na terenie Stadionu Miejskiego w Skawinie (ul. A. Mickiewicza 27, 32-050 Skawina) (Rysunek 1). Do poboru dobowych próbek PM₁₀ wykorzystano referencyjny nisko-przepływowy pobornik μ PNS LVS16 produkcji MCZ, spełniający wymogi ww. normy, o przepływie 2.3 m³·h⁻¹, 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 PM₁₀ 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 PM₁₀

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 [m³].

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 01.01–31.12.2022 r., posłużyły do sporządzenia róży kierunków wiatru i róży stężeń pyłu zawieszonego PM₁₀.

2.2. Oznaczanie pierwiastków śladowych w pyłe PM₁₀

Oznaczenie zawartości pierwiastków śladowych w PM₁₀ 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).

2.3. Oznaczanie WWA w pyłe PM₁₀

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 PM₁₀ 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 μm).

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).

3. Wyniki badań

3.1. Stężenia pyłu PM₁₀

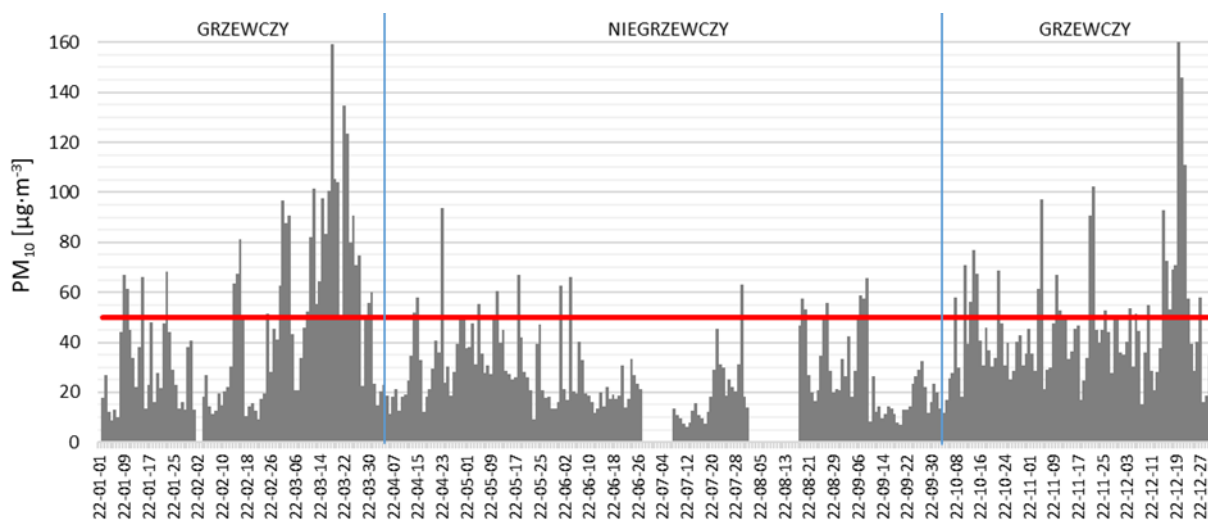
W Tabeli 4 przedstawiono statystyki podstawowe dla średnich dobowych stężeń pyłu zawieszonego PM₁₀, mierzonych w punkcie pomiarowym na terenie miasta Skawina w okresie 01.01–31.12.2022 r. Graficzną prezentację wyników pomiarów ciągłych stężeń PM₁₀ zilustrowano na Rysunkach 2-6. Na podstawie zebranych i wyselekcjonowanych danych o kierunku wiatru, dla okresu objętego badaniami, sporządzono różę stężeń pyłu zawieszonego PM₁₀ (Rysunek 7).

Tabela 4. Statystyki opisowe średnich dobowych stężeń pyłu PM₁₀ [$\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$] w całym okresie pomiarowym (01.01–31.12.2022 r.) oraz w podziale na sezony i miesiące – punkt pomiarowy w Skawinie

Wyszczególnienie	Średnia	Odch.	Min	Max	Mediana	Ilość przekroczeń wartości dopuszczalnej ^{a)}
Cały okres	37.07	25.68	6.24 (2022-07-11)	161.06 (2022-12-19)	29.83	75
Sezon grzewczy^{b)}	45.73	29.28	8.60 (2022-01-04)	161.06 (2022-12-19)	40.12	59
Sezon niegrzewczy^{c)}	27.02	15.66	6.24 (2022-07-11)	93.60 (2022-04-22)	21.75	16
Styczeń 2021 r.	31.04	18.20	8.60 (2022-01-04)	68.19 (2022-01-22)	27.00	4
Luty 2021 r.	29.97	20.74	9.18 (2022-02-21)	81.04 (2022-02-15)	19.87	5
Marzec 2021 r.	73.61	34.43	20.80 (2022-03-05)	159.33 (2022-03-17)	74.58	23
Kwiecień 2021 r.	30.22	17.37	11.47 (2022-04-05)	93.60 (2022-04-22)	24.30	4
Maj 2021 r.	33.43	15.20	9.25 (2022-05-22)	66.89 (2022-05-17)	28.56	4
Czerwiec 2021 r.	22.81	11.12	11.69 (2022-06-11)	66.16 (2022-06-03)	19.64	1
Lipiec 2021 r.	19.61	13.30	6.24 (2022-07-11)	63.30 (2022-07-29)	15.64	1
Sierpień 2021 r.	33.69	14.84	16.29 (2022-08-22)	57.40 (2022-08-18)	28.63	3
Wrzesień 2021 r.	23.60	16.05	7.22 (2022-09-19)	65.65 (2022-09-08)	17.09	3
Październik 2021 r.	38.21	16.97	11.79 (2022-10-03)	76.92 (2022-10-13)	35.55	6
Listopad 2021 r.	46.30	20.63	17.06 (2022-11-17)	102.53 (2022-11-21)	45.10	7
Grudzień 2021 r.	53.39	34.54	15.02 (2022-12-07)	161.06 (2022-12-19)	40.29	14

[Źródło: opracowanie własne]

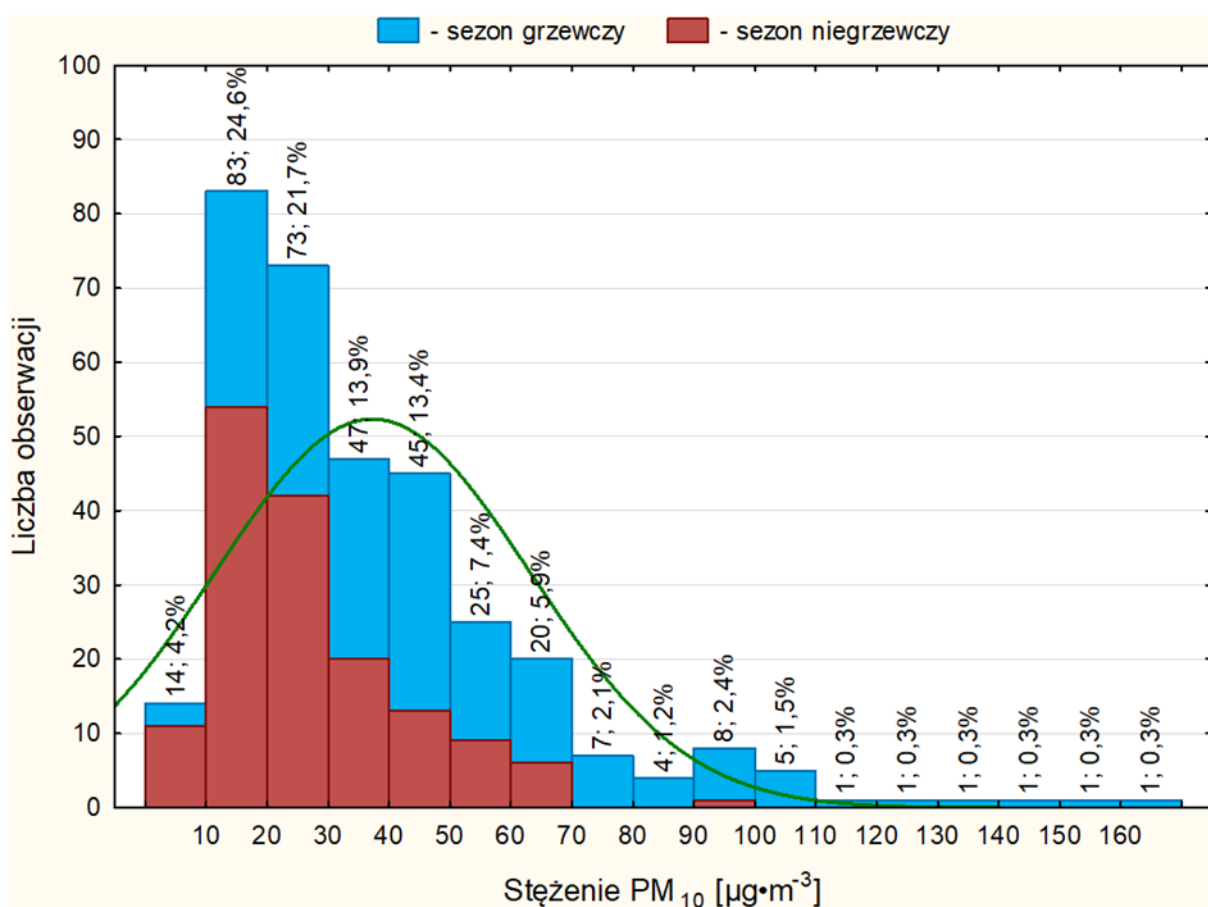
a) Wartość dopuszczalna dla średniego dobowego stężenia PM₁₀ wynosi 50 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ i nie może być przekraczana częściej niż 35 razy w roku kalendarzowym (na podstawie RMŚ z dn. 24 sierpnia 2012 r. w sprawie poziomów niektórych substancji w powietrzu (Dz. U. z 2021 r. poz. 845 t.j.));^{b)} Sezon grzewczy obejmuje okres 01.01–03.04.2022 r. i 03.10–31.12.2022 r.;^{c)} Sezon niegrzewczy obejmuje okres 04.04–02.10.2022 r.



Rysunek 2. Przebieg serii stężeń dobowych pyłu zawieszonego PM₁₀ – punkt pomiarowy w Skawinie, okres: 01.01–31.12.2022 r.

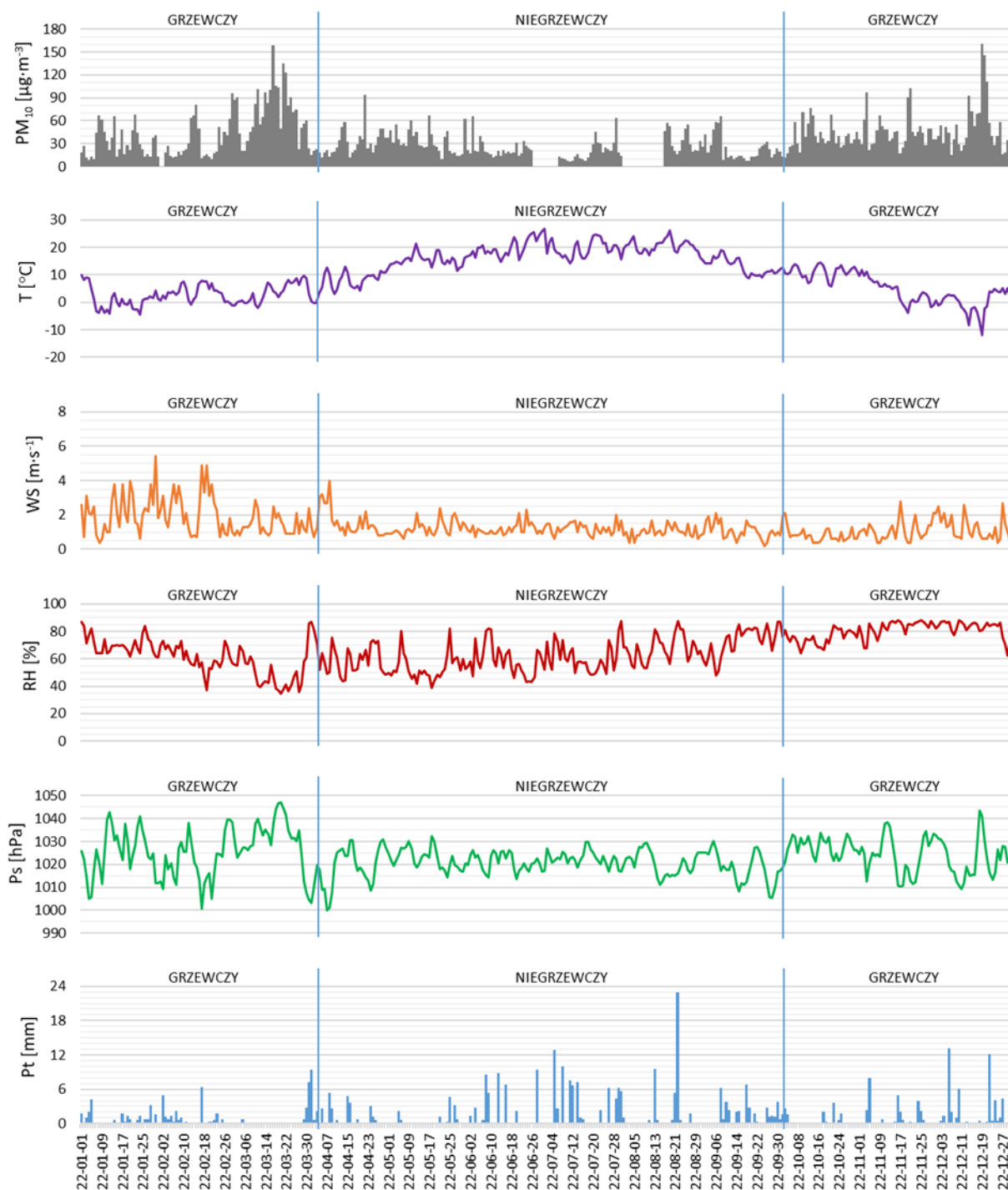
[Źródło: opracowanie własne]

(linią czerwoną zaznaczono wartość dopuszczalną dla średniego dobowego stężenia pyłu zawieszonego PM₁₀ (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 PM₁₀ – punkt pomiarowy w Skawinie, okres: 01.01–31.12.2022 r.

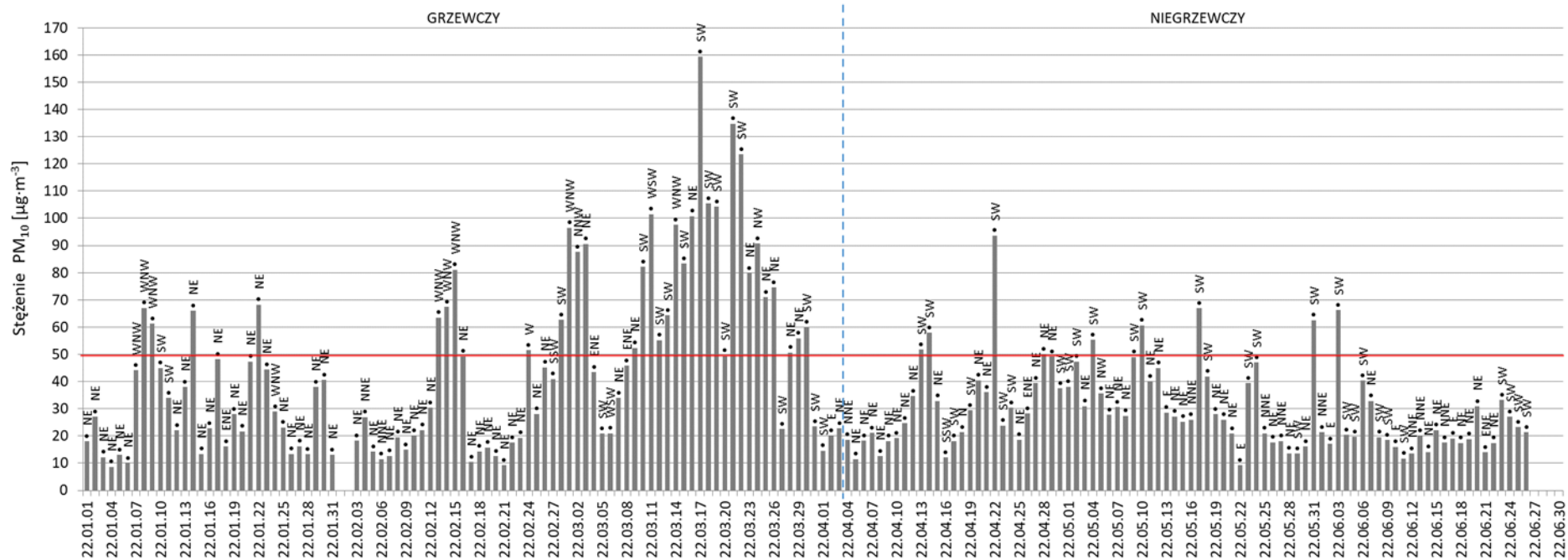
[Źródło: opracowanie własne]



Rysunek 4. Zmienność średnich dobowych stężeń PM₁₀ na tle zmienności podstawowych parametrów meteorologicznych – punkt pomiarowy w Skawinie, okres: 01.01–31.12.2022 r.

[Źródło: opracowanie własne]

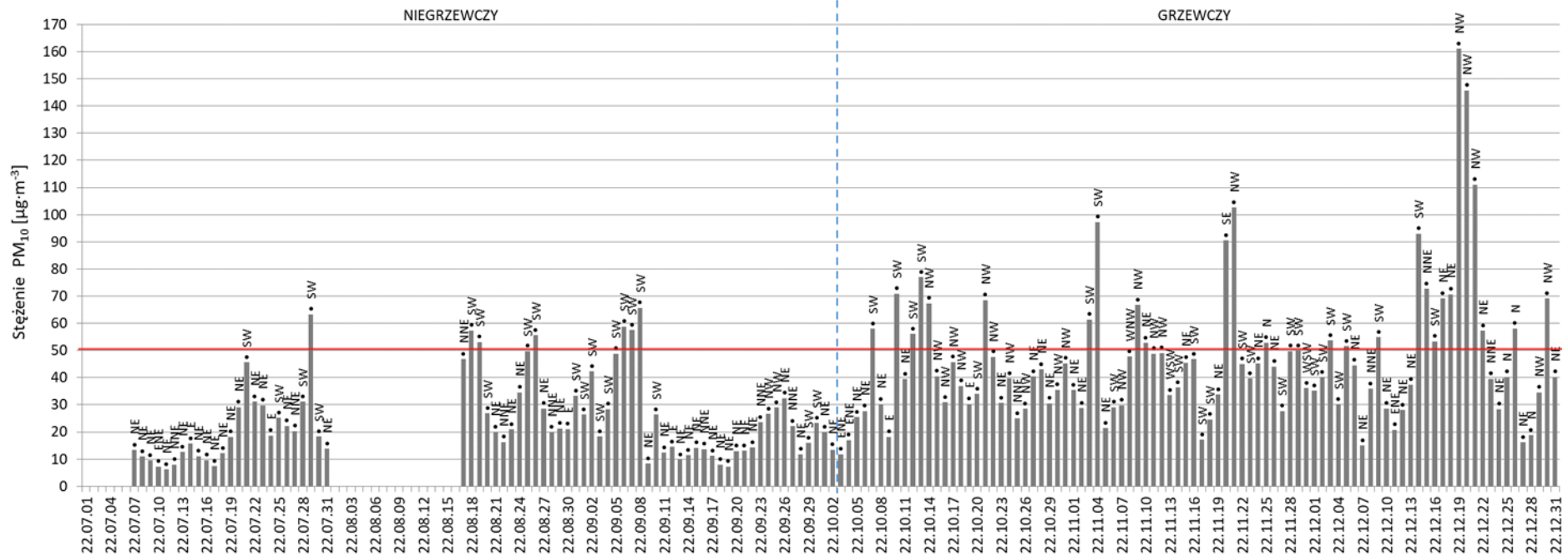
(Oznaczenia: T – temperatura powietrza; WS – prędkość wiatru; RH – wilgotność względna; Ps – ciśnienie atmosferyczne; Pt – opad atmosferyczny)



Rysunek 5. Przebieg serii stężeń dobowych pyłu PM₁₀ z zaznaczonymi kierunkami wiatru – punkt pomiarowy w Skawinie, okres: 01.01–30.06.2022 r.

[Źródło: opracowanie własne]

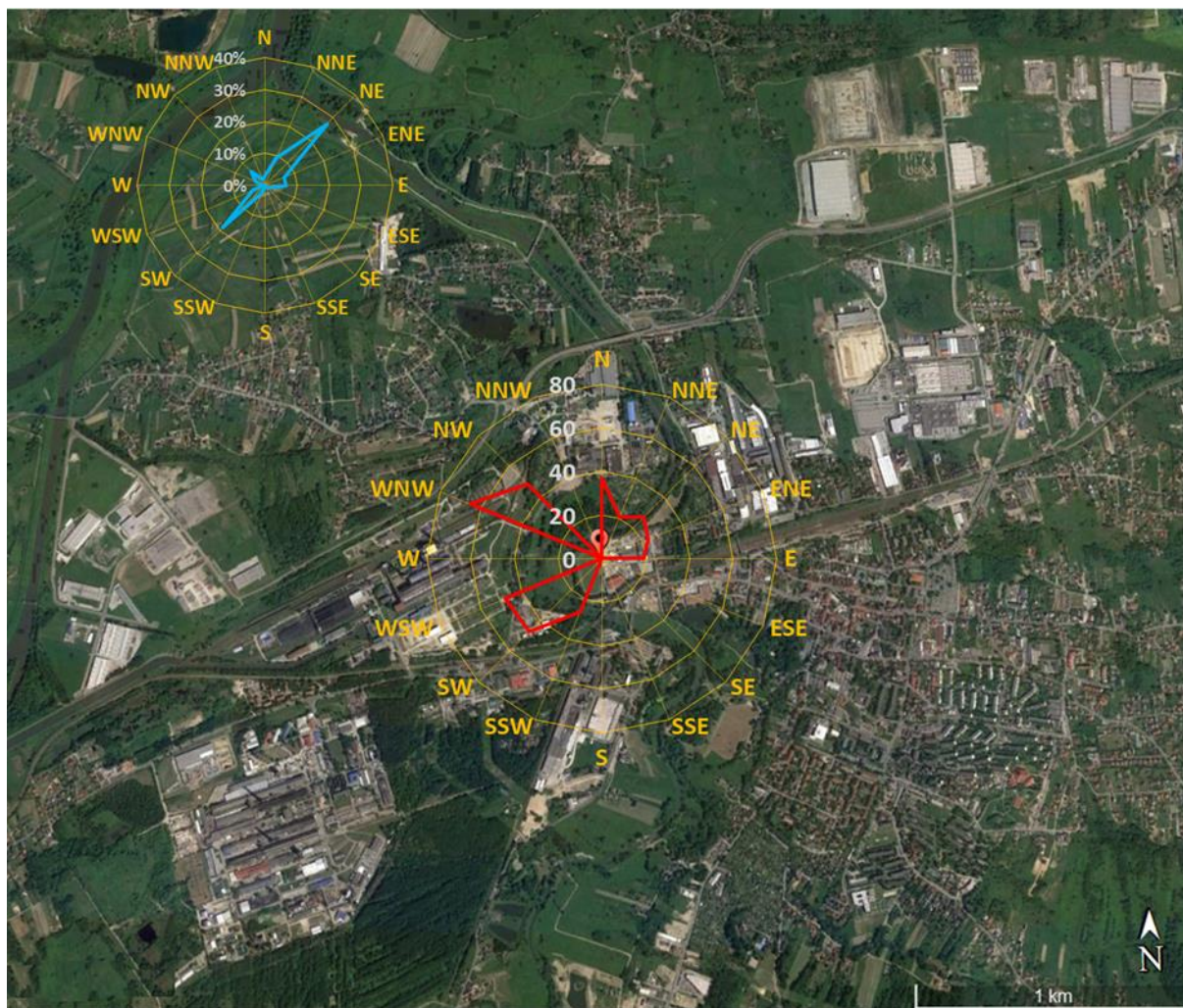
(linią czerwoną zaznaczono wartość dopuszczalną dla średniego dobowego stężenia pyłu zawieszonego PM₁₀ (na podstawie RMŚ z dn. 24 sierpnia 2012 r. w sprawie poziomów niektórych substancji w powietrzu (Dz. U. z 2021 r. poz. 845 t.j.))



Rysunek 6. Przebieg serii stężeń dobowych pyłu PM₁₀ z zaznaczonymi kierunkami wiatru – punkt pomiarowy w Skawinie, okres: 01.07–31.12.2022 r.

[Źródło: opracowanie własne]

(linią czerwoną zaznaczono wartość dopuszczalną dla średniego dobowego stężenia pyłu zawieszzonego PM₁₀ (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 PM₁₀ [$\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$] za okres 01.01–31.12.2022 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 metali w pyle PM₁₀

W Tabeli 5 zestawiono średnie tygodniowe stężenia wybranych metali w próbkach pyłu PM₁₀, pobieranych w Skawinie od 03.01.2022 r. do 01.01.2023 r. Wyliczenia stężeń oznaczanych metali, ich sumy oraz statystyki opisowe dla poszczególnych sezonów zostały wykonane w arkuszu Excel i zestawione w tabeli z dokładnością do 10^{-2} $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$. Graficzną prezentację uzyskanych wyników pokazano na Rysunkach 8-11.

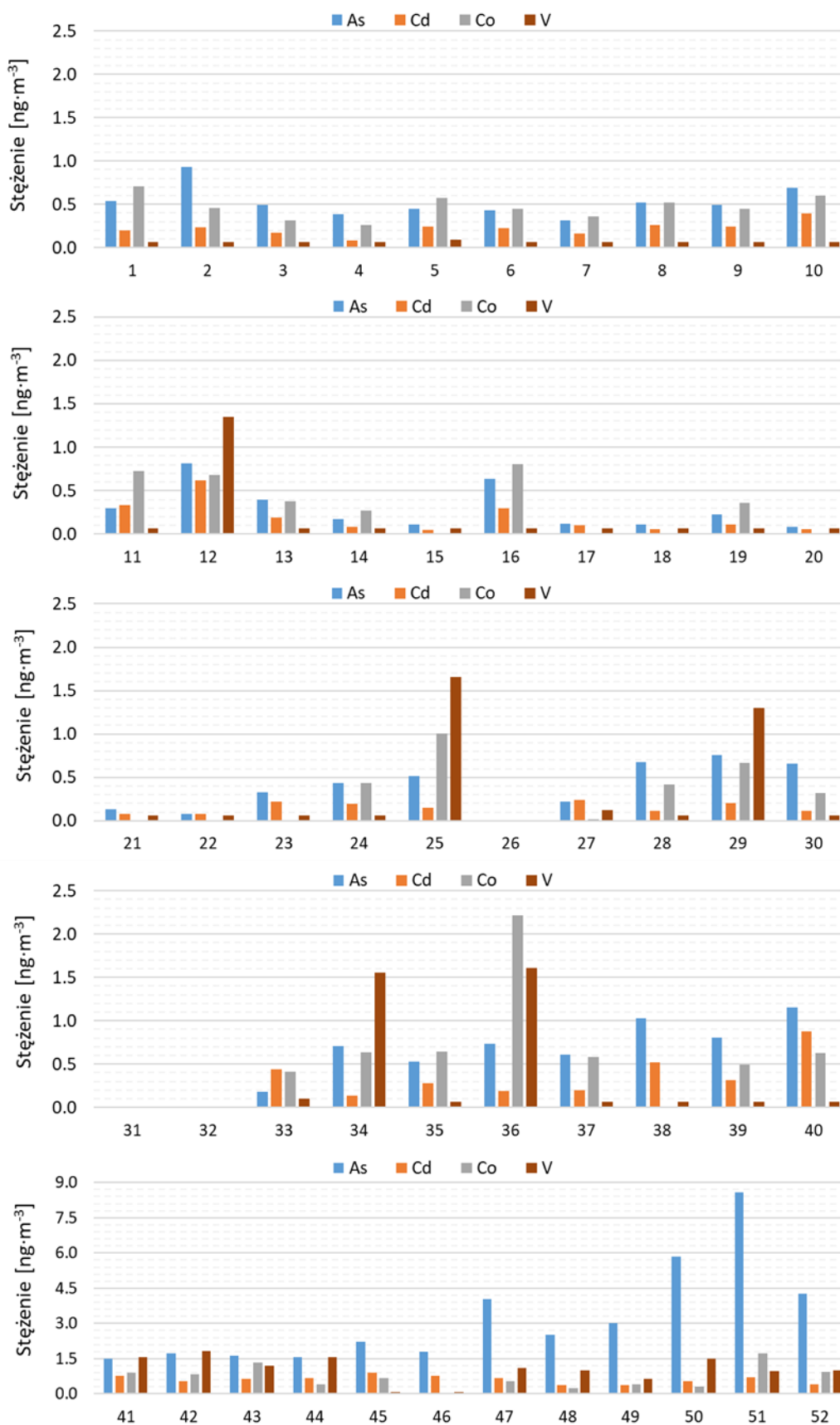
Tabela 5. Stężenia wybranych pierwiastków śladowych [ng·m⁻³] w tygodniowych próbkach pyłu PM₁₀ ze Skawiny (okres: 03.01.2022–01.01.2023 r.)

Nr próbki łączonej	Stężenie metali [ng·m ⁻³] w poszczególnych okresach pomiarowych											Udział w PM ₁₀ [%]
	As	Cd	Co	Cr	Cu	Ni	Zn	Al	Pb	V	Suma metali	
1	0.54	0.20	0.71	6.58	6.58	1.99	18.11	304.53	6.97	0.07	346.28	1.19
2	0.93	0.24	0.46	5.70	5.03	1.74	24.37	246.27	10.01	0.06	294.81	0.86
3	0.49	0.17	0.31	2.85	2.44	0.75	14.52	164.37	5.14	0.06	191.10	0.49
4	0.38	0.08	0.26	2.44	1.71	0.65	9.33	177.84	1.90	0.06	194.67	0.79
5	0.45	0.24	0.57	7.99	5.95	2.00	22.51	373.22	6.06	0.09	419.08	2.50
6	0.43	0.22	0.45	4.36	4.82	1.15	23.85	255.60	4.97	0.06	295.91	1.13
7	0.31	0.17	0.36	3.22	3.27	0.77	14.52	204.32	3.18	0.06	230.18	0.64
8	0.52	0.26	0.52	5.70	6.22	1.61	24.89	243.68	7.67	0.06	291.14	0.96
9	0.50	0.24	0.45	3.84	4.93	1.46	29.56	176.83	8.25	0.06	226.11	0.37
10	0.69	0.39	0.60	6.74	6.74	1.98	41.48	328.72	12.34	0.06	399.74	0.64
11	0.30	0.33	0.72	3.01	3.27	0.72	24.38	296.14	8.04	0.06	336.97	0.34
12	0.81	0.62	0.68	8.81	11.41	2.44	60.14	622.17	14.98	1.35	723.43	0.85
13	0.39	0.19	0.38	4.72	3.94	1.16	26.45	247.36	5.02	0.06	289.67	0.82
14	0.18	0.08	0.27	2.44	2.18	0.71	22.81	171.09	7.62	0.06	207.44	1.22
15	0.11	0.05	0.01	1.04	1.24	0.17	5.19	47.34	0.48	0.06	55.69	0.17
16	0.64	0.30	0.81	7.78	5.70	1.91	31.11	250.94	9.75	0.06	308.99	0.79
17	0.12	0.10	0.01	1.61	2.07	0.55	14.52	61.70	14.47	0.06	95.21	0.26
18	0.11	0.06	0.01	1.09	1.09	0.38	6.74	55.99	0.31	0.06	65.84	0.18
19	0.23	0.11	0.36	4.93	4.87	1.16	14.52	271.20	2.46	0.06	299.90	0.76
20	0.09	0.06	0.01	0.73	1.50	0.14	7.78	101.10	0.30	0.06	111.77	0.36
21	0.13	0.08	0.01	1.19	2.49	0.39	11.93	221.41	1.84	0.06	239.53	0.98
22	0.08	0.08	0.01	0.26	1.92	0.15	4.41	76.74	1.63	0.06	85.34	0.27
23	0.33	0.22	0.01	8.81	3.79	2.22	27.48	414.81	9.13	0.06	466.87	2.16
24	0.44	0.19	0.44	5.70	3.32	2.77	21.78	312.65	8.09	0.06	355.44	1.93
25	0.52	0.15	1.01	9.33	8.30	3.57	39.93	1057.85	9.49	1.66	1131.81	4.74
27	0.22	0.24	0.02	0.50	2.38	0.03	19.83	51.55	7.76	0.12	82.64	0.83
28	0.68	0.11	0.42	4.56	2.54	2.65	21.26	333.90	6.33	0.06	372.52	3.69
29	0.76	0.21	0.66	9.33	7.78	5.17	66.37	622.18	8.92	1.30	722.66	2.74
30	0.66	0.11	0.32	2.23	6.22	1.91	21.78	389.93	4.60	0.06	427.83	1.54
33	0.18	0.44	0.41	4.45	4.92	0.02	38.27	513.93	9.29	0.10	572.02	1.42
34	0.71	0.14	0.63	1.97	5.18	0.31	25.92	492.01	6.17	1.56	534.60	1.66
35	0.53	0.27	0.64	3.32	6.74	0.39	32.15	387.35	8.09	0.06	439.55	1.61
36	0.74	0.19	2.21	5.70	6.74	1.07	40.44	606.59	7.67	1.61	672.95	1.70
37	0.61	0.20	0.59	3.63	5.19	0.81	32.67	221.45	6.95	0.06	272.15	2.30
38	1.03	0.52	0.01	2.02	7.26	0.58	45.10	133.76	12.75	0.06	203.10	1.12
39	0.81	0.32	0.49	2.44	9.85	0.21	34.74	308.51	8.66	0.06	366.08	1.84
40	1.15	0.88	0.63	2.07	7.78	0.29	38.88	257.15	15.40	0.06	324.29	1.21
41	1.49	0.78	0.89	7.78	13.48	1.49	70.00	157.64	16.85	1.56	271.96	0.50
42	1.73	0.54	0.82	8.30	14.00	2.97	57.55	302.26	13.74	1.81	403.71	0.96
43	1.64	0.63	1.34	7.26	10.37	2.75	75.70	309.54	13.48	1.19	423.89	1.22
44	1.56	0.68	0.39	7.26	9.85	2.57	63.25	305.37	15.86	1.56	408.35	0.90
45	2.21	0.90	0.66	5.70	11.41	2.39	66.37	248.37	15.09	0.06	353.16	0.75
46	1.80	0.78	0.01	5.18	8.81	2.42	78.29	280.50	16.28	0.06	394.14	0.94
47	4.02	0.68	0.54	6.92	14.78	3.01	85.11	283.65	23.96	1.10	423.77	0.83
48	2.52	0.38	0.24	4.92	8.96	2.68	59.95	280.95	14.04	1.00	375.63	0.89

Nr próbki łączonej	Stężenie metali [ng·m ⁻³] w poszczególnych okresach pomiarowych											Udział w PM ₁₀ [%]
	As	Cd	Co	Cr	Cu	Ni	Zn	Al	Pb	V	Suma metali	
49	3.03	0.39	0.42	6.51	8.46	3.00	53.47	256.74	13.21	0.62	345.84	0.96
50	5.84	0.54	0.32	5.49	8.54	2.83	80.48	269.09	26.09	1.48	400.72	0.66
51	8.59	0.70	1.74	6.78	17.50	2.97	107.49	255.11	32.63	0.96	434.47	0.52
52	4.27	0.41	0.94	5.79	14.58	2.87	60.35	254.05	17.95	1.02	362.24	0.93
STATYSTYKI OPISOWE												
Cały okres (03.01.2022–01.01.2023 r.)												
Średnia	1.15	0.32	0.51	4.71	6.49	1.59	37.10	289.91	9.83	0.45	352.07	1.17
Odchylenie	1.60	0.24	0.43	2.57	3.99	1.16	24.34	175.74	6.62	0.61	190.20	0.88
Minimum	0.08	0.05	0.01	0.26	1.09	0.02	4.41	47.34	0.30	0.06	55.69	0.17
Maksimum	8.59	0.90	2.21	9.33	17.50	5.17	107.49	1057.85	32.63	1.81	1131.81	4.74
Mediana	0.61	0.24	0.45	4.92	5.95	1.49	29.56	257.15	8.25	0.06	346.28	0.93
Sezon grzewczy (03.01–03.04.2022 r. i 03.10.2022–01.01.2023 r.)												
Średnia	1.79	0.45	0.59	5.61	8.26	1.95	47.35	273.13	12.66	0.56	352.36	0.88
Odchylenie	1.98	0.25	0.35	1.88	4.24	0.87	26.61	87.76	7.29	0.63	104.94	0.41
Minimum	0.30	0.08	0.01	2.07	1.71	0.29	9.33	157.64	1.90	0.06	191.10	0.34
Maksimum	8.59	0.90	1.74	8.81	17.50	3.01	107.49	622.17	32.63	1.81	723.43	2.50
Mediana	1.04	0.39	0.53	5.70	8.12	1.99	47.47	256.95	13.35	0.07	349.72	0.85
Sezon niegrzewczy (04.04–02.10.2022 r.)												
Średnia	0.43	0.18	0.41	3.70	4.49	1.19	25.51	308.87	6.64	0.32	351.74	1.49
Odchylenie	0.29	0.12	0.50	2.89	2.53	1.33	14.92	240.68	3.90	0.57	257.71	1.13
Minimum	0.08	0.05	0.01	0.26	1.09	0.02	4.41	47.34	0.30	0.06	55.69	0.17
Maksimum	1.03	0.52	2.21	9.33	9.85	5.17	66.37	1057.85	14.47	1.66	1131.81	4.74
Mediana	0.44	0.15	0.36	2.44	4.87	0.58	22.81	271.20	7.67	0.06	308.99	1.42

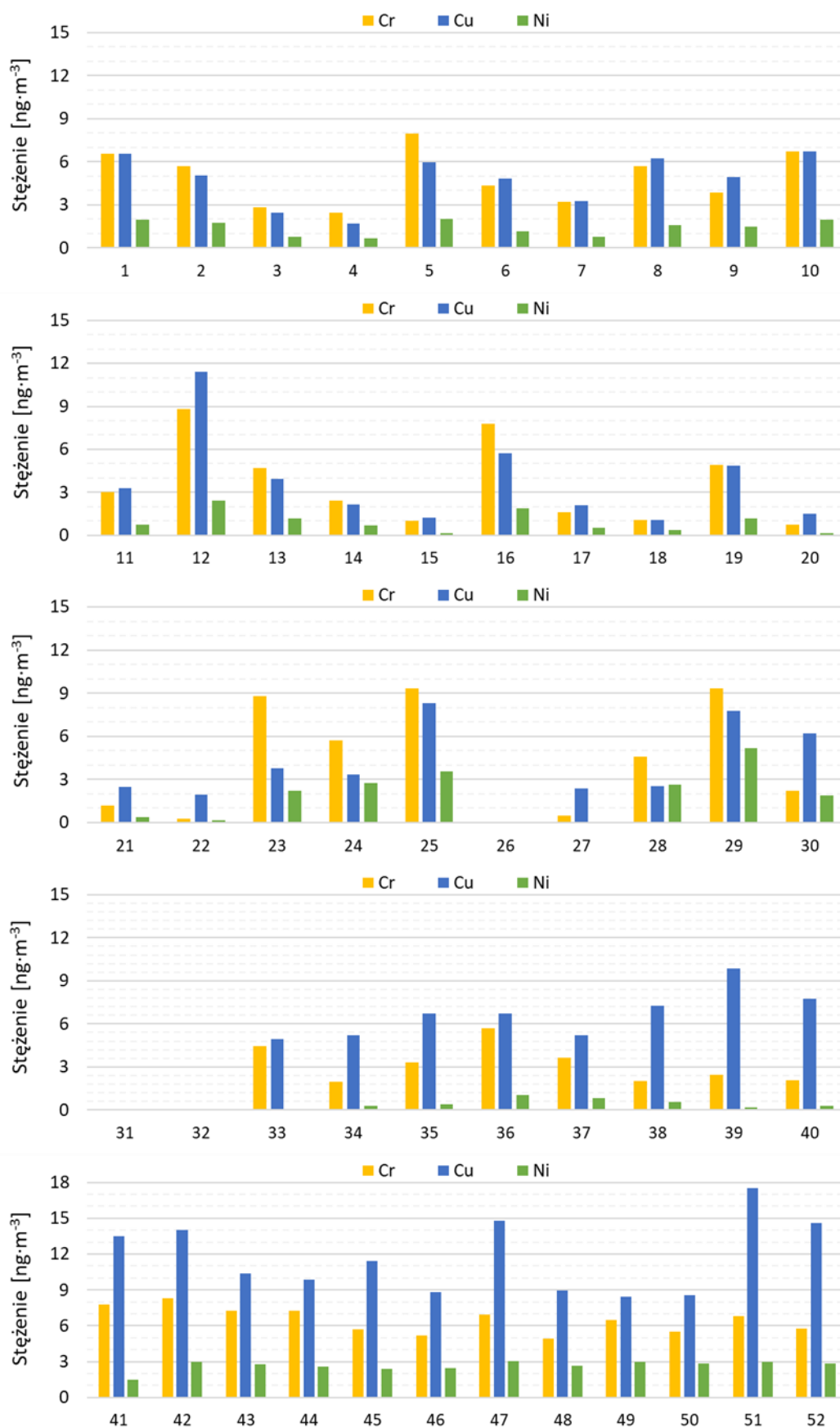
Czcionką pogrubioną zaznaczono pierwiastki dla których ustanowiono wartości docelowe (As (6 ng·m⁻³), Cd (5 ng·m⁻³), Ni (20 ng·m⁻³)) lub dopuszczalne (Pb (500 ng·m⁻³)) (na podstawie RMŚ z dn. 24 sierpnia 2012 r. w sprawie poziomów niektórych substancji w powietrzu (Dz. U. z 2021 r. poz. 845 t.j.))

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



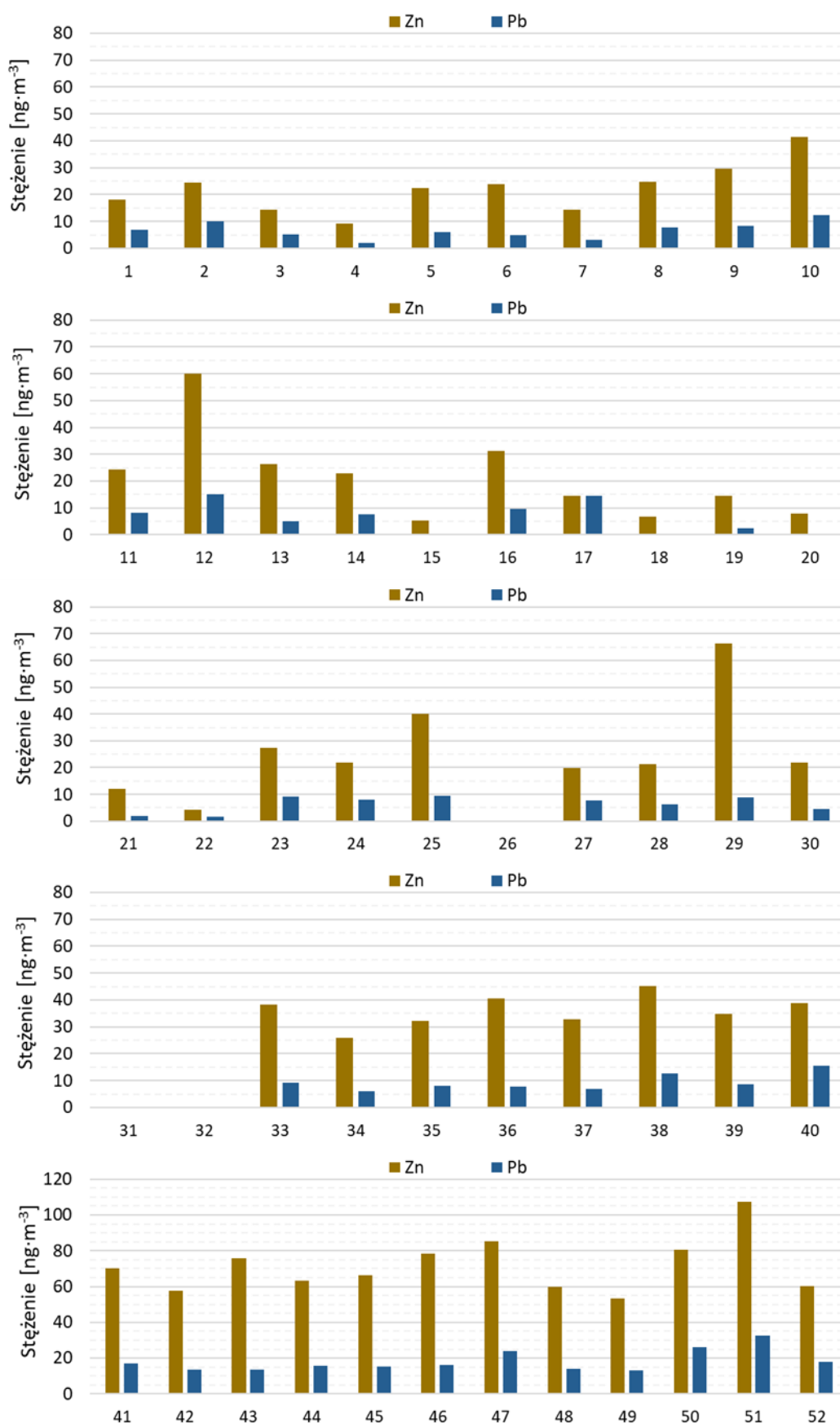
Rysunek 8. Stężenie arsenu (As), kadmu (Cd), kobaltu (Co) i wanadu (V) [ng·m⁻³] w próbkach tygodniowych pyłu PM₁₀ ze Skawiny (okres: 03.01.2022–01.01.2023 r.)

[Źródło: opracowanie własne]



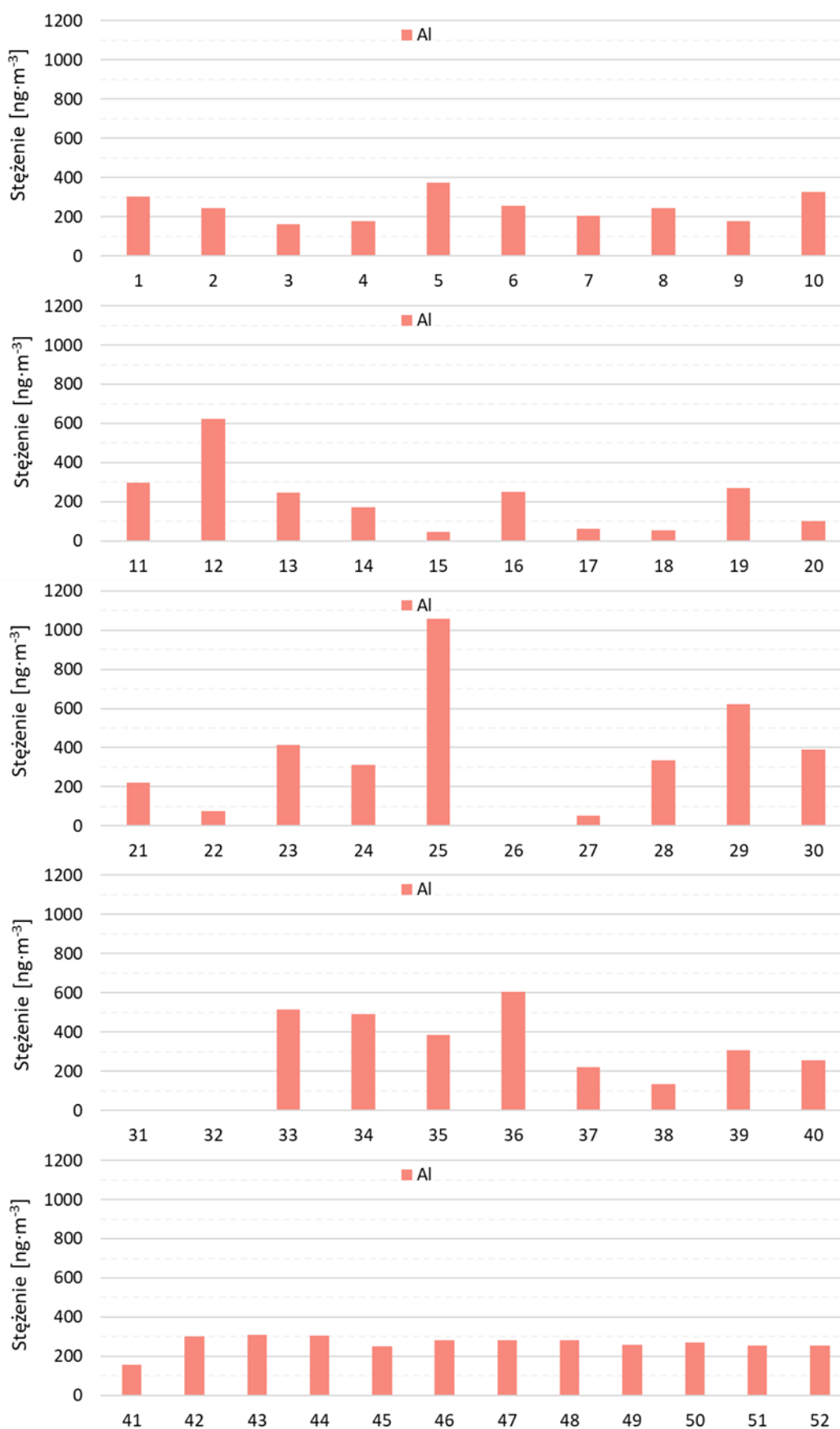
Rysunek 9. Stężenie chromu (Cr), miedzi (Cu) i niklu (Ni) [ng·m⁻³] w próbkach tygodniowych pyłu PM₁₀ ze Skawiny (okres: 03.01.2022–01.01.2023 r.)

[Źródło: opracowanie własne]



Rysunek 10. Stężenie cynku (Zn) i ołowiu (Pb) [ng·m⁻³] w próbkach tygodniowych pyłu PM₁₀ ze Skawiny (okres: 03.01.2022–01.01.2023 r.)

[Źródło: opracowanie własne]



Rysunek 11. Stężenie glinu (Al) [ng·m⁻³] w próbkach tygodniowych pyłu PM₁₀ ze Skawiny (okres: 03.01.2022–01.01.2023 r.)

[Źródło: opracowanie własne]

3.3. Stężenie wybranych WWA w pyłe PM₁₀

W Tabeli 6 zestawiono średnie tygodniowe stężenia WWA w próbkach PM₁₀ za okres 03.01.2022–01.01.2023 r. Stężenia WWA oraz statystyki opisowe wyliczono w Excelu i zestawiono z dokładnością do 10⁻² ng·m⁻³. Graficzną prezentację wyników pokazano na Rysunkach 12-15.

Tabela 6. Stężenia wybranych WWA [ng·m⁻³] w tygodniowych próbkach pyłu PM₁₀ ze Skawiny (okres: 03.01.2022–01.01.2023 r.)

Nr próbki łączonej	Stężenie WWA [ng·m ⁻³] w poszczególnych okresach pomiarowych																Udział w PM ₁₀ [%]	
	Naph	Acy	Ace	Fl	Phen	An	Fluo	Pyr	B(a)A	Chry	B(b)F	B(k)F	B(a)P	I(cd)P	D(ah)A	B(ghi)P		Suma WWA
1	0.55	0.16	0.06	0.11	4.96	1.43	13.93	12.35	16.21	11.59	11.48	11.54	7.69	5.12	2.37	4.77	104.34	0.36
2	0.42	0.28	0.06	0.24	5.67	1.54	14.03	12.56	17.11	12.73	12.82	12.55	7.62	5.70	1.96	4.88	110.17	0.32
3	0.77	0.47	0.17	0.42	7.32	1.73	19.25	17.35	20.74	15.83	15.90	16.08	8.85	8.06	2.46	5.55	140.95	0.36
4	0.57	0.31	0.06	0.16	3.26	1.05	7.96	7.45	10.54	8.37	9.94	9.36	4.84	3.89	1.36	3.26	72.36	0.29
5	2.66	0.19	0.08	0.06	2.29	0.60	5.17	5.11	6.21	5.58	6.59	6.66	4.20	3.45	1.16	2.89	52.90	0.32
6	0.62	0.23	0.06	0.09	3.51	1.05	9.91	9.47	12.57	9.39	10.64	10.83	5.88	4.81	1.43	3.59	84.06	0.32
7	0.96	0.24	0.12	0.15	4.49	1.32	11.71	12.04	20.36	14.34	17.28	16.49	8.97	6.95	1.92	5.20	122.53	0.34
8	0.70	0.32	0.06	0.24	4.61	1.21	9.23	13.17	13.89	10.27	12.49	11.33	6.60	5.79	1.64	5.15	96.70	0.32
9	0.71	0.41	0.06	0.31	7.86	2.21	18.37	19.66	24.87	17.14	21.52	19.34	10.37	9.33	2.50	6.52	161.18	0.27
10	1.10	0.46	0.13	0.54	10.31	2.70	16.39	24.31	22.97	17.23	22.54	18.10	10.20	9.98	2.92	7.37	167.25	0.27
11	0.36	0.22	0.24	0.28	4.34	1.76	15.70	13.61	15.96	9.98	14.71	4.46	8.03	4.91	0.41	8.52	103.49	0.10
12	0.02	0.04	0.06	0.04	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.04	0.05	0.04	0.05	0.05	0.72	0.001
13	0.65	0.20	0.60	0.15	1.44	2.17	2.78	2.98	1.29	0.85	0.04	0.05	0.04	0.05	0.05	0.05	13.38	0.04
14	0.42	0.13	0.06	0.14	0.73	0.31	2.17	1.95	2.40	1.77	2.95	1.28	1.46	1.28	0.05	1.58	18.68	0.11
15	0.43	0.17	0.06	0.15	1.23	0.54	3.75	3.56	4.47	3.11	6.02	1.87	2.86	2.31	0.23	2.87	33.63	0.10
16	0.39	0.18	0.15	0.17	1.39	0.57	4.06	3.43	4.26	3.13	5.86	1.89	2.73	2.04	0.58	3.12	33.94	0.09
17	0.02	0.04	0.06	0.04	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.04	0.05	0.04	0.05	0.05	0.72	0.002
18	0.49	0.14	0.06	0.11	0.49	0.13	1.07	0.96	1.16	1.00	2.18	0.73	0.84	0.88	0.05	1.29	11.57	0.03
19	0.51	0.12	0.06	0.11	0.38	0.05	0.53	0.44	0.49	0.47	0.93	0.34	0.26	0.38	0.05	0.66	5.80	0.01
20	0.51	0.04	0.06	0.11	0.38	0.05	0.63	0.52	0.49	0.48	1.20	0.38	0.21	0.49	0.05	0.69	6.29	0.02
21	0.02	0.04	0.06	0.13	1.31	0.05	0.46	0.36	0.05	0.34	0.83	0.22	0.11	0.45	0.05	0.49	4.95	0.02

Sprawozdanie z pracy, nr C2-203/2022/NP-I/A, Wykonanie pomiarów ciągłych stężeń pyłu PM₁₀

Nr próbki łączonej	Stężenie WWA [ng·m ⁻³] w poszczególnych okresach pomiarowych																	Udział w PM ₁₀ [%]
	Naph	Acy	Ace	Fl	Phen	An	Fluo	Pyr	B(a)A	Chry	B(b)F	B(k)F	B(a)P	I(cd)P	D(ah)A	B(ghi)P	Suma WWA	
22	0.03	0.04	0.06	0.13	1.31	0.05	0.45	0.36	0.05	0.31	0.81	0.22	0.13	0.57	0.05	0.58	5.14	0.02
23	0.05	0.04	0.06	0.13	1.31	0.05	0.24	0.22	0.05	0.16	0.43	0.05	0.21	0.25	0.05	0.38	3.67	0.02
24	0.02	0.04	0.06	0.13	1.30	0.05	0.23	0.16	0.05	0.13	0.50	0.10	0.04	0.37	0.05	0.44	3.65	0.02
25	0.02	0.04	0.06	0.13	1.30	0.05	0.26	0.19	0.05	0.30	2.12	0.46	0.25	0.96	0.05	0.91	7.13	0.03
27	0.56	0.08	0.11	0.24	2.48	0.10	0.10	0.09	0.09	0.11	0.33	0.10	0.07	0.23	0.09	0.52	5.28	0.05
28	0.16	0.04	0.06	0.13	1.31	0.05	0.20	0.13	0.05	0.10	0.31	0.05	0.04	0.22	0.05	0.32	3.21	0.03
29	0.16	0.04	0.06	0.13	1.31	0.05	0.19	0.13	0.05	0.10	0.28	0.05	0.04	0.22	0.05	0.37	3.23	0.01
30	0.17	0.04	0.06	0.13	1.33	0.05	0.24	0.21	0.05	0.11	0.33	0.05	0.04	0.26	0.05	0.39	3.49	0.01
33	0.84	0.14	0.09	0.19	2.02	0.08	0.42	0.48	0.07	0.12	0.34	0.08	0.45	0.26	0.07	0.59	6.22	0.02
34	0.15	0.04	0.06	0.13	1.36	0.05	0.55	0.38	0.05	0.27	0.68	0.18	0.15	0.50	0.05	0.51	5.08	0.02
35	0.61	0.04	0.06	0.13	1.39	0.05	0.65	0.62	0.05	0.17	0.47	0.05	1.05	0.71	0.05	0.74	6.82	0.03
36	0.16	0.04	0.06	0.13	1.34	0.05	0.39	0.25	0.05	0.19	0.60	0.12	0.04	0.36	0.05	0.44	4.27	0.01
37	0.38	0.04	0.06	0.13	1.33	0.05	0.43	0.33	0.05	0.26	0.69	0.18	0.07	0.37	0.05	0.45	4.86	0.04
38	0.26	0.04	0.06	0.13	1.40	0.05	1.84	1.56	0.17	1.32	3.42	1.01	1.82	1.99	0.05	1.56	16.69	0.09
39	0.26	0.04	0.06	0.13	1.38	0.05	1.49	1.25	0.13	1.03	2.61	0.76	1.25	1.81	0.05	1.34	13.64	0.07
40	0.24	0.04	0.06	0.13	1.36	0.05	0.96	0.90	0.10	0.84	2.41	0.70	1.22	1.57	0.05	1.21	11.83	0.04
41	0.02	0.04	0.06	0.04	0.38	0.05	2.08	2.24	6.04	3.78	7.78	2.38	4.91	4.00	0.05	2.36	36.19	0.07
42	0.02	0.04	0.06	0.04	0.05	0.05	1.32	1.38	3.12	2.26	4.75	1.35	3.28	2.47	0.05	1.21	21.44	0.05
43	0.02	0.04	0.06	0.04	0.05	0.05	1.10	1.18	2.96	2.01	5.37	1.68	3.10	2.78	0.05	1.54	22.01	0.06
44	0.02	0.04	0.06	0.04	0.05	0.05	1.26	1.27	3.19	2.28	4.45	1.35	2.44	2.20	0.05	1.35	20.09	0.04
45	0.02	0.04	0.06	0.04	0.70	0.36	4.88	5.26	13.66	8.29	12.65	3.86	8.49	6.33	0.05	4.34	69.03	0.15
46	0.02	0.04	0.06	0.04	1.81	0.66	7.10	6.53	10.51	7.07	9.34	2.77	5.57	4.45	0.05	2.66	58.69	0.14
47	0.02	0.04	0.06	0.11	2.52	0.80	8.86	9.01	15.75	10.66	9.79	3.26	6.48	4.77	0.05	3.86	76.04	0.15
48	0.05	0.04	0.06	0.04	1.52	0.50	5.45	5.18	9.48	7.53	7.13	2.28	4.53	3.11	0.05	2.53	49.46	0.12
49	0.12	0.21	0.11	0.15	1.94	1.04	7.16	7.14	10.54	6.49	13.58	4.20	6.18	4.61	0.05	5.95	69.46	0.19
50	0.24	0.66	0.24	0.55	10.08	4.88	25.50	21.29	17.49	10.91	18.22	5.57	9.81	6.00	0.05	8.60	140.09	0.23
51	0.34	1.00	0.30	0.72	14.82	7.51	42.94	31.98	29.36	16.87	32.97	9.82	21.11	10.37	0.05	18.76	238.92	0.29
52	0.19	0.33	0.10	0.23	2.90	1.58	8.60	8.06	11.15	6.49	16.65	5.55	8.81	6.04	0.05	6.05	82.76	0.21

Sprawozdanie z pracy, nr C2-203/2022/NP-I/A, Wykonanie pomiarów ciągłych stężeń pyłu PM₁₀

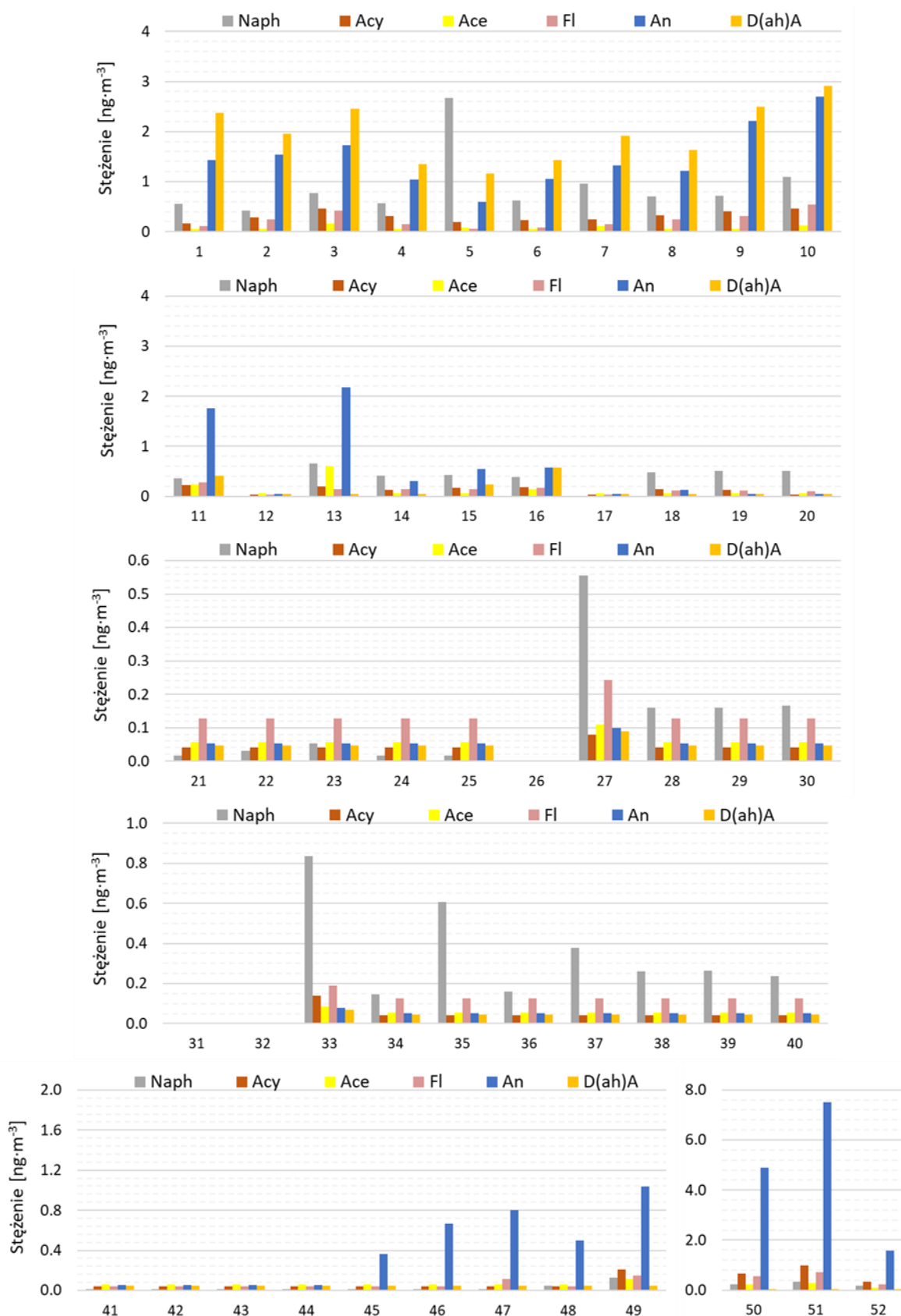
Nr próbki łączonej	Stężenie WWA [ng·m ⁻³] w poszczególnych okresach pomiarowych																Udział w PM ₁₀ [%]	
	Naph	Acy	Ace	Fl	Phen	An	Fluo	Pyr	B(a)A	Chry	B(b)F	B(k)F	B(a)P	I(cd)P	D(ah)A	B(ghi)P		Suma WWA
Cały okres (03.01.2022–01.01.2023 r.)																		
Średnia	0.37	0.16	0.09	0.16	2.57	0.80	5.76	5.49	6.74	4.77	6.84	3.91	3.74	2.93	0.46	2.83	47.63	0.12
Odchylenie	0.44	0.19	0.09	0.14	3.00	1.36	8.25	7.37	8.20	5.51	7.47	5.42	4.29	2.88	0.82	3.32	55.39	0.12
Minimum	0.02	0.04	0.06	0.04	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.04	0.05	0.04	0.05	0.05	0.05	0.72	0.00
Maksimum	2.66	1.00	0.60	0.72	14.82	7.51	42.94	31.98	29.36	17.23	32.97	19.34	21.11	10.37	2.92	18.76	238.92	0.36
Mediana	0.26	0.04	0.06	0.13	1.38	0.10	1.84	1.56	2.96	2.01	4.45	1.35	2.44	2.04	0.05	1.54	20.09	0.07
Sezon grzewczy (03.01–03.04.2022 r. i 03.10.2022–01.01.2023 r.)																		
Średnia	0.44	0.23	0.12	0.19	3.78	1.40	10.06	9.67	12.16	8.42	11.58	6.98	6.51	4.88	0.80	4.55	81.77	0.19
Odchylenie	0.56	0.23	0.12	0.18	3.72	1.64	9.40	8.05	7.91	5.30	7.41	5.93	4.22	2.68	1.01	3.76	56.91	0.12
Minimum	0.02	0.04	0.06	0.04	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.04	0.05	0.04	0.05	0.05	0.05	0.72	0.00
Maksimum	2.66	1.00	0.60	0.72	14.82	7.51	42.94	31.98	29.36	17.23	32.97	19.34	21.11	10.37	2.92	18.76	238.92	0.36
Mediana	0.29	0.20	0.06	0.14	2.71	1.05	8.28	7.75	11.86	8.33	11.06	5.00	6.33	4.79	0.05	4.10	74.20	0.20
Sezon niegrzewczy (04.04–02.10.2022 r.)																		
Średnia	0.29	0.07	0.06	0.13	1.21	0.11	0.89	0.77	0.62	0.65	1.48	0.44	0.62	0.74	0.08	0.88	9.04	0.04
Odchylenie	0.23	0.05	0.02	0.04	0.52	0.15	1.10	0.99	1.29	0.90	1.69	0.56	0.86	0.67	0.11	0.78	8.96	0.03
Minimum	0.02	0.04	0.06	0.04	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.04	0.05	0.04	0.05	0.05	0.05	0.72	0.00
Maksimum	0.84	0.18	0.15	0.24	2.48	0.57	4.06	3.56	4.47	3.13	6.02	1.89	2.86	2.31	0.58	3.12	33.94	0.11
Mediana	0.26	0.04	0.06	0.13	1.31	0.05	0.45	0.36	0.05	0.27	0.69	0.18	0.21	0.45	0.05	0.58	5.28	0.02

[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⁻³) (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.))

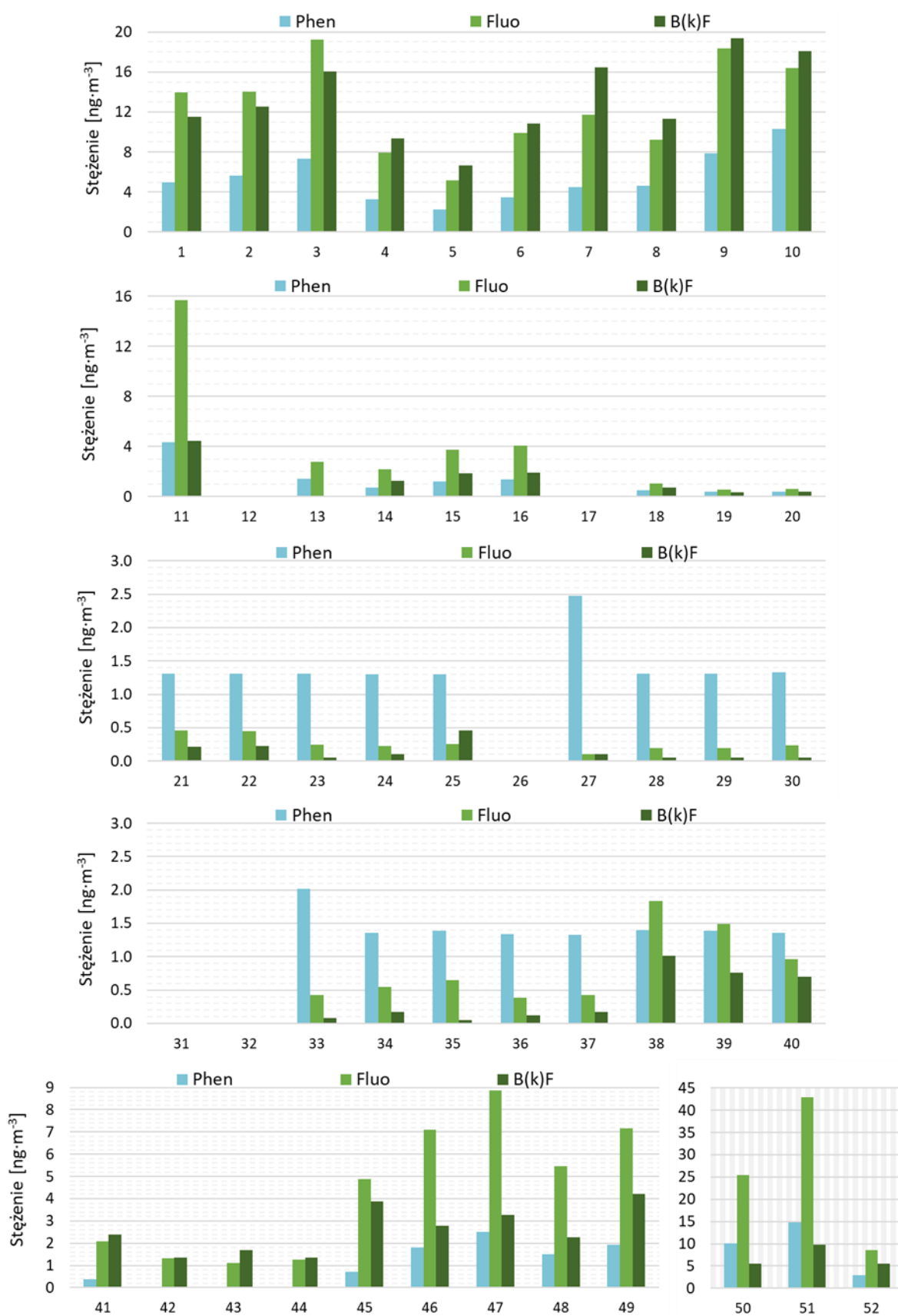
Kursywą oznaczono wyniki poniżej granicy wykrywalności – w przypadku gdy zawartość danego WWA była niższa niż granica wykrywalności, otrzymany wynik zastępowano ½ wartości tej granicy.



Rysunek 12. Stężenie wybranych WWA [$\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$] (Naph, Acy, Ace, Fl, An, D(ah)A) w próbkach tygodniowych pyłu PM₁₀ ze Skawiny (okres: 03.01.2022–01.01.2023 r.)

[Źródło: opracowanie własne]

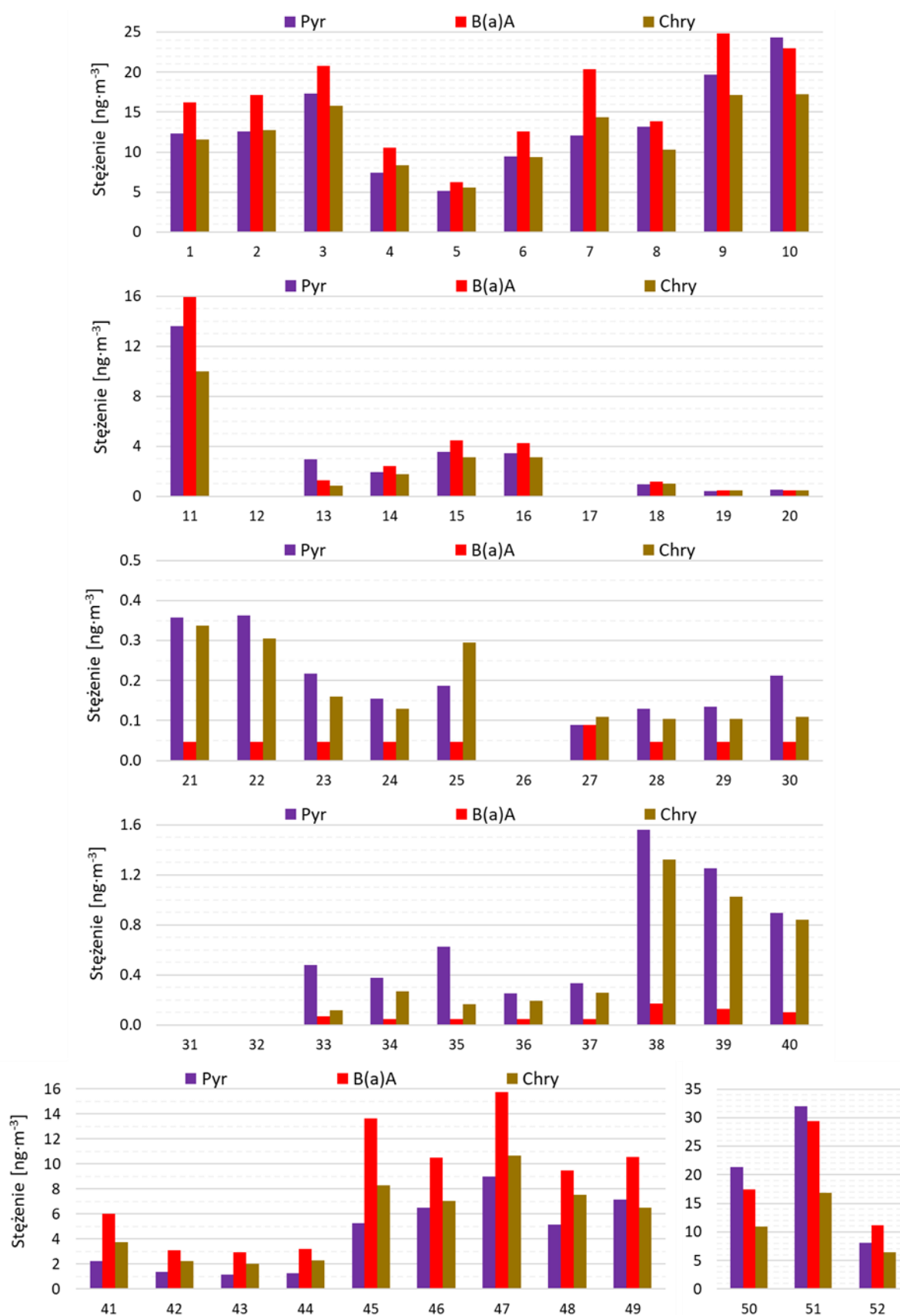
(Oznaczenia: Naph – naftalen; Acy – acenaftylen; Ace – acenaften; Fl – fluoren; An – antracen; D(ah)A – dibenzo(ah)antracen)



Rysunek 13. Stężenie wybranych WWA [ng·m⁻³] (Phen, Fluo, B(k)F) w próbkach tygodniowych pyłu PM₁₀ ze Skawiny (okres: 03.01.2022–01.01.2023 r.)

[Źródło: opracowanie własne]

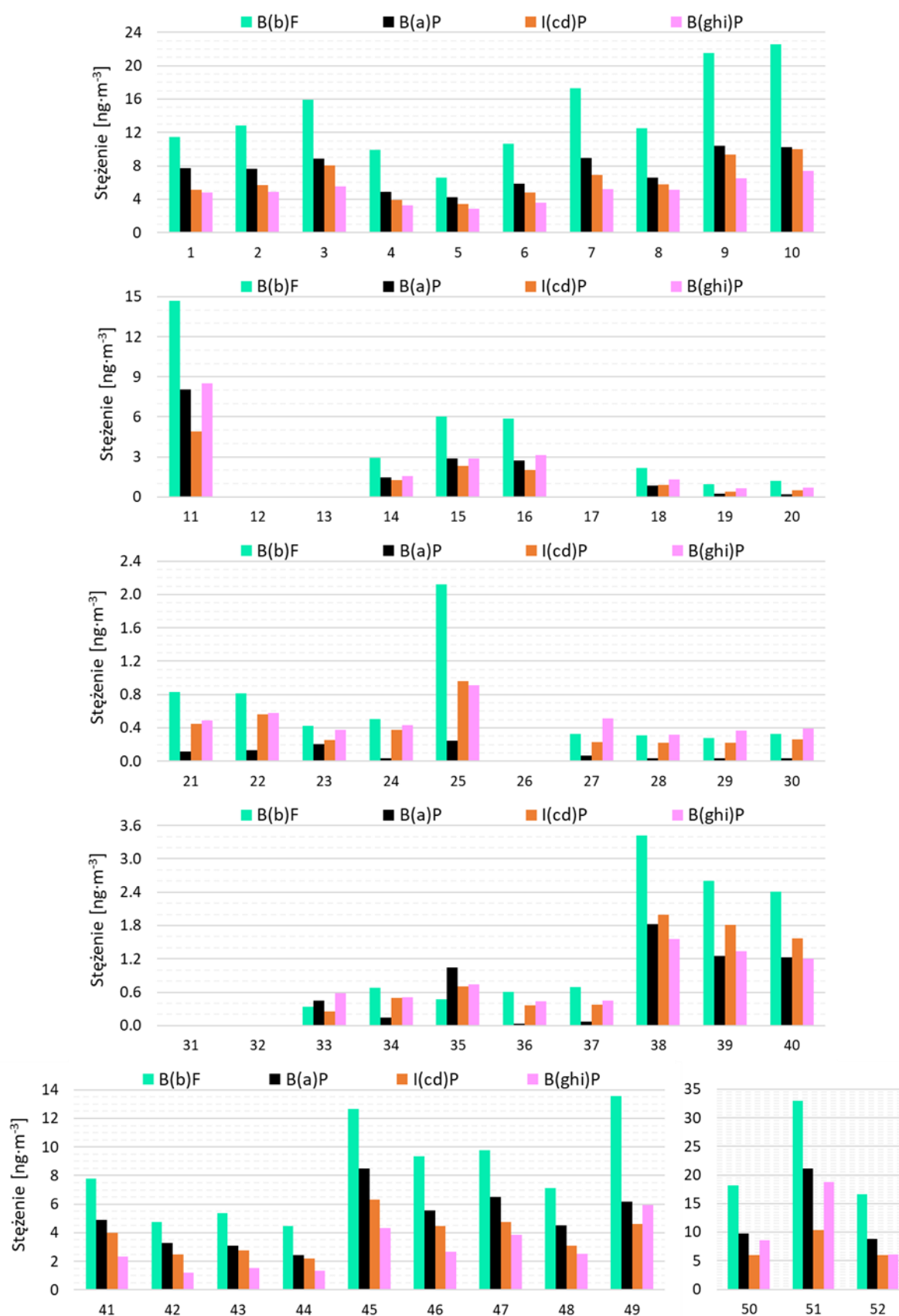
(Oznaczenia: Phen – fenantren; Fluo – fluorantenu; B(k)F – benzo(k)fluoranten)



Rysunek 14. Stężenie wybranych WWA [ng·m⁻³] (Pyr, B(a)A), Chry) w próbkach tygodniowych pyłu PM₁₀ ze Skawiny (okres: 03.01.2022–01.01.2023 r.)

[Źródło: opracowanie własne]

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



Rysunek 15. Stężenie wybranych WWA [ng·m⁻³] (B(b)F, B(a)P, I(cd)P, B(ghi)P) w próbkach tygodniowych pyłu PM₁₀ ze Skawiny (okres: 03.01.2022–01.01.2023 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 1.01–31.12.2022 r. (365 dni) uzyskano 337 ważnych danych o stężeniu dobowym PM₁₀ (pokrycie: 92%), 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), został spełniony. Podobnie jest w przypadku stężeń pierwiastków śladowych i WWA (pokrycie: 94%). 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 PM₁₀ w Skawinie przyjmowały wartości z przedziału 6.24–161.06 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ (Tabela 4). Średnia z całego okresu pomiarowego (obliczana na podstawie stężeń 24 h) wynosiła 37.07 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, co stanowiło ok. 93% dopuszczalnego średniorocznego stężenia PM₁₀ (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.). Stężenie średnioroczne PM₁₀ uzyskane w 2022 r. było porównywalne z wartościami otrzymanymi w latach 2021 i 2020 r. (odpowiednio: 36.66 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ i 37.61 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$), natomiast niższe w odniesieniu do średniego poziomu z 2019 r. (42.28 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$).

Stężenia PM₁₀ wykazywały wyraźną zmienność sezonową (Tabela 4, Rysunek 2-3), podobnie jak miało to miejsce w latach 2019–2021. Wysokie stężenia PM₁₀ w sezonie grzewczym 2022 r. (średnio: 45.73 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) wynikały ze wzrostu aktywności lokalnych źródeł energetycznych i jednocześnie – szeregu niekorzystnych zjawisk meteorologicznych (m.in. z niższej temperatury powietrza i ograniczonej ilości opadów atmosferycznych, Rysunek 4), utrudniających dyspersję i usuwanie zanieczyszczeń. Niższe niż w sezonie grzewczym, ale wciąż stosunkowo wysokie stężenia PM₁₀ w sezonie wiosenno-letnim (średnio: 27.02 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) sugerują, że ważną rolę w rozkładzie stężenia PM₁₀ w badanym obszarze odgrywają lokalne źródła przemysłowe i procesy wtórnego pylenia z powierzchni utwardzonych (np. drogi, place) oraz pylenie z powierzchni odkrytego gruntu. W analizowanym okresie pomiarowym odnotowano łącznie 75 przypadków przekroczeń dopuszczalnego średniodobowego stężenia PM₁₀, 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 59 takich przypadków w sezonie grzewczym i 16 przypadków przekroczeń w sezonie niegrzewczym. Zatem warunek dotyczący maksymalnej

liczby dni z przekroczeniami dopuszczalnego średniodobowego stężenia PM₁₀ (tj. 35 dni w roku kalendarzowym) nie został dotrzymany. Uzyskane wyniki, podobnie jak to miało miejsce w latach 2019–2021, wskazują na występowanie poważnego problemu w zakresie narażenia okolicznych mieszkańców z tytułu inhalacji pyłu zawieszonego PM₁₀ i sygnalizują konieczność podjęcia działań służących poprawie jakości powietrza w monitorowanym obszarze. Pomimo tego liczba przypadków przekroczeń z roku na rok sukcesywnie spada – ilość dni ze stężeniem PM₁₀ powyżej 50 µg·m⁻³ wynosiła 79, 83 i 85 przypadków, odpowiednio w latach 2021, 2020 i 2019.

Najwyższe stężenia PM₁₀ występowały przy adwekcji mas powietrza z sektorów zachodnich, a dokładnie: WNW (65.49 µg·m⁻³) > NW (59.47 µg·m⁻³) > WSW (48.01 µg·m⁻³) > SW (47.50 µg·m⁻³). Stosunkowo wysokie stężenia PM₁₀, na tle pozostałych sektorów, notowano również przy wiatrach wiejących z kierunku północnego (38.28 µg·m⁻³). Różne stężeń PM₁₀ wskazywały zatem, że obszarami źródłowymi o potencjalnie największej roli w kształtowaniu wysokich poziomów PM₁₀ 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 PM₁₀ okazała się spójna z obserwacjami, poczynionymi w poprzednich latach.

Badania składu chemicznego wykazały obecność w pyłe zawieszonym wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (Tabela 6, Rysunek 12-16), 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 PM₁₀ był bardzo niewielki i wynosił ~0.12%; porównywalne udziały odnotowano w roku 2021 i 2020 (odpowiednio: ~0.11% i ~0.18%), natomiast wyższą wartość zarejestrowano w 2019 r. (~1.25%). Podobnie jak w poprzednich latach, również w 2022 r. zarówno bezwzględne (stężenia) jak i względne (udziały) poziomy WWA wykazywały wyraźną zmienność sezonową, z wyższymi wartościami w sezonie grzewczym (średnio: 81.77 µg·m⁻³, ~0.19%) w porównaniu do sezonu niegrzewczego (średnio: 9.04 µg·m⁻³, ~0.04%). Obserwowane wahania czasowe były analogiczne jak w przypadku stężeń PM₁₀ i wynikały ze zmiany natężenia antropogenicznych źródeł emisji i fluktuacji lokalnych warunków meteorologicznych. Uwagę zwraca systematyczny wzrost stężeń większości WWA od początku listopada aż do wyjątkowo wysokich poziomów stwierdzanych w 2. połowie grudnia, kiedy to notowano również najniższe temperatury powietrza i najwyższe stężenia PM₁₀.

W pyłe PM₁₀ z badanego obszaru odnotowano relatywnie wysokie stężenia kancerogennego benzo(a)pirenu, które przyjmowały wartości z przedziału od 0.04 aż do 21.11 ng·m⁻³ w 2. połowie grudnia (19–25.12.2022 r.). Średnie stężenie B(a)P w całym okresie pomiarowym wynosiło 3.74 ng·m⁻³ i było blisko 4-krotnie wyższe niż limitowane prawem docelowe średnioroczne stężenie B(a)P, równe 1 ng·m⁻³ (Rozporządzenie Ministra Środowiska z dn. 24 sierpnia 2012 r. (Dz.U. z 2021 r. poz. 845 t.j.)). Wskazuje to na potencjalnie wysokie ryzyko zdrowotne narażenia okolicznych mieszkańców na inhalację cząstek PM₁₀, zawierających B(a)P oraz inne WWA, w szczególności w sezonie grzewczym. Warto zauważyć, że średnie roczne stężenie B(a)P uzyskane w 2022 r. było wyższe w porównaniu z rokiem poprzednim (2.62 ng·m⁻³), natomiast osiągnęło niższe wartości w odniesieniu do stężeń notowanych w latach 2020 i 2019 (odpowiednio: 6.59 i 4.26 ng·m⁻³).

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 rejestrowanymi w sezonie grzewczym (średnio: 6.51 ng·m⁻³) i niegrzewczym (średnio: 0.62 ng·m⁻³). 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 0.40 do 0.60 (przeciętnie: 0.52). Za dużą rolę procesów spalania przemawiają również wartości stosunku stężenia benzo(a)antracenu do sumy stężeń benzo(a)antracenu i chryzenu (od 0.10 do 0.64, przeciętnie: 0.45) (Dvorská i inni, 2011, Slezakova i inni, 2010). Prawidłowości związane z rozkładem stężenia WWA w badanym obszarze w 2022 r. okazały się spójne z obserwacjami poczynionymi w latach 2019–2021.

Biorąc pod uwagę stężenie średnie w całym okresie pomiarowym, analizowane pierwiastki śladowe w PM₁₀ z punktu pomiarowego w Skawinie można uporządkować wg następującej kolejności: Al (289.91 ng·m⁻³) > Zn (37.10 ng·m⁻³) > Pb (9.83 ng·m⁻³) > Cu (6.49 ng·m⁻³) > Cr (4.71 ng·m⁻³) > Ni (1.59 ng·m⁻³) > As (1.15 ng·m⁻³) > Co (0.51 ng·m⁻³) > V (0.45 ng·m⁻³) > Cd (0.32 ng·m⁻³) (Tabela 5). Kolejność ta jest niemal identyczna z uszeregowaniem uzyskanym w 2021 r. oraz w poprzednich latach (w 2021 r. stężenie Cr było wyższe niż stężenie Cu). Średnie sumaryczne stężenie oznaczanych składników w całym okresie pomiarowym wynosiło 352.07 ng·m⁻³, w proporcji 352.36 ng·m⁻³ – sezon grzewczy i 351.74 ng·m⁻³ – sezon niegrzewczy (Tabela 5). Pomimo braku wyraźnej zmienności sezonowej sumy analizowanych

pierwiastków śladowych, na ogół wyższe poziomy poszczególnych związków rejestrowano w sezonie grzewczym (serie: 1-5 i 33-52); wyjątkami są tutaj glin – z wyższymi stężeniami notowanymi w sezonie niegrzewczym (serie: 6-32) – oraz kobalt z porównywalnymi stężeniami w obu okresach uśredniania (Tabela 5, Rysunek 8-11). Udział omawianej grupy składników w stężeniach PM₁₀ – wynoszący w całym okresie pomiarowym średnio ~1.17% – był wyższy w okresie wiosenno-letnim (średnio: ~1.49%) w porównaniu do jesienno-zimowego (średnio: ~0.88%). Obserwowana zmienność sezonowa może wskazywać na dużą rolę przemysłowych i komunikacyjnych źródeł emisji, co potwierdzają wysokie stężenia glinu i cynku w próbkach PM₁₀ 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: 4.71 ng·m⁻³) – wyższe w porównaniu do wartości rejestrowanych na innych stanowiskach pomiarowych w Polsce – np. Zabrze – 1.7 ng·m⁻³, Łódź – 3.3 ng·m⁻³, Warszawa – 1.2 ng·m⁻³ (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 Rakim działanie kancerogenne wykazują związki chromu (VI). W ramach prowadzonych badań oznaczano jednak całkowitą zawartość Cr w PM₁₀. Stężenia metali objętych regulacjami prawnymi – As, Cd, Ni i Pb były stosunkowo niskie i nie przekraczały poziomów dopuszczalnych (Pb: 500 ng·m⁻³) i docelowych (As, Cd i Ni: odpowiednio 6, 5 i 20 µg·m⁻³) (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 1.01.2022 r. do 31.12.2022 r. włącznie, w odniesieniu do oceny zmienności średniodobowego stężenia pyłu zawieszonego PM₁₀ oraz okres od 3.01.2022 r. do 01.01.2023 r. w odniesieniu do oceny jakościowej składanych (tygodniowych) próbek PM₁₀, w zakresie zawartości wybranych pierwiastków śladowych i wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych.

Uzyskane wyniki pozwoliły stwierdzić stosunkowo wysokie stężenia pyłu zawieszonego PM₁₀, niemal identyczne jak w 2021 r. Średnie stężenie PM₁₀ w analizowanym okresie pomiarowym wynosiło 37.07 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, a więc ~93% dopuszczalnego średniorocznego poziomu PM₁₀ (40 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$). Naruszenie standardów jakości powietrza dotyczyło przekroczenia dopuszczalnej prawem częstość przekraczania dopuszczalnego średniodobowego stężenia PM₁₀ (50 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$). W analizowanym okresie pomiarowym odnotowano 75 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 (59 przypadków), ale również w okresie niegrzewczym (16 przypadków). Uzyskane wyniki wskazują na występowanie poważnego problemu w zakresie narażenia okolicznych mieszkańców z tytułu inhalacji pyłu zawieszonego PM₁₀, podobnie jak to miało miejsce w latach 2019–2021. Pomimo tego liczba przypadków przekroczeń z roku na rok sukcesywnie spada – ilość dni ze stężeniem PM₁₀ powyżej 50 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ wynosiła 79, 83 i 85 przypadków, odpowiednio w latach 2021, 2020 i 2019.

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 PM₁₀. 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, zwłaszcza w sezonie grzewczym. Średnie stężenie B(a)P w całym okresie pomiarowym wynosiło 3.74 $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$ i było wyższe w porównaniu z rokiem poprzednim (2.62 $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$), jakkolwiek osiągnęło niższe wartości w odniesieniu do stężeń notowanych w latach 2020 i 2019 (odpowiednio: 6.59 i 4.26 $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$).

Analiza składu pierwiastkowego sugerowała wzbogacenie pyłu PM₁₀ substancjami pochodzącymi z przetwórstwa aluminium (Al, Zn), w związku z wysokimi i porównywalnymi

w obu sezonach stężeniami Al. Stężenia metali 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 PM₁₀ i 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 stężenia PM₁₀ 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_{2,5} i PM₁₀ 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 PM₁₀

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 PM₁₀ oraz związanych z nim pierwiastków śladowych i wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA). Kampania pomiarowa obejmowała okres od 01.01.2022 r. do 30.11.2022 r. – w zakresie oceny zmienności średniodobowego stężenia pyłu zawieszonego PM₁₀ oraz okres od 3.01.2022 r. do 01.01.2023 r. w odniesieniu do oceny jakościowej składanych (tygodniowych) próbek PM₁₀. Stężenia pyłu zawieszonego PM₁₀ w 2022 r. były wysokie – zidentyfikowano łącznie 75 przypadków przekroczeń wartości dopuszczalnej dla średniego dobowego stężenia PM₁₀ (50 µg·m⁻³). Obecność WWA związana była z procesami niepełnego spalania paliw i innych substancji palnych nieznanego pochodzenia. Stwierdzono blisko 4-krotne przekroczenie średniorocznej wartości docelowej B(a)P. Analiza składu pierwiastkowego sugerowała wzbogacenie pyłu PM₁₀ substancjami pochodzącymi z przetwórstwa aluminium (Al, Zn). Stężenia metali objętych regulacjami prawnymi – As, Cd, Ni i Pb były stosunkowo niskie i nie przekraczały wartości docelowych i dopuszczalnych.