

SKŁAD CHEMICZNY PYŁU ZAWIESZONEGO PM10 W AGLOMERACJI WARSZAWSKIEJ

Grzegorz Majewski, Bonifacy Łykowski

Szkoła Główna Gospodarstwa Wiejskiego, Warszawa

Streszczenie. Badania składu chemicznego pyłu zawieszonego PM10 stanowiły część projektu badawczego realizowanego przez Zakład Meteorologii i Klimatologii SGGW w Warszawie. Próbkę pyłu do analizy pobierano na stacji monitoringu jakości powietrza MzWarszSGGW, gdzie mierzono również stężenie pyłu. W pracy wykorzystano średnie dobowe wartości stężenia PM10. Wybrane losowo 34 próbki poddano analizie jakościowej pod kątem zawartości wybranych pierwiastków. Oznaczenia, w których stosowano roztrawianie mikrofalowe w $\text{HNO}_3 + \text{HClO}_4$ i pomiary PN-ICP-AES(A), zostały wykonane w warszawskim IOŚ. Do porównań wykorzystano średnie dobowe wartości stężenia metali ciężkich w pyłe zawieszonym PM10 (pomiary PN-ICP-AES(A) i AAS), pochodzące ze stacji MzWarszBernWoda, a udostępnione przez WIOŚ w Warszawie. Stężenia metali ciężkich odniesiono do wartości docelowych określonych w Dyrektywie 2004/107/WE. Stwierdzono, że stężenia arsenu, kadmu i niklu we frakcji PM10 na stacjach MzWarszBernWoda i MzWarszSGGW w latach 2005 i 2006 kształtowały się na niskim poziomie i nie przekraczały wartości docelowych. W przypadku stacji MzWarszSGGW średnie stężenia tych pierwiastków zawierały się w granicach od 16 do 22,6% wartości dopuszczalnych, jednak maksymalne wartości średniego dobowego stężenia arsenu i kadmu stanowiły odpowiednio 120,1 i 126% proponowanej w Dyrektywie normy rocznej.

Słowa kluczowe: pył zawieszony, skład chemiczny pyłu

WSTĘP

Pomiary stężenia pyłu zawieszonego, prowadzone w ostatnich latach na terenie aglomeracji warszawskiej, były wykonywane wieloma metodami różniącymi się pod względem zasady pomiaru, dokładności, częstości poboru próbek oraz sposobu separacji frakcji pyłu. Obowiązujący od wielu lat podział pyłów na „opadające” i „zawieszony” okazał się z punktu widzenia zdrowia człowieka całkowicie niewystarczający, a często wręcz wprowadzający w błąd zarówno decydentów, jak i ogół społeczeństwa. Obecnie wiadomo, że decydujące dla zdrowia są takie cechy pyłów, jak ich skład chemiczny

Adres do korespondencji – Corresponding author: dr inż. Grzegorz Majewski, Zakład Meteorologii i Klimatologii, Szkoła Główna Gospodarstwa Wiejskiego, ul. Nowoursynowska 166, 02-776 Warszawa, e-mail: grzegorz_majewski@sggw.pl

i biologiczny oraz rozmiar i kształt mechaniczny ziaren. Szczególną uwagę zwraca się na najdrobniejsze frakcje (poniżej 10 μm , a ostatnio także poniżej 2,5 μm i 1 μm). Liczne doniesienia naukowe badaczy polskich i zagranicznych potwierdzają istotny związek między stężeniem najdrobniejszych frakcji pyłów a stopniem ryzyka zdrowotnego mieszkańców aglomeracji miejsko-przemysłowych [Dockery i in. 1996, Szafraniec i Tęcza 1999, Lippmann i Schlesinger 2000, Peters i in. 2000, Anderson i in. 2001]. Potwierdzają to również raporty EPA [2005] i WHO [2004a, b, 2005], które wskazują ponadto na ujemny wpływ nieznacznego i krótkotrwałego podwyższenia wartości stężenia pyłu na zdrowie i życie populacji. Według raportu CAFE Working Group on Particulate Matter [CAFE 2004], narażenie na oddziaływanie pyłu zawieszonego powoduje skrócenie średniej długości życia mieszkańców UE-25 o ok. dziewięciu miesięcy, co odpowiada ok. 348 000 przypadków przedwczesnej śmierci rocznie. Ocenia się, że ok. 1/3 mieszkańców Polski narażonych na wdychanie pyłowych zanieczyszczeń jest dotknięta przewlekłymi chorobami układu oddechowego, które w konsekwencji mogą prowadzić do chorób układu krążenia lub zmian nowotworowych [Warych 1999].

Rejestrowane w Polsce stężenie pyłu PM10 od kilku lat utrzymuje się na dość wysokim poziomie, szczególnie w miastach, i znacznie częściej niż np. stężenie SO_2 czy NO_2 przekracza wartości dopuszczalne. Problem ten dotyczy także aglomeracji warszawskiej, gdzie wysokie wartości stężenia pyłu zawieszonego PM10 notuje się w wielu punktach pomiaru imisji pyłu. W 2006 r. na wszystkich stacjach pomiarowych imisji pyłu PM10 w Warszawie rejestrowano przekroczenia wartości normatywnej dla 24-godzinnego stężenia pyłu PM10. Liczba dni, w których wystąpiło przekroczenie dopuszczalnej wartości dobowej, zależnie od stanowiska wynosiła od 39 do 193, wobec dozwolonej liczby dni z przekroczeniami wynoszącej 35 w roku [Majewski 2007]. Więcej informacji dotyczących badań nad zagrożeniem środowiska pyłem PM10 w rejonie aglomeracji warszawskiej można znaleźć w innych publikacjach [Majewski 2005, Majewski i Badyda 2006, Majewski i Przewoźniczuk 2006].

Ze względu na mnogość i zróżnicowanie źródeł zanieczyszczenia trudno określić skład jakościowy pyłów miejskich. Pył taki jest utworzony przez cząstki pochodzące z gleby, emitorów przemysłowych, zanieczyszczeń motoryzacyjnych i materii organicznej [Boni i in. 1988, QUARG 1996]. W ostatnich latach zainteresowanie środowisk naukowych koncentruje się na badaniach powierzchni cząstek pyłu. Obejmują one zarówno kształt, jak i skład chemiczny powierzchni [Quero i in. 1996, Zhu i in. 2001, Pastuszka i in. 2006]. Podkreśla się wagę tego typu badań, gdyż w przypadku cząstek zawieszonych w atmosferze większość reakcji chemicznych przebiega właśnie na powierzchni cząstek. Bardzo ważne są również własności mineralogiczne, czyli skład fazowy, pyłów atmosferycznych. W Polsce badania takie prowadzili m.in. Rietmeijer i Janeczek [1997] oraz Jabłońska [2003].

W pyłe zidentyfikowano większość pierwiastków i dużą gamę związków chemicznych o bardzo zróżnicowanym zakresie wartości stężenia. Skład chemiczny ziaren pyłu zależy od jego pochodzenia. Pyły występujące w miastach pochodzą głównie ze spalania węgla do celów energetycznych (wytwarzania energii i ciepła na potrzeby komunalne i technologiczne). Ich głównym składnikiem są cząstki skały płonnej, sadzy i niedopalonych ziaren węgla [Grochowicz i Korytkowski 1996]. Dodatkowo w składzie chemicznym ziaren pyłów znajdują się metale i ich związki, azbest oraz wielo-

pierścieniowe węglowodory aromatyczne, w szczególności benzo(a)piren uważany za czynnik rakotwórczy [Sosnowska i Pastuszka 2006], pochodzące m.in. z emisji komunikacyjnej.

Grupą związków, na którą zwraca się coraz większą uwagę, są metale ciężkie. Do pierwiastków występujących w niewielkich ilościach, ale stwarzających poważne zagrożenie, należą m.in. ołów, rtęć, chrom, nikiel, miedź i kadm. Brak zdolności do biodegradacji jest przyczyną ich długotrwałego utrzymywania się w środowisku. Ze względu na dużą trwałość i toksyczność metale ciężkie odgrywają istotną rolę w skażeniu naturalnego środowiska [Alloway i Ayres 1999]. Drobniejsze pyły zawierają wtórnie sformowane aerozole (konwersja gazów w pył), w tym pyły ze spalania i rekondensacji oparów oraz zarodkowania najdrobniejszych cząstek ($< 0,1 \mu\text{m}$), czyli kondensacji gazów przekształconych w reakcjach atmosferycznych w substancje parujące w niskich temperaturach (organiczne i metaliczne). Na przykład, SO_2 jest utleniany w atmosferze do SO_3 i kwasu siarkowego. NO_2 jest utleniany do kwasu azotowego, a ten na drodze reakcji z amoniakiem NH_3 tworzy azotan amonowy NH_4NO_3 . Reakcja NH_3 z HCl prowadzi do wytworzenia NH_4Cl w fazie stałej [Markiewicz 2004]. Pyły powstające poprzez pośrednie reakcje gazów w atmosferze są nazywane pyłami wtórnymi.

Wysoką pozycję wśród nośników energii nadal zajmują paliwa stałe. Wraz z pyłami, które w dużych ilościach są emitowane w procesach spalania węgla, do powietrza dostają się metale. Większość emitowanych do powietrza metali ciężkich jest zawarta w drobnym i bardzo drobnym frakcjach pyłu (PM10, PM2.5 i PM1). W związku z tym ich bezpośrednie oddziaływanie na zdrowie ludzkie jest szczególnie niebezpieczne, gdyż cząstki pyłu o najmniejszych średnicach przenikają bezpośrednio do płuc, gdzie są akumulowane.

Metale ciężkie mają specyficzną cechę, która odróżnia je od innych zanieczyszczeń powietrza. A mianowicie, w procesie odpylenia spalin następuje wzbogacenie w metale ciężkie, co oznacza, że ich stężenie w pyle emitowanym wraz z gazami odlotowymi z komina jest względnie wyższe niż w pyle zawartym w spalinach przed ich odpyleniem. Spowodowane jest to dwiema przyczynami. Po pierwsze, wzbogacenie pyłu w metale ciężkie na drodze palenisko–komin wynika ze zwiększonej koncentracji tych pierwiastków w najdrobniejszych frakcjach pyłu, a udział tej właśnie frakcji zwiększa się w pyle emitowanym wraz z gazami odlotowymi z komina. Grubsze frakcje zostają wydzielone w urządzeniach odpylających. Po drugie, metale ciężkie charakteryzują się dużą przewodnością elektryczną i dlatego są słabo wydzielane w odpylaczach elektrostatycznych. Na podstawie pomiarów stwierdzono, że wzbogacenie występuje w przypadku Cu, Zn, Pb i Hg, ale nie Fe [Pacyna 1980, za: Juda-Rezler 2000].

Do niedawna w Polsce najbardziej znaczącym źródłem emisji metali ciężkich do atmosfery była metalurgia (hutnictwo żelaza, stali i metali nieżelaznych). W ostatnich latach, dzięki modyfikacji procesów produkcyjnych, a przede wszystkim hermetyzacji procesów i stosowania do odpylenia spalin odpylaczy mokrych i tkaninowych, emisja z metalurgii znacznie się zmniejszyła. Obecnie największy udział w krajowej emisji metali ciężkich mają źródła energetyczne i komunalno-bytowe (tab. 1). Wyznaczone w 2004 r. przez Krajowe Centrum Inwentaryzacji Emisji wartości krajowej emisji metali ciężkich do powietrza wskazują, że w porównaniu z rokiem 2003 nastąpiło zmniejszenie emisji wszystkich metali ciężkich poza ołowiem, którego emisja wzrosła o 1%. Największy

Tabela 1. Emisje kadmu, rtęci, ołowiu, arsenu, chromu, miedzi, niklu i cynku w 2004 i 2005 r. (według Krajowego Centrum Inwentaryzacji Emisji [IOŚ 2007])

Table 1. Emissions of cadmium, mercury, lead, arsenic, chromium, copper, nickel, zinc in 2004 and 2005 (according to the National Centre for Emission Inventory [IOŚ 2007])

Źródło emisji – Emission source	Emisja – Emission, kg									
	Cd	Hg	Pb	As	Cr	Cu	Ni	Zn		
Ogółem w 2004 r. – Total in 2004	46029	19952	600215	48881	54342	389195	249235	1596706		
Ogółem w 2005 r. – Total in 2005	46024	20095	536475	49455	54310	355857	237314	1349679		
Procesy spalania w sektorze produkcji i transformacji	2004	2099	8298	18108	4210	5201	14660	31946		53649
Combustion processes in production and transformation sector	2005	1565	8127	14747	3900	4757	12753	29887		40344
Procesy spalania w sektorze komunalnym i mieszkaniowym	2004	29245	1912	155958	18680	22909	96436	136692		618499
Combustion processes in municipal and housing sector	2005	31368	2040	169682	20348	21553	103940	138673		674406
Procesy spalania w przemyśle	2004	11412	8211	309266	24991	12533	257291	67708		753623
Combustion processes in industry	2005	10195	8400	255347	24368	12630	220313	57285		674406
Procesy produkcyjne	2004	2816	1402	97425	998	11598	17458	7518		170032
Production processes	2005	2283	1269	76802	834	13517	15302	5988		144708
Transport drogowy	2004	246	0	17544	0	2040	2698	4496		0
Road transport	2005	268	0	16498	0	1918	2757	4594		0
Inne pojazdy i urządzenia	2004	82	0	409	0	48	523	871		0
Other vehicles and devices	2005	83	0	433	0	50	531	884		0
Zagospodarowanie odpadów	2004	129	129	1505	2	13	129	4		903
Waste disposal	2005	261	261	3045	4	26	261	9		1827
Emisja 2004 : Emisja 2003, %	95	99	101	98	99	98	98	96		96
Emission 2004 : Emission 2003, %										
Emisja 2005 : Emisja 2004, %	100,0	100,7	89,4	101,2	99,9	91,4	95,2	84,5		
Emission 2005 : Emission 2004, %										

spadek, o 5%, dotyczył kadmu. W 2005 r. w stosunku do roku poprzedniego odnotowano zmniejszenie się krajowej emisji cynku (o 15%), miedzi (8,6%), niklu (4,8%) i ołowiu (10,6%) oraz zwiększenie się emisji arsenu (o 1,2%) i rtęci (0,7%). W przypadku emisji chromu i kadmu nie było istotnych zmian. Duży procentowy wzrost emisji w sektorze zagospodarowania odpadów wynika ze znacznego zwiększenia się ilości spalanych odpadów przemysłowych (tab. 1).

Praca była finansowana ze środków na naukę w latach 2007/2008 jako projekt badawczy NN305 1180 33.




MATERIAŁ I METODY

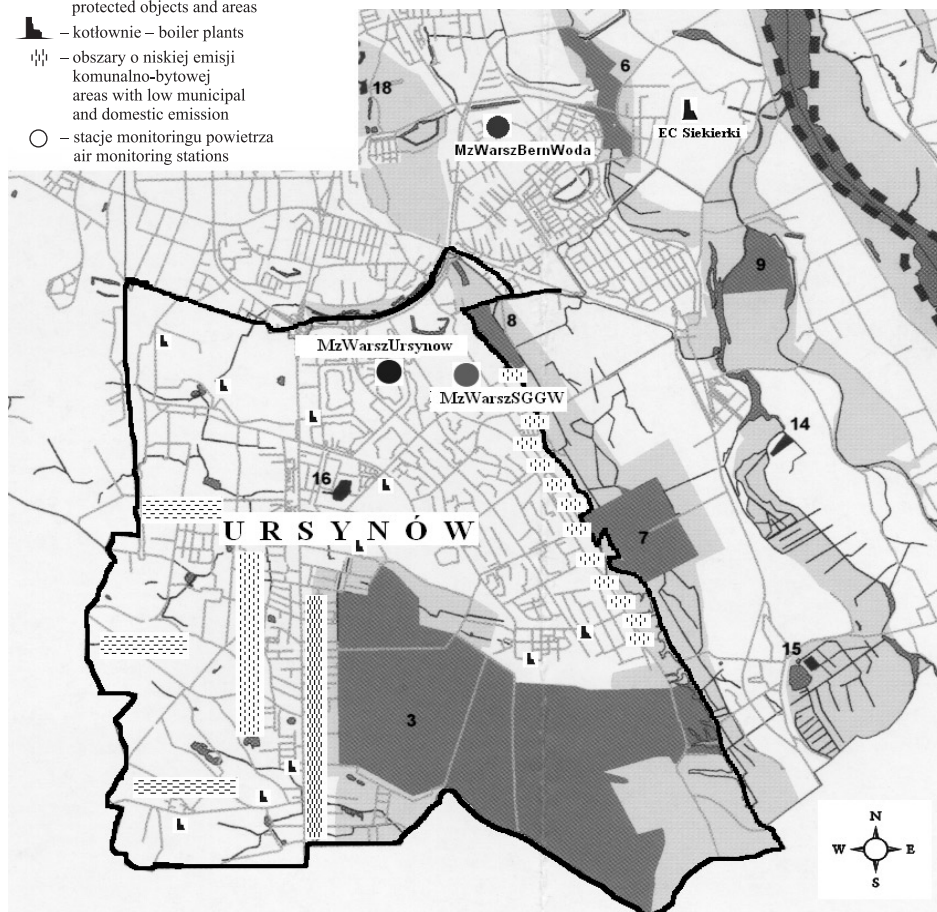
W Warszawie tylko na jednej stacji monitoringu jakości powietrza, należącej do Wojewódzkiego Inspektoratu Ochrony Środowiska (WIOŚ), a położonej w dzielnicy Mokotów, są pobierane (manualnie) próbki pyłu zawieszonego PM10; oznacza się w nich stężenie metali ciężkich, takich jak kadm, chrom, nikiel, arsen i rtęć. W ramach projektu badawczego pt. „Wpływ warunków meteorologicznych na kształtowanie się stopnia zanieczyszczenia powietrza pyłem zawieszonym PM10 w rejonie aglomeracji warszawskiej” pobierano próbki pyłu PM10 do analizy składu chemicznego także na stacji monitoringu jakości powietrza należącej do Szkoły Głównej Gospodarstwa Wiejskiego (MzWarszSGGW), położonej w dzielnicy Ursynów (rys. 1). Na stacji tej, działającej w ramach sieci regionalnej województwa mazowieckiego, wykonuje się pomiary stężenia SO_2 , NO , NO_2 , NO_x , CO , CO_2 i PM10 (okresowo także PM2.5) oraz wartości pH opadów atmosferycznych, prowadzi się też pomiary podstawowych elementów meteorologicznych. Punkt pomiarowy jest reprezentatywny dla tła ogólnomiejskiego i dobrze charakteryzuje imisję pyłów w obszarze dzielnic mieszkaniowych narażonych na oddziaływanie emisji komunikacyjnej, komunalnej i przemysłowej. Stężenie pyłu zawieszonego mierzy się za pomocą średnioobjętościowego pobornika pyłu firmy Atmoservice, z głowicą separacyjną PM10 i PM2.5. Powietrze w ilości ok. $2,3 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ jest zasysane w ciągu 24 godzin przez filtr, który przed ekspozycją i po ekspozycji jest ważony. Stężenie pyłu otrzymuje się, dzieląc masę zatrzymanego na filtrze pyłu przez objętość zassanego powietrza. Ta metodyka pomiaru stężeń pyłu PM10 jest zgodna z metodyką referencyjną, a uzyskane z jej użyciem wyniki mogą być bezpośrednio odnoszone do wartości kryterialnych [Rozporządzenie... 2002]. Do analizy jakościowej pyłu PM10 zastosowano filtry nitrocelulozowe.

Spśród próbek pyłu zebranych na stacji MzWarszSGGW wybrano losowo 34 próbki do analizy jakościowej. Oznaczenia zawartości wybranych pierwiastków (Zn, Cd, Pb, Ni, Mn, Fe, Cr, Cu, Ag, Al, As, B, Ba, Be, Ca, Co, K, Li, Mg, Mo, Na, P, S, Si, Sr i V) zostały przeprowadzone w Instytucie Ochrony Środowiska (IOŚ) w Warszawie. Metodyka tych badań obejmowała roztwarzanie mikrofalowe w $\text{HNO}_3 + \text{HClO}_4$ oraz pomiary PN-ICP-AES(A). Do porównań wykorzystano średnie dobowe wartości stężenia metali ciężkich oznaczonych w pyłe zawieszonym PM10, pochodzące ze stacji MzWarszBernWoda. Dane zostały udostępnione przez WIOŚ w Warszawie.

Badania składu chemicznego pyłu prowadzone na stacji MzWarszSGGW mają duże znaczenie w związku z wdrażaniem Dyrektywy 2004/107/WE Parlamentu Europejskiego

i Rady Europy z dnia 15.12.2004 r., w której określono docelowe stężenia takich metali ciężkich jak As, Cd, Ni oraz Hg. Wyniki tych badań dostarczają ważnych informacji o kształtowaniu się stężeń wymienionych pierwiastków w pyłe zawieszonym na obszarze dzielnic mieszkaniowych.

- 1-22 – obiekty i obszary chronione
protected objects and areas
-  – kotłownie – boiler plants
-  – obszary o niskiej emisji
komunalno-bytowej
areas with low municipal
and domestic emission
-  – stacje monitoringu powietrza
air monitoring stations



Rys. 1. Stacje monitoringu jakości powietrza w dzielnicy Ursynów (Warszawa)
Fig. 1. Air quality monitoring stations in Ursynów district (Warsaw)

WYNIKI

W tabelach 2–4 przedstawiono średnie dobowe wartości stężenia 26 pierwiastków w poszczególnych próbkach pyłu zawieszonego PM10 ze stacji MzWarszSGGW, a także wartości średnie, minimalne, maksymalne i odchylenia standardowe dla całej próby w okresie badań. Na rysunku 2 porównano średnie dobowe stężenia metali ciężkich w pyłe PM10 z dwóch stacji: MzWarszSGGW i MzWarszBerWoda. Aby lepiej zobrazować, jak kształtuje się stężenie poszczególnych metali ciężkich na terenie badań, na rysunku 3 zestawiono średnie roczne i sezonowe wartości stężeń metali ciężkich oznaczonych w pyłe zawieszonym PM10 na stacji MzWarszBernWoda w okresie od 01.01.2005 do 31.12.2006 r.

Wyniki wskazują, że stężenia arsenu, kadmu i niklu we frakcji PM10 na stacji MzWarszBernWoda w latach 2005 i 2006 nie przekroczyły wartości docelowych, proponowanych w Dyrektywie 2004/107/WE, i kształtują się na niskim poziomie.

Na stacji MzWarszSGGW średnie dobowe wartości stężenia pierwiastków, o których mowa w Dyrektywie 2004/107/WE, w pyłe zawieszonym PM10 kształtowały się następująco:

- arsen: od $0,19 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$ (3,2% rocznej wartości docelowej wynoszącej $6 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$) do $7,25 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$ (120,1% wartości docelowej),
- kadm: od $0,8 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$ (16% rocznej wartości docelowej wynoszącej $5 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$) do $6,3 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$ (126% wartości docelowej),
- nikiel: od $0,4 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$ (2% rocznej wartości docelowej wynoszącej $20 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$) do $11,5 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$ (57,5% wartości docelowej).

Niepokoii występowanie znacznie wyższych stężeń arsenu w pyłe na stacji MzWarszSGGW niż na stacji MzWarszBernWoda. Należy podkreślić, że arsen i jego związki, szczególnie nieorganiczne, są silnie toksyczne dla ludzi i zwierząt. Arsen jest związkiem o silnych, potwierdzonych badaniami, właściwościach nowotworowych, może wywoływać zmiany nowotworowe w skórze, płucach i tkance limfatycznej. Źródłem jego emisji do atmosfery są procesy spalania paliw w energetyce i przemyśle oraz w paleniskach i kotłowniach indywidualnych. Wyższe wartości stężenia arsenu, jak również kadmu, na stacji MzWarszSGGW mogą wynikać z funkcjonowania w zasięgu stacji lokalnych kotłowni i indywidualnych palenisk domowych.

Ołów dostaje się do organizmu głównie z żywnością i wodą, ale jest także wdychany z powietrzem zanieczyszczonym drobnym pyłem zawierającym ten metal. U ludzi może powodować choroby układu nerwowego. Stężenia ołowiu w próbkach zebranych na stacji MzWarszSGGW stanowią niewielki procent poziomu dopuszczalnego (rocznego) – od 0,72 do 16,3%.

W przyszłości na stacji MzWarszSGGW powinno się rozszerzyć badania składu chemicznego pyłu o rtęć. Taki wniosek płynie stąd, że średnie sezonowe wartości stężenia rtęci oznaczane w pyłe PM10 na stacji MzWarszBernWoda wykazują tendencję wzrostową (rys. 3).

Jak wskazują dane dotyczące wartości średnich, minimalnych, maksymalnych i odchylenia standardowych dla całej badanej próby (tab. 2–4), stężenia pierwiastków w pyłe zawieszonym PM10 były silnie zróżnicowane. Najwyższe wartości odnotowano w przypadku S, K, Ca, Na, Al i Fe. Wyższym stężeniom pyłu PM10 przeważnie towarzyszyły wyższe stężenia analizowanych pierwiastków.

Tabela 2. Średnie dobowe wartości stężenia wybranych pierwiastków oznaczonych w pyłe zawieszonym PM10 ze stacji MzWarszSGGW

Table 2. Mean daily concentrations of some elements determined in particulate matter PM10 from MzWarszSGGW station

Numer filtra z pyłem Particulate matter filter No.	Data pomiaru Measurement date	S ₂₄ μg · m ⁻³	Zn	Cd	Pb	Ni	Mn	Fe	Cr	Cu
			ng · m ⁻³							
1	16.12.2004	25,9	49,2	1,5	22,6	2,6	9,1	243,7	2,2	11,5
2	10.01.2005	22,6	27,5	0,1	11,3	2,6	4,4	194,9	0,02	9,8
3	12.01.2005	39,6	86,8	0,9	29,1	3,4	11,2	372,1	5,3	15,5
4	19.01.2005	40,7	238,9	2,8	81,4	10,0	15,7	348,8	5,6	11,8
5	30.01.2005	20,0	43,6	0,4	3,6	3,6	1,8	103,6	3,6	5,5
6	11.02.2005	28,3	39,6	0,4	3,8	3,8	3,8	114,9	3,8	11,3
7	04.03.2005	103,8	182,7	1,9	61,5	11,5	9,6	384,6	3,8	17,3
8	28.03.2005	9,6	25,5	0,4	3,6	3,6	1,8	133,0	3,6	5,5
9	30.05.2005	38,9	32,4	0,4	4,3	4,3	19,4	621,6	4,3	13,0
10	03.06.2005	48,0	48,0	0,4	14,0	4,0	12,0	409,9	4,0	24,0
11	13.07.2005	33,0	22,7	0,4	4,1	6,2	8,3	385,9	4,1	16,5
12	24.07.2005	10,1	10,1	0,4	4,1	4,1	2,0	69,0	4,1	8,1
13	08.08.2005	16,2	34,4	0,4	4,0	6,1	2,0	153,7	4,0	12,1
14	30.08.2005	18,3	14,2	0,4	4,1	4,1	6,1	177,0	4,1	6,1
15	01.09.2005	10,0	30,0	0,4	4,0	6,0	12,0	426,4	4,0	14,0
16	09.09.2005	10,2	22,5	0,4	6,1	4,1	6,1	166,0	4,1	12,3
17	26.09.2005	26,6	80,1	1,0	26,0	4,0	12,0	735,4	4,0	36,1
18	03.10.2005	37,6	25,7	0,4	9,9	4,0	7,9	328,5	4,0	9,9
19	21.10.2005	51,5	110,3	1,1	42,0	2,2	11,4	532,9	2,8	18,6
20	01.11.2005	32,8	34,8	0,7	10,4	1,2	4,6	225,9	1,7	6,6
21	09.11.2005	63,3	72,2	1,1	29,0	1,5	3,3	213,0	1,5	10,0
22	02.12.2005	29,4	33,6	0,3	8,9	0,8	1,6	115,8	1,7	5,9
23	14.12.2005	29,1	45,9	0,2	13,2	1,4	1,7	153,0	0,6	15,5
24	18.12.2005	24,7	30,4	0,1	8,4	0,8	0,7	55,2	1,0	4,0
25	28.12.2005	16,8	47,0	0,2	15,1	0,4	2,4	91,3	0,6	8,4
26	11.01.2006	61,4	133,5	6,3	22,9	1,4	2,7	128,3	1,1	10,3
27	18.01.2006	49,5	65,3	0,4	16,7	0,7	1,5	104,5	0,9	6,2
28	25.01.2006	93,8	268,6	1,5	62,6	2,7	4,4	267,2	2,5	12,2
29	08.02.2006	20,6	37,4	0,2	15,9	1,1	1,9	80,4	0,6	6,2
30	17.02.2006	14,8	31,4	0,4	11,8	1,7	3,2	108,9	0,6	4,4
31	27.02.2006	31,1	89,9	0,5	25,5	2,7	2,3	276,5	1,6	17,0
32	01.03.2006	33,3	39,6	0,6	13,0	2,2	1,4	146,2	0,9	6,8
33	08.03.2006	73,3	150,5	1,0	39,6	4,9	2,3	324,4	1,8	16,7
34	20.04.2006	23,7	34,1	0,4	18,3	2,4	1,7	222,9	2,0	9,5
Średnia – Mean		35,0	65,8	0,8	19,1	3,4	5,7	247,5	2,7	11,7
Min		9,6	10,1	0,1	3,6	0,4	0,7	55,2	0,02	4,0
Max		103,8	268,6	6,3	81,4	11,5	19,4	735,4	5,6	36,1
Odchylenie standardowe Standard deviation			62,0	1,1	18,8	2,4	4,8	163,6	1,6	6,4

S₂₄ – średnie dobowe stężenie PM10 – mean daily concentration of PM10

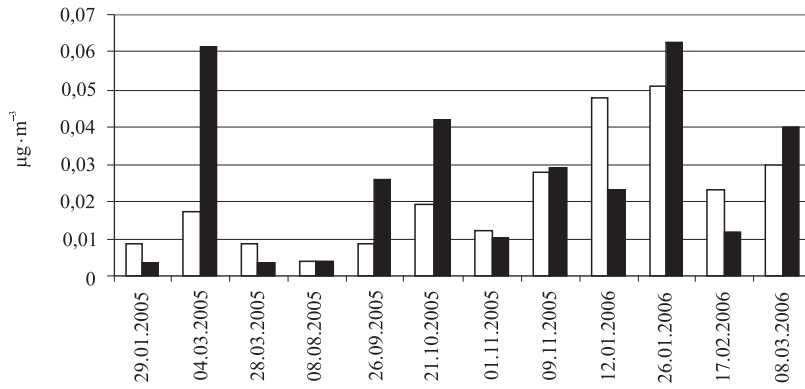
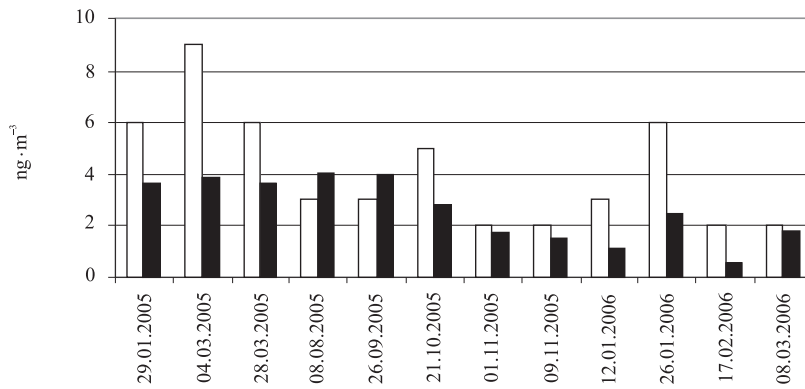
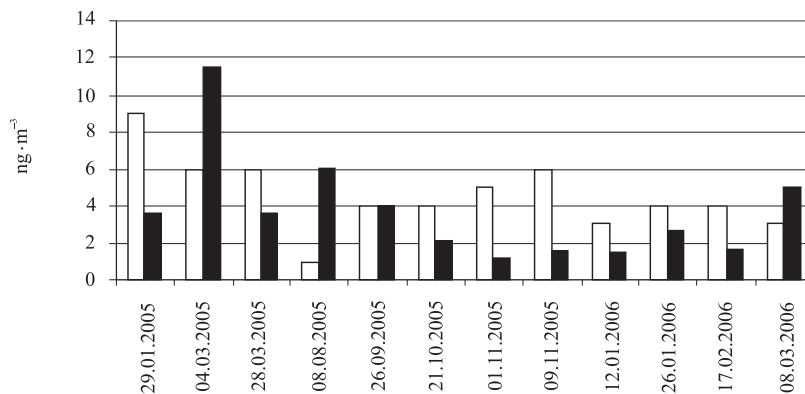
Tabela 3. Średnie dobowe wartości stężenia wybranych pierwiastków oznaczonych w pyłe zawieszonym PM10 ze stacji MzWarszSGGW

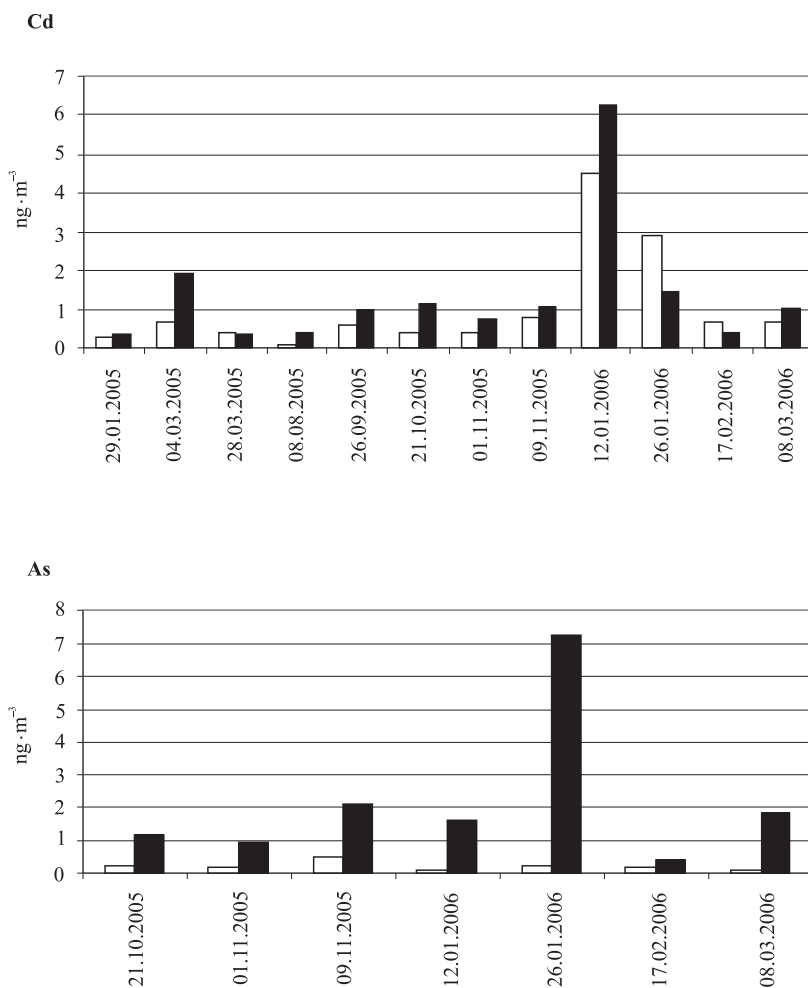
Table 3. Mean daily concentrations of some elements determined in particulate matter PM10 from MzWarszSGGW station

Numer filtra z pyłem Particulate matter filter No.	Data pomiaru Measurement date	S ₂₄ μg · m ⁻³	Ag	Al	As	B	Ba	Be	Ca	Co	K
			ng · m ⁻³								
19	21.10.2005	51,5	nw	239,69	1,19	7,33	13,05	0,016	794,34	0,198	415,99
20	01.11.2005	32,8	nw	188,04	0,97	4,25	5,56	0,015	571,46	nw	426,67
21	09.11.2005	63,3	nw	78,30	2,11	5,37	6,10	0,004	234,12	nw	404,91
22	02.12.2005	29,4	nw	36,83	0,76	1,52	3,68	nw	165,15	nw	47,46
23	14.12.2005	29,1	nw	32,73	0,97	0,77	4,80	nw	151,07	nw	69,73
24	18.12.2005	24,7	nw	22,06	0,19	1,14	2,38	nw	66,57	nw	38,04
25	28.12.2005	16,8	nw	40,06	0,56	1,86	1,96	nw	80,12	nw	141,61
26	11.01.2006	61,4	nw	35,77	1,63	10,12	3,92	0,011	178,86	nw	487,80
27	18.01.2006	49,5	nw	60,67	1,28	13,75	4,51	0,004	166,79	nw	370,25
28	25.01.2006	93,8	nw	96,07	7,25	28,66	7,01	0,028	221,16	0,177	868,72
29	08.02.2006	20,6	nw	28,25	0,75	0,37	1,63	nw	61,74	nw	58,00
30	17.02.2006	14,8	nw	63,11	0,37	2,95	1,83	nw	55,36	nw	173,46
31	27.02.2006	31,1	nw	74,17	1,10	10,26	8,19	0,015	243,58	nw	247,24
32	01.03.2006	33,3	nw	79,04	0,74	4,81	4,89	0,011	209,18	nw	190,67
33	08.03.2006	73,3	nw	96,40	1,83	18,33	11,95	0,033	355,55	nw	529,66
34	20.04.2006	23,7	nw	120,71	nw	4,34	7,57	0,008	487,17	nw	179,48
Średnia – Mean		35,0		80,74	1,36	7,24	5,56	0,014	252,64	0,188	290,61
Min		9,6		22,06	0,19	0,37	1,63	0,004	55,36	0,177	38,04
Max		103,8		239,69	7,25	28,66	13,05	0,034	794,34	0,198	868,72
Odchylenie standardowe Standard deviation				59,9	1,7	7,6	3,4	0,01	205,7	0,01	226,5

S₂₄ – średnie dobowe stężenie PM10 – mean daily concentration of PM10

nw – poniżej progu wykrywalności – below detection limit

Pb**Cr****Ni**



Rys. 2. Porównanie średnich dobowych wartości stężenia metali ciężkich oznaczonych w pyłe zawieszonym PM10 ze stacji MzWarszSGGW (czarne słupki) i MzWarszBernWoda (białe słupki)

Fig. 2. Comparison between mean daily concentrations of heavy metals determined in particulate matter PM10 from stations MzWarszSGGW (black bars) and MzWarszBernWoda (white bars)

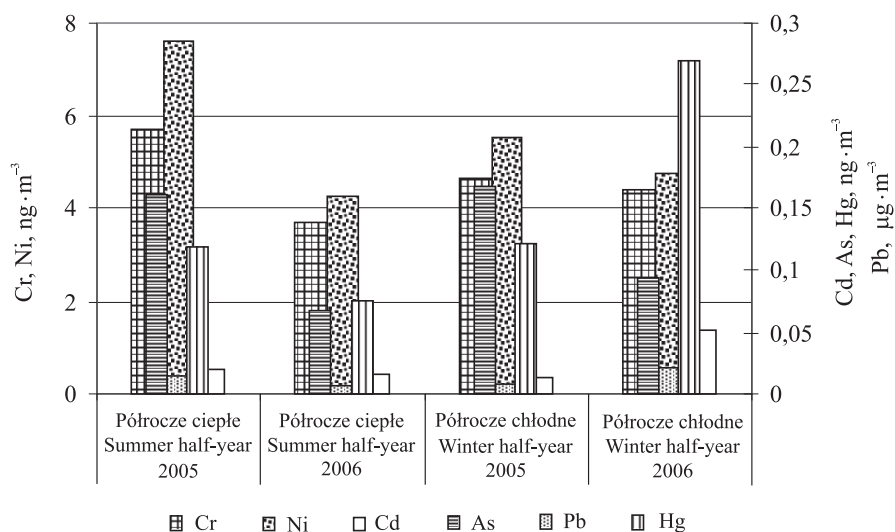
Tabela 4. Średnie dobowe wartości stężenia wybranych pierwiastków oznaczonych w pyłe zawieszonym PM10 ze stacji MzWarszSGGW

Table 4. Mean daily concentrations of some elements determined in particulate matter PM10 from MzWarszSGGW station

Numer filtra z pyłem Particulate matter filter No.	Data pomiaru Measurement date	S_{24} $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$	Li	Mg	Mo	Na	P	S	Si	Sr	V
			ng · m ⁻³								
19	21.10.2005	51,5	0,55	96,67	1,27	89,14	nw	990,45	14,86	2,58	1,37
20	01.11.2005	32,8	0,50	67,96	0,77	9,65	nw	328,20	9,07	2,34	1,85
21	09.11.2005	63,3	0,31	28,40	0,54	53,73	nw	2 705,81	5,57	0,77	0,81
22	02.12.2005	29,4	0,11	19,36	0,57	91,12	nw	645,43	3,23	0,49	0,95
23	14.12.2005	29,1	0,27	40,48	0,46	269,22	nw	697,26	4,07	0,79	0,85
24	18.12.2005	24,7	0,19	25,68	0,46	294,79	nw	361,36	0,95	0,48	1,45
25	28.12.2005	16,8	0,11	11,74	0,04	83,85	nw	838,50	3,91	0,45	1,45
26	11.01.2006	61,4	0,43	36,50	0,43	205,96	nw	2330,62	4,16	0,92	1,66
27	18.01.2006	49,5	0,33	26,94	0,18	155,80	29,33	1796,25	6,23	1,12	1,28
28	25.01.2006	93,8	0,97	49,19	0,73	560,86	53,08	2176,22	15,22	2,09	7,27
29	08.02.2006	20,6	0,30	10,10	0,65	269,40	11,23	449,00	4,68	0,37	1,50
30	17.02.2006	14,8	0,22	8,67	0,63	77,50	12,92	1125,63	3,14	0,57	2,14
31	27.02.2006	31,1	1,06	56,96	1,26	706,93	23,81	1117,18	2,75	1,67	2,27
32	01.03.2006	33,3	0,33	37,58	0,61	385,04	33,32	1166,23	2,41	1,35	1,98
33	08.03.2006	73,3	0,82	52,60	1,43	1062,99	32,99	1832,74	8,80	2,22	5,86
34	20.04.2006	23,7	0,24	72,39	0,77	88,76	19,72	433,92	8,68	1,60	1,40
Średnia – Mean		35,0	0,42	40,08	0,68	275,30	24,04	1187,18	6,11	1,24	2,13
Min		9,6	0,11	8,67	0,04	9,65	11,23	328,20	0,95	0,37	0,81
Max		103,8	1,06	96,67	1,43	1062,99	53,08	2705,81	15,22	2,58	7,27
Odchylenie standardowe Standard deviation			0,29	24,77	0,38	285,04	13,48	457,83	4,21	0,75	1,80

S_{24} – średnie dobowe stężenie PM10 – mean daily concentration of PM10

nw – poniżej progu wykrywalności – below detection limit



Rys. 3. Średnie sezonowe wartości stężenia metali ciężkich oznaczonych w pyłe zawieszonym PM10 ze stacji MzWarszBernWoda w latach 2005 i 2006

Fig. 3. Mean seasonal concentrations of heavy metals determined in particulate matter PM10 from station MzWarszBernWoda in years 2005 and 2006

PODSUMOWANIE

Zaprezentowane w pracy wyniki badań składu chemicznego pyłu zawieszonego w powietrzu wykazały, że w latach 2005 i 2006 stężenia arsenu, kadmu i niklu we frakcji PM10 na stacjach MzWarszBernWoda i MzWarszSGGW nie przekraczały wartości docelowych określonych w Dyrektywie 2004/107/WE i kształtowały się na niskim poziomie. Mimo niskich wartości stężeń tych pierwiastków, zanieczyszczenie powietrza atmosferycznego pyłem stanowi najpoważniejszy problem ekologiczny w aglomeracji warszawskiej. Na podstawie dotychczasowych badań można stwierdzić, że w przypadku tego rodzaju zanieczyszczenia przekraczana jest dopuszczalna norma stężenia dobowego na większości stacji pomiarowych. Charakter zmian stężenia PM10 i PM2.5 wskazuje, że znaczący wpływ na stan powietrza atmosferycznego w aglomeracji warszawskiej mają czynniki meteorologiczne [Majewski 2007].

Mając na uwadze obecny stan wiedzy na temat niekorzystnego oddziaływania drobnych cząstek pyłów na różne strefy środowiska, w szczególności na organizmy żywe, a także ze względu na utrzymujący się dość wysoki poziom stężeń pyłu, należy znacznie rozszerzyć pomiary jakościowe pyłu zawieszonego PM10 na terenie aglomeracji warszawskiej. Jak wiadomo z badań toksykologicznych, pojedyncze cząstki pyłu, nawet przy bardzo małym stężeniu, mogą być bardzo toksyczne dla płuc. Cząstki ultradrobne mają wysoką sprawność osadzania się w dolnych częściach układu oddechowego. Cząstki osadzone na powierzchni nabłonka śluzowego pęcherzyków penetrują szybko do tkanek płucnych. Konieczne jest zatem kontynuowanie rozpoczętych badań przy więk-

szej częstości pobierania próbek pyłu do analizy jakościowej. Większa liczba danych umożliwi uzyskanie materiału pozwalającego na przeprowadzenie obróbki statystycznej otrzymanych wyników.

PIŚMIENNICTWO

- Alloway B.J., Ayres D.C., 1999. Chemiczne podstawy zanieczyszczenia środowiska. Wyd. Nauk. PWN Warszawa.
- Anderson H.R., Bremner S.A., Atkinson R.W., Harrison R.M., Walters. S., 2001. Particulate matter and daily mortality and hospital admissions in the west midlands conurbation of the United Kingdom: Associations with fine and coarse particles, black smoke and sulphate. *Occup. Environ. Med.* 58, 504–510.
- Boni C., Caruso E., Cateda E., Lambardo G., Braga-Marcazzan G.M., Redaelli P., 1988. Particulate matter elemental characterization in urban areas: Pollution and source identification. *Aerosol Sci.* 7, 1271–1274.
- CAFE, 2004. Second Position Paper on Particulate Matter. Clean Air For Europe, Working Group on Particulate Matter, 20 December 2004.
- Dockery D.W., Cunningham J., Damokosh A.I., Neas L.M., Spengler J.D., Koutrakis P., Are J.H., Raizenne M., Speizer F.E., 1996. Health effects of acid aerosols on North American children: Respiratory symptoms. *Environ. Health Persp.* 104, 500–505.
- EPA, 2005. Review of the National Ambient Air Quality Standards for Particulate Matter: Policy Assessment of Scientific and Technical Information. EPA-425/R.
- Grochowicz E., Korytkowski J., 1996. Ochrona powietrza. WSiP Warszawa.
- IOŚ, 2007. Inwentaryzacja emisji do powietrza SO₂, NO₂, NH₃, CO, pyłów, metali ciężkich w Polsce za rok 2005. Krajowe Centrum Inwentaryzacji Emisji, Instytut Ochrony Środowiska Warszawa.
- Jabłońska M., 2003. Skład fazowy pyłów atmosferycznych w wybranych miejscowościach Górnośląskiego Okręgu Przemysłowego. Wyd. UŚ Katowice.
- Juda-Rezler K., 2000. Oddziaływanie zanieczyszczeń powietrza na środowisko. Wyd. Politech. Warsz. Warszawa.
- Lippmann M., Schlesinger R.B., 2000. Toxicological bases for the setting of health-related air pollution standards. *Ann. Rev. Public Health* 21, 309–333.
- Majewski G., 2005. Zanieczyszczenie powietrza pyłem zawieszonym PM10 na Ursynowie i jego związek z warunkami meteorologicznymi. *Prz. Nauk. Inż. Kształt. Środ.* XIV, 1(31), 210–223.
- Majewski G., 2007. Wpływ warunków meteorologicznych na zanieczyszczenie powietrza pyłem zawieszonym w rejonie aglomeracji warszawskiej. Praca doktorska. Wydział Inżynierii i Kształtowania Środowiska SGGW, Warszawa (maszynopis).
- Majewski G., Badyda A., 2006. Analiza stężeń zanieczyszczeń komunikacyjnych na tle natężenia ruchu pojazdów i podstawowych elementów meteorologicznych. [W]: Ochrona powietrza w teorii i praktyce. T. 2. Zanieczyszczenia powietrza, przemiany zanieczyszczeń, modelowanie, prognozowanie stanu czystości powietrza oraz monitoring. Red. J. Koniecznyński. Wyd. IPiŚ PAN Zabrze, 1–11.
- Majewski G., Przewoźniczuk W., 2006. Characteristics of the particulate matter PM10 concentration field and an attempt to determine the sources of air pollution in the living district of Ursynów. *Ann. Wars. Agric. Univ., Land Reclam.* 37, 55–67.
- Markiewicz M.T., 2004. Podstawy modelowania rozprzestrzeniania się zanieczyszczeń w powietrzu atmosferycznym. Ofic. Wyd. Politech. Warsz. Warszawa.
- Pacyna J., 1980. Elektrownie węglowe jako źródło skażenia środowiska metalami i radionuklidami. *Prace Nauk. Inst. Inż. Ochr. Środ. Politech. Wroc., Monografie* 47.

- Pastuszka J.S., Rogula W., Talik E., 2006. Badania składu chemicznego powierzchniowej warstwy aerozolu atmosferycznego w Zabrzu. [W:] Ochrona powietrza w teorii i praktyce. T. 2. Zanieczyszczenia powietrza, przemiany zanieczyszczeń, modelowanie, prognozowanie stanu czystości powietrza oraz monitoring. Red. J. Koniecznyński. Wyd. IPIŚ PAN Zabrze, 207–215.
- Peters A., Skorkovsky J., Kotesovec F., Brynda J., Spix C., Wichmann H.E., Heinrich J., 2000. Associations between mortality and air pollution in Central Europe. *Environ. Health Perspect.* 108(4), 283–287.
- QUARG, 1996. Airborne Particulate Matter in the United Kingdom. Third Report of the Quality.
- Querol X., Alastue A., Lopez-Soler A., Mantilla E., Plana F., 1996. Mineral composition of atmospheric particulates around a large coal-fired power station. *Atm. Environ.* 30, 3557–3572.
- Rietmeijer F.J.M., Janeczek J., 1997. An analytical electron microscope study of airborne industrial particles in Sosnowiec, Poland. *Atm. Environ.* 31, 1941–1951.
- Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 6 czerwca 2002 r. w sprawie dopuszczalnych poziomów niektórych substancji w powietrzu oraz marginesów tolerancji dla dopuszczalnych poziomów niektórych substancji. *Dz.U.* 2002 Nr 87, poz. 796 i 798.
- Sosnowska M., Pastuszka J.S., 2006. Wstępne wyznaczenie ryzyka nowotworowego populacji generalnej na obszarze GOP, generowanego inhalacją benzo(a)pirenu, z uwzględnieniem narażenia historycznego. [W:] Ochrona powietrza w teorii i praktyce. T. 2. Zanieczyszczenia powietrza, przemiany zanieczyszczeń, modelowanie, prognozowanie stanu czystości powietrza oraz monitoring. Red. J. Koniecznyński. Wyd. IPIŚ PAN Zabrze, 283–293.
- Szafraniec K., Tęcza W., 1999. Wpływ krótkotrwałych zmian poziomu zanieczyszczeń powietrza atmosferycznego na umieralność z powodu chorób układu krążenia wśród mieszkańców Krakowa. *Prz. Lek.* 56(11), 698–703.
- Warych J., 1999. Zanieczyszczenie powietrza cząstkami aerozolowymi i wynikające stąd problemy. *Ochr. Pow. Probl. Odpad.* 33, 3, 93–97.
- WHO, 2004a. Health aspects of air pollution. Results from the WHO project “Systematic review of health aspects of air pollution in Europe”. E83080, Copenhagen.
- WHO, 2004b. Meta-analysis of time-series studies and panel studies of particulate matter (PM) and ozone. EUR/04/5042688, Copenhagen.
- WHO, 2005. Health risk of particulate matter from long-range transboundary air pollution, Draft 5. European Centre for Environment and Health, Bonn Office.
- Zhu Y., Olson N., Bebe T.P. Jr, 2001. Surface chemical characterization of 2.5 μm particulates (PM_{2.5}) from air pollution in Salt Lake City using TOF-SIMS, XPS, and FILTR. *Environ. Sci. Technol.* 35, 3113–3121.

CHEMICAL COMPOSITION OF PARTICULATE MATTER PM10 IN WARSAW CONURBATION

Abstract. The studies on the chemical composition of particulate matter PM10 constituted a part of the research project carried out at the Department of Meteorology and Climatology of the WULS in Warsaw. Particulate matter samples for analysis were collected at the MzWarszSGGW air quality monitoring station where PM10 concentration was also measured (the mean daily concentrations were considered in this study). From those, 34 samples were randomly selected for qualitative analysis. The levels of chosen elements were determined at the Warsaw Institute for Environmental Protection, by employing microwave solution in $\text{HNO}_3 + \text{HClO}_4$ and PN-ICP-AES(A) measurements. The data on the mean daily concentrations of heavy metals in PM10 (measurements PN-ICP-AES(A) and AAS), obtained at the station MzWarszBernWoda and provided by WIOŚ in Warsaw, were used for comparison. The values of heavy metal concentration in the Warsaw conurbation

were referred to the target values specified in the Directive 2004/107/EC. It was found that the concentrations of arsenic, cadmium and nickel in the PM10 fraction at the stations MzWarszBernWoda and MzWarszSGGW in the years 2005 and 2006 remained at a low level and did not exceed the target values. For the MzWarszSGGW station, the mean concentrations of these elements ranged from 16 to 22.6% of the allowable limit, however, the maximum daily concentrations of arsenic and cadmium accounted for 120.1 and 126%, respectively, of the yearly limit proposed in the Directive.

Key words: particulate matter, chemical composition

Zaakceptowano do druku – Accepted for print: 24.11.2008