

Przegląd Naukowy – Inżynieria i Kształtowanie Środowiska nr 66, 2014: 347–359
(Prz. Nauk. Inż. Kszt. Środ. 66, 2014)

Scientific Review – Engineering and Environmental Sciences No 66, 2014: 347–359
(Sci. Rev. Eng. Env. Sci. 66, 2014)

**Krzysztof KLEJNOWSKI, Patrycja ROGULA-KOPIEC,
Wioletta ROGULA-KOZŁOWSKA**

Institut Podstaw Inżynierii Środowiska PAN
Institute of Environmental Engineering, PAS

Ocena zawartości wtórnego węgla organicznego w drobnym pyle zawieszonym w wybranych obszarach województwa śląskiego*

Assessment of secondary organic carbon content in fine particulate matter in selected place of Silesian Province

Słowa kluczowe: sadza, węgiel organiczny, drobny pył zawieszony, prekursorzy gazowe
Key words: soot, organic carbon, fine particulate matter, gaseous precursors

Wprowadzenie

Substancje bogate w węgiel zawarte w tzw. węglu organicznym (OC – ang. organic carbon) w powietrzu to zarówno pierwotny, jak i wtórny aerozol organiczny. Wtórny aerozol organiczny (SOA – ang. secondary organic aerosol) powstaje w wyniku utleniania gazowych prekursorów, takich jak naturalne reak-

tywne organiczne gazy (terpeny), np. α -pinen czy limonen, oraz prekursorów antropogenicznych z grupy fenoli (Jacobson i inni, 2000). Reakcje te są inicjowane przez występujące w atmosferze rodniki hydroksylowe, ozon i tlenki azotu. Ponad 500 reakcji opisuje formowanie SOA w wyniku reakcji zachodzących w atmosferze (Chen i Griffin, 2005, Griffin i inni, 2006).

Mechanizmy powstawania SOA są bardzo złożone i stały się w ostatnich latach przedmiotem intensywnych badań nie tylko z uwagi na istotne efekty

*W pracy wykorzystano wyniki badań $PM_{2,5}$ prowadzonych w ramach projektu: System informacji o jakości powietrza na obszarze Pogranicza Polsko-Czeskiego w rejonie Śląska i Moraw, AIR SILESIA finansowanego ze środków Programu Operacyjnego Współpracy Transgranicznej Republika Czeska – Rzeczpospolita Polska 2007–2013 CZ.3.22/12.00/09.01610, projektu IPIŚPAN A1-103/2 finansowanego ze środków MNiSW oraz projektu 4210/B/T02/2009/37 finansowanego przez MNiSW. Autorzy pracy dziękują WIOŚ w Katowicach za udostępnienie próbek $PM_{2,5}$ ze stacji pomiarowych w Godowie i Złotym Potoku.

ekologiczne, ale też ze względu na efekty klimatyczne. Przykładowo, produkty przemian i procesów formowania SOA kondensują na cząstkach nieorganicznych soli i uczestniczą w procesach tworzenia kropli chmur.

Z uwagi na słabą znajomość składu chemicznego OC w atmosferze, wynikającą z mnogości źródeł emisji i dynamiki procesów przemian związków organicznych w atmosferze, do oceny zawartości SOA są stosowane często metody pośrednie (Castro i inni, 1999, Gu i inni, 2010, Shen i inni, 2010, Rogula-Kozłowska i Klejnowski, 2013, Rogula-Kozłowska i inni, 2013b, Rogula-Kozłowska i inni, 2014a). Bazując na opisanych w literaturze schematach obliczeniowych oraz stężeniach OC i węgla elementarnego (EC – ang. elemental carbon) we frakcji drobnego pyłu zawieszonego (PM_{2,5} – cząstki o wymiarach nie większych niż 2,5 μm), podjęto próbę rozdzielenia OC w PM_{2,5} na wtórny i pierwotny węgiel organiczny (kolejno SOC – ang. secondary organic carbon, i POC – ang. primary organic carbon) w kilku lokalizacjach w Polsce.

Lokalizacja stanowisk pomiarowych i sposób pobierania próbek

Wykorzystane w pracy wyniki pochodzą z kilku projektów badawczych realizowanych w latach 2009–2012, które dotyczyły określenia składu chemicznego pyłu w obszarach miejskich i pozamiejskich (nazywanych potocznie obszarami tłowymi).

Dwa punkty pomiarowe tłowe były zlokalizowane w Godowie i Złotym Po-

toku w stacjach tzw. tła regionalnego; oba te punkty należą do sieci monitoringu jakości powietrza Wojewódzkiego Inspektoratu Ochrony Środowiska (WIOŚ) w Katowicach. W Godowie i Złotym Potoku próbki pyłu PM_{2,5} pobierano codziennie (próbki całodobowe lub inaczej 24-h). Kolejny punkt pomiarowy tłowy był zlokalizowany w Raciborzu, na terenie stacji synoptycznej Instytutu Meteorologii i Gospodarki Wodnej (IMGW). Całodobowe próbki pyłu PM_{2,5} w tej lokalizacji pobierano co drugi dzień.

Punkty pomiarowe reprezentujące tzw. tło miejskie były zlokalizowane w Katowicach i Zabrze. Ostatni punkt pomiarowy wybrany w obszarze miejskim był zlokalizowany również w Katowicach, ale w bezpośrednim sąsiedztwie autostrady A4; miał on reprezentować tzw. punkt komunikacyjny (obszar gdzie dominuje emisja komunikacyjna). W lokalizacjach miejskich 24-h próbki PM_{2,5} pobierano w trakcie dwudziestodniowych kampanii pomiarowych (Klejnowski i inni, 2012, Klejnowski i inni, 2013).

W Złotym Potoku, Zabrze i Raciborzu pobór próbek odbywał się za pomocą półautomatycznych mierników niskoprzepływowych, a w Godowie i Katowicach próbki pyłu pobierano półautomatycznymi miernikami wysokoprzepływowymi.

Metodyka oznaczania zawartości OC, EC, SOC i POC w PM_{2,5}

Zawartość OC i EC w próbkach PM_{2,5} badano termo-optycznym analizatorem węgla produkcji Sunset Laboratory Inc. Metoda oznaczania polega na odparowaniu i utlenieniu, a następnie kon-

wersji do metanu powstałych produktów i oznaczeniu stężeń metanu detektorem FID. Metodę pomiarową opisano szczegółowo w pracach Roguly-Kozłowskiej i Klejnowskiego (2013), oraz Roguly-Kozłowskiej i innych (2013b).

Stężenie wtórnego węgla organicznego (SOC) zawartego w pyłe $PM_{2,5}$ dla poszczególnych okresów badań (a tym samym okresów uśredniania wyników) wyliczono, korzystając ze wzoru Castro (Castro i inni, 1999, Pio i inni, 2011, Rogula-Kozłowska i Klejnowski, 2013, Rogula-Kozłowska i inni, 2013a, Rogula-Kozłowska i inni, 2013b):

$$SOC = OC - (OC/EC)_{\min} \cdot EC$$

gdzie:

OC – stężenie OC w danym punkcie pomiarowym,

$(OC/EC)_{\min}$ – wartość minimalna w zbiorze wartości OC/EC w punkcie pomiarowym,

EC – stężenie EC w danym punkcie pomiarowym.

Stężenie pierwotnego węgla organicznego POC obliczono jako $POC = OC - SOC$.

Wyniki i dyskusja

Wyniki pomiarów stężeń $PM_{2,5}$, wyniki analiz zawartości OC/EC na stacjach tła, a także wyznaczone udziały SOC i POC w $PM_{2,5}$ i OC zestawiono w tabelach 1–3. Wyniki pomiarów z kampanii pomiarowej w lokalizacjach miejskich w Zabrze i Katowicach oraz wyznaczone udziały SOC i POC przedstawiono w tabeli 4.

Średnie roczne stężenie $PM_{2,5}$ w badanych punktach tła było najwyższe w Godowie, wynosiło $42,6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ i prze-

kraczało wartość dopuszczalną ustaloną na poziomie $25 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (Komisja Europejska, 2008); zakres zmienności stężeń $PM_{2,5}$ wynosił $5,3\text{--}217,7 \mu\text{g}/\text{m}^3$. W Raciborzu stwierdzono również wysoki poziom stężeń wynoszący średnio $35,4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (zakres zmienności $4,7\text{--}178,7 \mu\text{g}/\text{m}^3$). W obszarze tła regionalnego (Złoty Potok) natomiast odnotowano relatywnie jak na obszar województwa śląskiego niskie poziomy stężeń $19,3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (zakres zmienności $3,45\text{--}78,8 \mu\text{g}/\text{m}^3$).

W punkcie pomiarowym reprezentatywnym dla tła miejskiego aglomeracji śląskiej w Katowicach, stwierdzono, że średnie stężenie $PM_{2,5}$ w okresie badań dwukrotnie przekraczało wartość dopuszczalną i wynosiło $49,2 \mu\text{g}/\text{m}^3$, zakres zmienności stężeń wynosił od $14,5$ do $255,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$. W sezonie grzewczym średnie stężenie wynosiło $75,4 \mu\text{g}/\text{m}^3$, zakres zmienności stężeń wynosił od $18,5$ do $255,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$. W okresie niegrzewczym średnie stężenie wynosiło $23,8 \mu\text{g}/\text{m}^3$, a zakres zmienności stężeń wynosił od $14,6$ do $40,2 \mu\text{g}/\text{m}^3$. W punkcie pomiarowym reprezentatywnym dla warunków receptora narażonego głównie na emisję komunikacyjną w aglomeracji śląskiej w Katowicach, stwierdzono, że średnie stężenie $PM_{2,5}$ w okresie badań było nieco niższe niż w punkcie tła miejskiego i wynosiło $39,6 \mu\text{g}/\text{m}^3$, zakres zmienności stężeń wynosił od $11,8$ do $120,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$. W sezonie grzewczym średnie stężenie wynosiło $51,2 \mu\text{g}/\text{m}^3$, zakres zmienności stężeń wynosił od 20 do $120 \mu\text{g}/\text{m}^3$. W okresie niegrzewczym średnie stężenie wynosiło $28 \mu\text{g}/\text{m}^3$, a zakres zmienności stężeń wynosił od 11 do $51,8 \mu\text{g}/\text{m}^3$. W serii badań prowadzonych w Zabrze stwierdzono, że średnie

TABELA 1. Zestawienie wyników pomiarów i obliczeń – Złoty Potok

TABLE 1. Summary of the results and calculations – Złoty Potok

Wy- szczegół- nienie	PM _{2,5}	OC	EC	OC/EC	SOC	POC	SOC/ /PM	POC/ /PM	SOC/ /OC	POC/ /OC
	µg/m ³	µg/m ³	µg/m ³	–	µg/m ³	µg/m ³	%	%	%	%
ROK 2011/YEAR 2011										
średnia/ /average	19,27	8,03	1,35	6,21	4,62	3,41	24,95	19,05	55,67	44,33
max.	78,84	36,04	6,13	16,13	23,53	15,51	91,82	69,59	84,32	72,35
min.	3,45	1,86	0,31	3,50	0,87	0,78	8,27	6,62	27,65	15,68
SEZON GRZEWCZY 2011/HEATING SEASON 2011										
średnia/ /average	27,39	13,00	2,24	5,62	7,33	5,66	28,48	24,45	52,24	47,76
max.	78,84	36,04	6,13	9,40	23,53	15,51	77,81	69,59	73,10	72,35
min.	3,45	2,75	0,58	3,50	1,28	1,46	9,71	11,92	27,65	26,90
SEZON NIEGRZEWczy 2011/NON-HEATING SEASON 2011										
średnia/ /average	14,65	5,20	0,84	6,54	3,08	2,12	22,94	15,97	57,62	42,38
max.	31,44	10,39	1,99	16,13	7,70	5,04	91,82	40,14	84,32	61,76
min.	5,65	1,86	0,31	4,10	0,87	0,78	8,27	6,62	38,24	15,68
ROK 2012/YEAR 2012										
średnia/ /average	22,45	9,60	1,60	6,14	6,97	2,63	32,90	12,87	71,83	28,17
max.	116,76	53,51	7,38	12,13	44,81	12,08	88,37	34,81	86,50	44,83
min.	2,91	2,42	0,29	3,65	1,74	0,47	14,80	3,45	55,17	13,50
SEZON GRZEWCZY 2012/HEATING SEASON 2012										
średnia/ /average	39,21	17,31	2,90	5,99	12,55	4,75	34,03	14,13	70,32	29,68
max.	116,76	53,51	7,38	11,24	44,81	12,08	88,37	34,81	85,44	44,83
min.	2,91	2,68	0,55	3,65	1,78	0,90	17,30	5,94	55,17	14,56
SEZON NIEGRZEWczy 2012/NON-HEATING SEASON 2012										
średnia/ /average	11,94	4,76	0,79	6,24	3,47	1,29	32,18	12,09	72,77	27,23
max.	32,52	10,42	1,76	12,13	8,56	2,88	80,67	28,44	86,50	40,90
min.	2,91	2,42	0,29	4,00	1,74	0,47	14,80	3,45	59,10	13,50

TABELA 2. Zestawienie wyników pomiarów i obliczeń – Godów
 TABLE 2. Summary of the results and calculations – Godów

Wy- szczegół- nienie	PM _{2,5}	OC	EC	OC/EC	SOC	POC	SOC/ /PM	POC/ /PM	SOC/ /OC	POC/ /OC
	µg/m ³	µg/m ³	µg/m ³	–	µg/m ³	µg/m ³	%	%	%	%
ROK 2011/YEAR 2011										
średnia/ /average	42,55	19,23	3,01	5,99	14,15	5,08	27,68	12,16	68,34	31,66
max.	217,66	126,83	21,60	23,34	115,44	36,48	74,10	41,46	92,77	100,00
min.	5,27	1,67	0,24	1,69	0,00	0,41	0,00	4,21	0,00	7,23
SEZON GRZEWCZY 2011/HEATING SEASON 2011										
średnia/ /average	63,71	30,41	4,30	7,18	23,14	7,27	32,57	11,26	73,59	26,41
max.	217,66	126,83	21,60	23,34	115,44	36,48	56,80	41,46	92,77	100,00
min.	9,86	3,04	0,53	1,69	0,00	0,89	0,00	4,21	0,00	7,23
SEZON NIEGRZEWCZY 2011/NON-HEATING SEASON 2011										
średnia/ /average	21,51	8,13	1,72	4,81	5,22	2,91	22,82	13,06	63,13	36,87
max.	85,42	43,56	8,08	13,41	29,90	13,65	74,10	24,08	87,41	68,81
min.	5,27	1,67	0,24	2,45	0,98	0,41	9,35	5,33	31,19	12,59
ROK 2012/YEAR 2012										
średnia/ /average	42,93	19,31	2,87	6,77	15,47	3,84	30,22	8,64	77,23	22,77
max.	414,70	222,52	39,75	27,71	169,34	53,18	55,78	32,42	95,17	100,00
min.	4,52	1,94	0,17	1,34	0,00	0,22	0,00	1,67	0,00	4,83
SEZON GRZEWCZY 2012/HEATING SEASON 2012										
średnia/ /average	63,93	31,33	4,51	7,22	25,30	6,03	35,83	9,71	78,02	21,98
max.	414,70	222,52	39,75	22,30	169,34	53,18	55,78	32,42	94,00	100,00
min.	4,52	2,73	0,60	1,34	0,00	0,80	0,00	2,65	0,00	6,00
SEZON NIEGRZEWCZY 2012/NON-HEATING SEASON 2012										
średnia/ /average	22,06	7,36	1,24	6,33	5,70	1,66	24,64	7,57	76,45	23,55
max.	70,18	35,16	4,43	27,71	31,45	5,93	51,52	28,53	95,17	92,66
min.	7,03	1,94	0,17	1,44	0,26	0,22	2,26	1,67	7,34	4,83

TABELA 3. Zestawienie wyników pomiarów i obliczeń – Racibórz

TABLE 3. Summary of the results and calculations – Racibórz

Wy- szczegół- nienie	PM _{2,5}	OC	EC	OC/EC	SOC	POC	SOC/ /PM	POC/ /PM	SOC/ /OC	POC/ /OC
	µg/m ³	µg/m ³	µg/m ³	–	µg/m ³	µg/m ³	%	%	%	%
ROK 2011/YEAR 2011										
średnia/ /average	35,37	13,94	2,24	6,50	5,93	8,01	15,05	21,94	40,88	59,12
max.	178,40	90,00	12,05	14,03	46,89	43,11	45,42	44,33	74,49	100,00
min.	4,74	1,72	0,14	3,58	0,00	0,51	0,00	4,80	0,00	25,51
SEZON GRZEWCZY 2011/HEATING SEASON 2011										
średnia/ /average	60,29	25,21	4,00	6,03	10,90	14,31	15,32	25,61	37,37	62,63
max.	178,40	90,00	12,05	10,93	46,89	43,11	29,55	44,33	67,24	98,71
min.	6,86	4,06	0,85	3,63	0,31	3,04	0,47	12,18	1,29	32,76
SEZON NIEGRZEWCZY 2011/NON-HEATING SEASON 2011										
średnia/ /average	16,68	5,49	0,92	6,85	2,20	3,30	14,85	19,19	43,52	56,48
max.	42,50	13,65	3,65	14,03	4,92	13,08	45,42	41,37	74,49	100,00
min.	4,74	1,72	0,14	3,58	0,00	0,51	0,00	4,80	0,00	25,51
ROK 2012/YEAR 2012										
średnia/ /average	32,26	13,25	2,05	5,89	6,71	6,54	15,97	20,96	42,77	57,23
max.	217,49	104,41	14,93	10,66	65,18	47,56	34,61	43,75	70,13	98,85
min.	4,04	1,38	0,20	3,22	0,05	0,63	0,31	3,51	1,15	29,87
SEZON GRZEWCZY 2012/HEATING SEASON 2012										
średnia/ /average	50,57	22,25	3,30	6,02	11,74	10,52	18,60	23,30	43,45	56,55
max.	217,49	104,41	14,93	10,66	65,18	47,56	34,61	43,75	70,13	98,85
min.	4,72	1,93	0,38	3,22	0,05	1,20	0,31	3,51	1,15	29,87
SEZON NIEGRZEWCZY 2012/NON-HEATING SEASON 2012										
średnia/ /average	13,73	4,29	0,75	5,52	1,63	2,39	13,21	18,65	42,27	57,73
max.	8,31	2,69	0,52	1,27	1,24	1,67	4,46	5,67	12,13	12,13
min.	48,95	18,16	3,11	9,13	8,24	9,91	22,91	36,59	65,12	87,31

TABELA 4. Uśrednione wyniki pomiarów i obliczeń – Zabrze, Katowice

TABLE 4. Average values of the measurements and calculations – Zabrze, Katowice

Wyszczególnienie	PM _{2,5}	OC	SOC	POC	SOC/ /OC	POC/ /OC	SOC/ /PM	POC/ /PM
	µg/m ³	µg/m ³	µg/m ³	µg/m ³	%	%	%	%
1	2	3	4	5	6	7	8	9
KATOWICE tło miejskie/KATOWICE urban background site								
ROK/YEAR								
średnia/ /average	49,60	19,27	6,81	12,46	33,34	66,66	12,32	23,89
odchylenie st./ /st. deviation	44,94	19,42	6,81	11,72	16,22	16,22	7,34	7,92
SEZON GRZEWCZY/HEATING SEASON								
średnia/ /average	75,39	31,56	11,45	20,11	35,34	64,66	14,72	27,01
odchylenie st./ /st. deviation	51,91	21,31	12,57	12,51	18,53	18,53	8,24	8,55
SEZON NIEGRZEWczy/NON-HEATING SEASON								
średnia/ /average	23,8	6,99	2,18	4,81	31,33	68,67	9,92	20,77
odchylenie st./ /st. deviation	7,04	1,57	1,00	1,59	13,73	13,73	5,51	5,88
KATOWICE lokalizacja komunikacyjna/KATOWICE urban traffic site								
ROK/YEAR								
średnia/ /average	39,59	14,46	9,27	5,19	53,82	46,18	19,31	14,99
odchylenie st./ /st. deviation	24,2	11,02	9,52	2,15	21,85	21,85	9,78	5,78
SEZON GRZEWCZY/HEATING SEASON								
średnia/ /average	51,22	19,76	14,26	5,50	67,67	32,33	25,51	11,84
odchylenie st./ /st. deviation	27,91	12,73	10,80	2,41	10,99	10,99	6,74	3,95
SEZON NIEGRZEWczy/NON-HEATING SEASON								
średnia/ /average	27,97	9,16	4,27	4,89	39,96	60,04	13,11	18,13
odchylenie st./ /st. deviation	11,78	5,31	4,10	1,87	21,33	21,33	8,37	5,67
ZABRZE tło miejskie/ZABRZE urban background site								
ROK/YEAR								
średnia/ /average	59,80	27,22	11,93	15,29	48,99	51,01	20,09	21,09
odchylenie st./ /st. deviation	72,54	36,38	16,91	23,48	15,46	15,46	7,33	7,40

tabela 4 cd.
Table 4 cont.

1	2	3	4	5	6	7	8	9
SEZON GRZEWczy/HEATING SEASON								
średnia/ /average	107,58	49,87	21,53	28,34	45,68	54,32	20,18	24,00
odchylenie st./ /st. deviation	77,45	40,50	19,87	27,87	17,72	17,72	8,37	8,10
SEZON NIEGRZEWczy/NON-HEATING SEASON								
średnia/ /average	12,03	4,57	2,23	2,23	52,30	47,70	20,00	18,18
odchylenie st./ /st. deviation	3,75	1,60	0,83	1,10	12,60	12,60	6,45	5,47

stężenie $PM_{2,5}$ w okresie badań wynosiło $59,8 \mu\text{g}/\text{m}^3$; zakres zmienności stężeń w serii wynosił od $6,9$ do $163,8 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

W odniesieniu do obowiązującego poziomu dopuszczalnego dla frakcji $PM_{2,5}$, wynoszącego $25 \mu\text{g}/\text{m}^3$, stwierdzono znaczące przekroczenia (lub ryzyko przekroczenia, jeśli pomiary nie trwały cały rok) w Godowie, Raciborzu oraz w punktach zlokalizowanych w aglomeracji górnośląskiej. W Żłotym Potoku (poza obszarem zabudowy, tereny leśne) stężenia pyłu były relatywnie małe. Według danych Głównego Inspektoratu Ochrony Środowiska (GIOŚ) stężenia pyłu $PM_{2,5}$ w obszarze aglomeracji górnośląskiej należą do najwyższych w kraju (GIOŚ, 2010–2013). Wartość średniego wskaźnika narażenia za lata 2010 i 2011 w aglomeracji wynosił $37,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$, a krajowy średni wskaźnik narażenia dla 2011 roku wynosił $26,9 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Porównanie to i wyniki zebrane w tabelach 1–4 pokazują jak wysoki jest poziom narażenia na $PM_{2,5}$ nie tylko mieszkańców dużych miast aglomeracji śląskiej, ale też obszarów wiejskich i małych miast. O wysokich stężeniach w każdym punkcie pomiarowym zdecydował sezon grzewczy. Podobne

wnioski wyciągnięto we wcześniejszych pracach, w których podano również, że stężenia w południowej części Polski są jednymi z najwyższych w Europie (Rogula-Kozłowska i Klejnowski, 2013, Rogula-Kozłowska i inni, 2014a, Rogula-Kozłowska i inni, 2014b).

Wartość OC/EC jest kluczowym parametrem do oszacowania udziału SOC w $PM_{2,5}$ w badanych lokalizacjach (Rogula-Kozłowska i Klejnowski, 2013, Rogula-Kozłowska i inni, 2014a). Dla Żłotego Potoku minimalna wartość OC/EC wynosiła $3,5$ w 2011 roku, a w 2012 roku wynosiła $3,65$, w obszarze stacji tła w Godowie wynosiła w 2011 roku $1,69$, a w 2012 roku wynosiła $1,34$. W Raciborzu stosunek ten wynosił odpowiednio $3,58$ i $3,22$. W punktach pomiarowych w aglomeracji górnośląskiej wartość OC/EC wynosiła dla Zabrze $2,96$, dla tła miejskiego w Katowicach $2,73$, a w punkcie komunikacyjnym $0,87$. Wartości te obrazują znaczną różnicę w udziale badanych form węgla w całkowitym węglu, w poszczególnych typach lokalizacji, wynikającą z różnej intensywności emisji pierwotnych zanieczyszczeń. Na szczególną uwagę w tym kontekście zasługuje punkt komunikacyjny, gdzie

stwierdzono najmniejszą wartość OC/EC dla województwa śląskiego. Zależność taka jest charakterystyczna dla obszarów, gdzie dominującym źródłem węgla jest emisja z silników samochodowych (Rogula-Kozłowska i inni, 2013a, Rogula-Kozłowska i inni, 2013b). Wartość minimalna OC/EC dla Złotego Potoku i Raciborza jest zbliżona; zbliżone są też wartości dla punktów tła miejskiego w Zabrze i Katowicach.

W przypadku lokalizacji miejskich w aglomeracji należy oczekiwać dużego udziału emisji ze spalania paliw kopalnych (w tym paliw silnikowych) oraz biomasy w kształtowaniu stężeń OC i EC w powietrzu (Rogula-Kozłowska i inni, 2014b). W lokalizacjach tłowych (Racibórz i Złoty Potok) można oczekiwać zwiększonego udziału emisji ze spalania biomasy w połączeniu z węglem kamiennym lub/i brunatnym oraz małego udziału emisji komunikacyjnej (Rogula-Kozłowska i inni, 2014a).

W Złotym Potoku (tab. 1) udział SOC w $PM_{2,5}$ w 2011 roku wynosił średnio 24,95%, w sezonie grzewczym 28,48%, a w sezonie niegrzewczym 22,94%. W 2012 roku udział SOC w $PM_{2,5}$ wynosił średnio 32,9%, w sezonie grzewczym 34,03%, a w sezonie niegrzewczym 32,18%. W sezonie grzewczym w 2011 roku POC stanowił 24%, a w sezonie niegrzewczym 15,97% masy pyłu. W 2012 roku POC stanowił 14% masy pyłu w sezonie grzewczym i 12,09% masy pyłu w sezonie niegrzewczym. W 2011 roku w Złotym Potoku SOC stanowił średnio 55,7% TOC, a w 2012 roku stanowił 71,8% TOC.

W Godowie (tab. 2) udział SOC w $PM_{2,5}$ w 2011 roku wynosił średnio 27,68%, w sezonie grzewczym 32,57%,

a w sezonie niegrzewczym 22,82%. W 2012 roku udział SOC w $PM_{2,5}$ wynosił średnio 30,22%, w sezonie grzewczym 35,83%, a w sezonie niegrzewczym – 24,64%. W sezonie grzewczym w 2011 roku POC stanowił 11%, a w sezonie niegrzewczym 13% masy pyłu. W 2012 roku POC stanowił 9,7% masy pyłu w sezonie grzewczym i 7,6% masy pyłu w sezonie niegrzewczym. W 2011 roku w Godowie SOC stanowił średnio 68,34% TOC, a w 2012 roku stanowił 77,2% TOC.

W Raciborzu (tab. 3) udział SOC w $PM_{2,5}$ w 2011 roku wynosił średnio 15,05%, w sezonie grzewczym 15,32%, a w sezonie niegrzewczym 14,85%. W 2012 roku udział SOC w $PM_{2,5}$ wynosił średnio 15,97%, w sezonie grzewczym 18,6%, a w sezonie niegrzewczym 13,46%. W sezonie grzewczym w 2011 roku POC stanowił 25,61%, a w sezonie niegrzewczym 19,19% masy pyłu. W 2012 roku POC stanowił 23,3% masy pyłu w sezonie grzewczym i 18,72% masy pyłu w sezonie niegrzewczym. Wyniki te dobrze korespondują z wcześniej publikowanymi danymi z tej lokalizacji (Rogula-Kozłowska i Klejnowski, 2013). Także udział SOC i POC w OC nie odbiega od wartości uzyskanych we wcześniejszych badaniach (Rogula-Kozłowska i inni, 2014a); w Raciborzu udział ten jest zazwyczaj większy w sezonie niegrzewczym i przekracza 40%.

W Katowicach (tab. 4), w obszarze narażonym na emisję komunikacyjną średni udział SOC w OC wynosił 53,82%. W sezonach grzewczym i niegrzewczym udział SOC w OC wynosił odpowiednio: 67,67 i 39,96%. W sezonie grzewczym udział SOC w pyle $PM_{2,5}$ był dwukrotnie większy niż udział POC; w sezonie

niegrzewczym udział POC był 1,5 razy większy niż SOC.

W punkcie tła miejskiego w Zabrze (tab. 4) średni udział SOC w OC wynosił 48,99%, a w sezonach niegrzewczym i grzewczym odpowiednio: 52,3 i 45,68%. W sezonie grzewczym udział POC w $PM_{2,5}$ był o około 4% większy niż udział SOC. W sezonie niegrzewczym natomiast udział SOC był około 2% większy niż udział POC. Podobne wnioski wyciągnięto dla danych z 2009 roku (Rogula-Kozłowska i Klejnowski, 2013).

W punkcie tła miejskiego w Katowicach średni udział SOC w OC wynosił 33,34%. W sezonach grzewczym i niegrzewczym udział SOC w OC wynosił odpowiednio: 35,34 i 31,33%. W sezonie grzewczym udział POC w pyłe $PM_{2,5}$ był 1,8 większy niż udział SOC, a w sezonie niegrzewczym udział POC był dwa razy większy niż SOC.

Analizując udziały SOC i POC w $PM_{2,5}$ i OC, stwierdzono, że istnieją znaczne różnice sezonowe i roczne między lokalizacjami oraz okresami uśredniania. Można wyróżnić trzy typy zależności. Dominujący udział SOC w OC występuje w stacjach tła regionalnego w Godowie i Złotym Potoku. Dla rocznych średnich przyjmuje on wartość od 55,67 do 77,23%; sezonowo zakres zmienności jest większy i wynosi od 52,24 do 78,02% SOC w OC. Przekłada się to na udział SOC w masie pyłu w zakresie 22,94–35,83%. Oznacza to, że średnio w lokalizacjach tłowych pierwotna emisja substancji bogatych w węgiel stanowi 7,57–24,45% masy pyłu; pozostała część to produkty wtórnych przemian prekursorów gazowych.

W Raciborzu i Katowicach w sumarycznym węglu dominuje pierwotna sub-

stancja węglowa definiowana jako POC. W poszczególnych latach zakres zmienności udziału POC w OC dla tych lokalizacji mieścił się w zakresie od 57,23 do 68,67% (sezonowo 56,48–68,67%). Można sądzić, że powodem takiej sytuacji jest duża emisja substancji związanych ze spalaniem paliw w gospodarstwach domowych zlokalizowanych w sąsiedztwie stacji pomiarowej.

W lokalizacji komunikacyjnej mimo że średnio w okresie badań w OC dominował SOC (53,82%), to w sezonie niegrzewczym udział POC stanowił 60,04% masy OC, co należy wiązać z emisją komunikacyjną dominującą w sezonie niegrzewczym w tej lokalizacji. W Zabrze mimo że średnio w roku w związkach węglowych dominuje POC (51,01%), to w sezonie niegrzewczym odnotowano duży udział SOC (52,3%). Może to wynikać ze specyfiki lokalizacji (obszar peryferyjnych dzielnic mieszkaniowych o dominującej adwekcji w sezonie letnim z terenów relatywnie czystych – terenów leśnych i rolniczych); w sezonie zimowym występuje bezpośrednie oddziaływanie emisji niskiej ze spalania paliw w gospodarstwach domowych.

Uzyskane wyniki nie odbiegają od rezultatów uzyskanych przez innych autorów, w których odnotowano różnice sezonowe zakresu zmienności SOC w OC i pyłe, wynikające z lokalnych uwarunkowań emisji prekursorów OC i warunków meteorologicznych sprzyjających (lub nie) procesom fotochemicznym. Przykładowo, w Portugalii latem odnotowano ponad 50% udział SOC w $PM_{2,5}$; w Tajpei (emisja komunikacyjna) odnotowano zawartość SOC wynoszącą 70% (Castro i inni, 1999). W Chinach, w Tindzin (duże przemysłowe miasto) odnoto-

wano latem 72,3% udział SOC w $PM_{2,5}$, a zimą 59,8%, czyli średnio 61,7% (Gu i inni, 2010). W Xi'an, w centralnych Chinach (Shen i inni, 2010) stwierdzono, że średni udział SOC wynosił 28,9% masy PM_1 . Odnotowano także sezonowe różnice tych udziałów wynoszące w czasie zimy 22,2%, a latem 29,7%. Największe udziały SOC w PM_1 odnotowano w porze jesiennej (32,2%). W południowo-wschodniej części USA (Lee i inni, 2010) odnotowano udział SOC w OC w zakresie 15–66%. Z symulacji modelowych wynika, że kluczową rolę w tworzeniu SOC w tym obszarze odgrywała emisja antropogeniczna związana ze spalaniem paliw stałych (37–52% latem i 70–73% zimą).

Wnioski

W badaniach prowadzonych przez kilka lat w województwie śląskim największy udział wtórnego węgla organicznego (SOC) w całkowitym stężeniu węgla organicznego (OC) będącego składnikiem drobnego pyłu w powietrzu odnotowano w Godowie (78,02%) w sezonie letnim, a najmniejszy w obszarze tła miejskiego w Katowicach (31,33%) w sezonie grzewczym. Analizując otrzymane wartości, stwierdzono zatem, że dominujący udział SOC w OC występuje w stacjach tła regionalnego, a najmniejszy w lokalizacjach miejskich. Powodem takiej sytuacji jest wysoka emisja pierwotnej substancji węglowej związanej ze spalaniem paliw w gospodarstwach domowych zlokalizowanych w dużych i zwartych skupiskach miejskich. W lokalizacji narażonej na silne oddziaływanie emisji komunikacyjnej również emi-

sja pierwotnej materii węglowej (sadzy) z silników samochodowych wpływała bezpośrednio na zmniejszenie wartości OC/EC, a pośrednio również na zmniejszenie zawartości SOC w OC. W lokalizacjach pozamiejskich – tłowych, m.in. warunki meteorologiczne i rozproszona zabudowa sprzyjają tworzeniu SOC w powietrzu.

Otrzymane wyniki ilustrują dużą zmienność stężeń, ale i składu chemicznego $PM_{2,5}$ w obszarze województwa, a tym samym złożoność problematyki oceny udziału poszczególnych typów źródeł w imisji. Wyniki te potwierdzają też istotną rolę wtórnych przemian prekursorów gazowych w kształtowaniu się poziomów stężeń pyłów drobnych.

W zaprezentowanych badaniach poparto tezę o niedoszacowaniu udziału emisji ze spalania paliw (głównie kopalnych i biomasy) w imisji pyłu. Dla potrzeb ocen modelowych i prognoz są stosowane różnego rodzaju wskaźniki emisji oparte na badaniach emisji pierwotnej ze spalania. Tymczasem, niniejsza praca pokazała, że może to skutkować poważnym niedoszacowaniem prognoz i obliczeń stężeń pyłu w powietrzu ze względu na bardzo duży udział związków wtórnych w pyle, których tworzenia w atmosferze nie uwzględnia większość stosowanych modeli i prognoz.

Literatura

- Castro, L.M., Pio, C.A., Harrison, R.M. i Smith, D.J.T. (1999). Carbonaceous aerosol in urban and rural European atmospheres: Estimation of secondary organic carbon concentrations. *Atmospheric Environment*, 33 (17), 2771–2781. doi: 10.1016/S1352-2310(98)00331-8.

- Chen, J. i Griffin, R.J. (2005). Modeling secondary organic aerosol formation from oxidation of α -pinene, α -pinene, and d-limonene. *Atmospheric Environment*, 39 (40), 7731-7744. doi: 10.1016/j.atmosenv.2005.05.049.
- GIOS. (2010-2013). Pobrano z lokalizacji: http://powietrze.gios.gov.pl/gios/site/content/exposure_dust_pm.
- Griffin, R.J., Chen, J., Jordan, C.E., Mao, H., Talbot, R.W., Vutukuru, S. i Dabdub, D. (2006). Pobrano z lokalizacji Development and application of CACM/MPMPO: http://www.cert.ucr.edu/~carter/Mechanism_Conference.
- Gu, J., Bai, Z., Liu, A., Wu, L., Xie, Y., Li, W., Dong, H. i Zhang, X. (2010). Characterization of atmospheric organic carbon and elemental carbon of PM_{2,5} and PM₁₀ at Tianjin, China. *Aerosol and Air Quality Research*, 10, 167-176. doi: 10.4209/aaqr.2009.12.0080.
- Jacobson, M.C., Hansson, H.-C., Noone, K.J. i Charlson R.J. (2000). Organic atmospheric aerosols: Review and state of the science. *Rev. Geophys.*, 38(2), 267-294.
- Klejnowski, K., Rogula-Kozłowska, W., Błaszczuk, J. i Rogula-Kopiec, P. (2012). Węgiel organiczny i elementarny w submikronowych cząstkach pyłu zawieszonego w województwie śląskim. W J. Koniecznyński (red.), *Ochrona Powietrza w Teorii i Praktyce* (strony 91-109). Zabrze: Wydawnictwo IPIŚ PAN.
- Klejnowski, K. i inni. (2013). *Dystrybucja wybranych form węgla organicznego (OC) i pierwiastkowego (EC) w powietrzu województwa śląskiego w obszarach charakteryzujących się zróżnicowaną strukturą emisji pyłu* (Raport końcowy z realizacji projektu nr N N523 421037). Zabrze: Wydawnictwo IPIŚ PAN.
- Komisja Europejska. (2008). Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2008/50/WE w sprawie jakości powietrza i czystsze powietrze dla Europy.
- Lee, S., Wang, Y. i Russel, A.G. (2010). Assessment of SOC in the Southeastern USA review. *Journal of Air & Waste Management Association*, 60, 1282-1292. doi: 103155/1047-3289.60.11.1282.
- Pio, C., Cerqueira, M., Harrison, R.M., Nunes, T., Mirante, F., Alves, C., Oliveira, C., de la Campa, A.S., Artíñano, B. i Matos, M. (2011). OC/EC ratio observations in Europe: Re-thinking the approach for apportionment between primary and secondary organic carbon. *Atmospheric Environment*, 45 (34), 6121-6132. doi: 10.1016/j.atmosenv.2011.08.045.
- Rogula-Kozłowska, W. i Klejnowski, K. (2013). Submicrometer Aerosol in Rural and Urban Backgrounds in Southern Poland: Primary and Secondary Components of PM₁. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 90 (1), 103-109. doi: 10.1007/s00128-012-0868-4.
- Rogula-Kozłowska, W., Rogula-Kopiec, P., Mathews, B. i Klejnowski, K. (2013a). Effects of road traffic on the ambient concentrations of three PM fractions and their main components in a large Upper Silesian city. *Annals of Warsaw University of Life Sciences – SGGW. Land Reclamation*, 45 (2), 243-253. doi: 10.2478/ssggw-2013-0021.
- Rogula-Kozłowska, W., Rogula-Kopiec, P., Klejnowski, K. i Błaszczuk, J. (2013b). Wpływ emisji komunikacyjnej na stężenie dwóch form węgla i rozkład ich masy względem wielkości cząstek w aerozolu atmosferycznym obszaru miejskiego. *Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set Protection)*, 15 (2), 1623-1644.
- Rogula-Kozłowska, W., Błaszczak, B., Rogula-Kopiec, P., Klejnowski, K., Mathews, B. i Szopa, S. (2014a). Physicochemical Characteristics of Fine Ambient Aerosol from Quasi-Rural Area in Southern Poland. *International Journal of Environmental Research*, 8 (3), 751-764.
- Rogula-Kozłowska, W., Klejnowski, K., Rogula-Kopiec, P., Ośródk, L., Krajny, E., Błaszczak, B. i Mathews, B. (2014b). Spatial and seasonal variability of the mass concentration and chemical composition of PM_{2.5} in Poland. *Air Quality, Atmosphere & Health*, 7 (1), 41-58. doi: 10.1007/s11869-013-0222-y.

Shen, Z., Han, Y., Cao, J., Tian, J., Zhu, C., Liu, S., Liu, P. i Wang, Y. (2010). Characteristic of traffic-related emissions: Case study in roadside ambient air over Xi'an, China. *Aerosol and Air Quality Research*, 10 (3), 292-300. doi: 0.4209/aaqr.2009.10.0061.

Streszczenie

Ocena zawartości wtórnego węgla organicznego w drobnym pyłe zawieszonym w wybranych obszarach województwa śląskiego. Na podstawie wartości OC/EC (stosunek stężenia węgla organicznego – OC, i węgla elementarnego – EC) we frakcji PM_{2,5} podjęto próbę oceny zawartości wtórnego węgla organicznego (SOC) w wybranych lokalizacjach w województwie śląskim. W pracy przedstawiono stężenia pierwotnego (POC) i wtórnego węgla organicznego zawartego w pyłe PM_{2,5}, ich udziały w węglu organicznym oraz średnie zawartości tych form węgla w pyłe w punktach pomiarowych w Złotym Potoku, Katowicach, Zabrze, Raciborzu i Godowie. Stwierdzono występowanie znaczącej sezonowej i obszarowej zmienności udziału SOC w pyłe i OC. Potwierdzono przydatność pośredniej metody szacowania udziału SOC w OC.

Summary

Assessment of secondary organic carbon content in fine particulate matter in selected place of Silesian Province. The OC/EC value (the concentration ratio of organic – OC, and elemental carbon – EC) in the PM_{2,5} fraction was used to assess the contents of the secondary organic carbon (SOC) in selected locations in the Silesian Province. The paper presents the concentrations of the primary (POC) and secondary organic carbon in PM_{2,5}, their percentages in total organic carbon (OC) and the mean contents of both carbon fractions at the sampling points located in Złoty Potok, Katowice, Zabrze, Racibórz and Godów. Significant seasonal and spatial changes were found for the SOC percentage in PM and OC. The usability of the indirect method for the SOC percentage assessment in OC was confirmed.

Authors' address:

Krzysztof Klejnowski
Patrycja Rogula-Kopiec
Wioletta Rogula-Kozłowska
Instytut Podstaw Inżynierii Środowiska PAN
ul. M. Skłodowskiej-Curie 34, 41-819 Zabrze
Poland
e-mail: krzysztof.klejnowski@ipis.zabrze.pl,
patrycja.rogula-kopiec@ipis.zabrze.pl,
wioletta.rogula-kozłowska@ipis.zabrze.pl