

Politechnika Wrocławska  
Wydział Inżynierii Środowiska

## **ROZPRAWA DOKTORSKA**

Skład pierwiastkowy PM badany z  
wysoką rozdzielczością czasową  
(0,5-1h) jako narzędzie w ocenie  
pochodzenia zanieczyszczeń  
pyłowych powietrza wybranych  
regionów Polski

mgr inż. Tomasz Mach

Promotor:

dr hab. Justyna Rybak, prof. uczelni

Opiekun pomocniczy:

mgr inż. Krzysztof Grabowski

Katowice, 2023

## Spis treści

<b>I. Streszczenie</b> .....	3
<b>II. Posiadane dyplomy, stopnie naukowe/ artystyczne – z podaniem nazwy, miejsca i roku ich uzyskania oraz tytuł rozprawy doktorskiej</b> .....	5
<b>III. Omówienie celu naukowego ww. pracy i osiągniętych wyników</b> .....	10
<b>1. Tło problemu</b> .....	10
<b>2. Cel pracy badawczej</b> .....	17
<b>3. Omówienia prac wchodzących w skład jednolitego cyklu publikacji i zagadnień podnoszonych w publikacjach</b> .....	19
<b>I. Podsumowanie i wnioski</b> .....	37

## I. Streszczenie

Jednym z najważniejszych czynników znacząco wpływających na jakość życia człowieka jest zanieczyszczenie powietrza atmosferycznego. Poziom życia człowieka, jest powiązany z jego zdrowiem, a na to ma zasadniczy wpływ stan środowiska w którym żyjemy. Dlatego też, ciągła kontrola coraz bardziej nowoczesnymi metodykami/narzędziami pomiarowymi zanieczyszczenia powietrza atmosferycznego, jest konieczna do zminimalizowania wpływu tegoż zanieczyszczenia na zdrowie człowieka. Głównym czynnikiem wpływającym na jakość powietrza atmosferycznego, zwłaszcza w obszarach zurbanizowanych, jest pył zawieszony (PM) (cyt) [1-4].

W niniejszej rozprawie doktorskiej prezentuję szereg moich publikacji dotyczących badań związanych z identyfikacją źródeł/pochodzenia pyłu zawieszonego (PM<sub>10</sub> oraz PM<sub>2.5</sub>) na podstawie analizy elementarnej badanych próbek pyłu. Do wykonania niniejszych badań wykorzystano analizator Horiba PX-375, umożliwiający pomiar składu pierwiastkowego pyłu z wysoką rozdzielczością czasową (0,5-1h). W tym miejscu chciałbym zaznaczyć, że nie byłoby to możliwe bez wsparcia firmy Horiba GmbH z siedzibą w Austrii, która udostępniła mi do celów badawczych, związanych z niniejszym doktoratem, analizator Horiba PX-375. Badania prowadzone były w trakcie kilku kampanii pomiarowych w latach 2019 – 2021. W tym okresie zaplanowano cykl pomiarowy składający się z kilku sesji pomiarowych. Pierwszy cykl tych serii stanowiły trzy kampanie: zima 2019, letnia 2020 oraz zima 2020. Pomiary wykonano w miejscowości Kotórz Mały (województwo opolskie) w specjalnie zbudowanej na ten cele stacji pomiarowej. Wykonanie trzech serii pomiarów pozwoliło na zebranie bardzo dużego zestawu reprezentatywnych danych pomiarowych. W ramach tych kampanii określono skład pierwiastkowy PM<sub>10</sub> w próbkach jednogodzinowych. Kolejna sesja pomiarowa miała miejsce w lutym 2020. Były to dwudniowe badania przeprowadzone w laboratorium Szkoły Głównej Służby Pożarniczej. Celem tych badań było wyznaczenie i matematyczny opis rozkładu masy i liczby ziaren pyłu względem średnicy aerodynamicznej podczas spalania różnego rodzaju materiałów w pożarach. Następne siedmiodniowe badania zostały przeprowadzone w sierpniu 2021 r. Celem głównym było tu przeprowadzenie wstępnych badań dobowej i godzinowej zmienności stężeń pięciu wybranych pierwiastków (Pb, Ni, Zn, Mn i V) związanych z drobnym pyłem zawieszonym PM<sub>2.5</sub> w typowym ośrodku miejskim pod Warszawą. Dodatkowo w roku 2021 przeprowadzono badania porównawcze pomiędzy wykorzystywaną metodyką pomiarową a metodyką referencyjną (metoda grawimetryczna + atomowa spektrometria absorpcyjna GM+AAS), a także szereg badań w wybranych receptorach w Warszawie zlokalizowanych przy dużych trasach komunikacyjnych oraz remizach strażackich wyposażonych w ciężki sprzęt strażacki.

Ponadto, uzyskane wyniki zestawiono i porównano z metodami bioindykacyjnymi (wykorzystujące bioindykatory do oceny jakości powietrza), co stanowiło uzupełnienie klasycznych badań.

Badania były prowadzone we współpracy z kilkoma ośrodkami naukowymi w Polsce, m. in.: Szkołą Główną Służby Pożarniczej w Warszawie, Politechniką Opolską, Szkołą Główną Gospodarstwa Wiejskiego Uniwersytetem Wrocławskim oraz Instytutem Podstaw Inżynierii Środowiska PAN w Zabrze.

Przeprowadzone badania wykazały znakomitą użyteczność stosowanej metodyki do celów identyfikacji pochodzenia pyłu zawieszonego, a w dalszej konsekwencji możliwość zaproponowania i zastosowania ww. metodyki jako jednego z kluczowych elementów działań prowadzących do obniżenia stężenia pyłu zawieszonego w powietrzu atmosferycznym.

## Summary

One of the most significant factors having a great impact on human living standards is air pollution. Man's standard of living, is linked to his health, and this is fundamentally influenced by the state of the environment where we live. Therefore, constant control of the level of air pollution with modern measurement methodologies is necessary to minimize its impact on human health. The main factor which contributes the level of air pollution, is particulate matter (citation) [1-4].

In this dissertation, I present a series of papers related to the identification of sources of particulate matter (PM<sub>10</sub> and PM<sub>2.5</sub>) on the basis of elemental analysis of particle samples studied. The Horiba PX-375 analyser, which enables the measurement of the elemental composition of particle with high temporal resolution (0.5-1h), was used to perform the present study. At the same time, I would like to thank Horiba GmbH, based in Austria, for making the Horiba PX-375 analyser available to me for research purposes related to Ph.D. The studies were conducted during several measurement campaigns in the years 2019 - 2021. In 2019-2020, a measurement cycle consisting of three sessions was performed in winter 2019, summer 2020 and winter 2020. The study was performed in the village of Kotórz Mały (Opolskie Voivodeship) in a measurement station specially built for this purpose. The results obtained from three sessions allowed a very large set of representative measurement data to be collected. As part of these campaigns, the elemental composition of PM<sub>10</sub> was measured in one-hour sampling campaign. The next measurement session took place in February 2020, it was a two-day study in the laboratory of the School of Fire Service. The aim of this study was to determine and mathematically interpret the mass distribution and number of dust grains relative to aerodynamic diameter during the combustion of different types of materials in fires. A further seven-day study was conducted in August 2021. The main objective of the study was to assess the diurnal and hourly variability of concentrations of five selected elements (Pb, Ni, Zn, Mn and V) associated with PM<sub>2.5</sub> fine particulate matter in a typical urban center near Warsaw.

In addition, a comparative study between the measurement methodology used and the reference methodology (gravimetric method + atomic absorption spectrometry GM+AAS) was carried out in 2021, as well as a number of studies were carried out at selected receptors in Warsaw located along major traffic routes and fire stations equipped with heavy firefighting equipment.

In addition, the obtained results were compared with bioindication methods (using bioindicators to assess air quality), which was a supplement to classical studies.

My studies were conducted in cooperation with numerous scientific centers in Poland, including: The Higher School of Fire Service in Warsaw, the Opole University of Technology, the Warsaw University of Life Sciences, University of Wrocław and the

Institute of Fundamentals of Environmental Engineering of the Polish Academy of Sciences in Zabrze.

The studies have demonstrated the excellent the excellent usability of the applied methodology for the purpose of identifying the origin of particle matter, and as a consequence, the possibility of proposing and using the above-mentioned methods. methodology as one of the key elements leading to the reduction of the concentration of PM - bound pollutants in air.

## **II. Posiadane dyplomy, stopnie naukowe/ artystyczne – z podaniem nazwy, miejsca i roku ich uzyskania oraz tytuł rozprawy doktorskiej**

### 1. Imię i nazwisko

Tomasz Mach

Identyfikatory baz danych:

- ORCID ID 0000-0001-7371-3499
- Web of Science Researcher ID HJH-5877-2023
- Scopus Author ID 57209293156

### 2. Posiadane dyplomy, stopnie naukowe lub artystyczne – z podaniem podmiotu nadającego stopień, roku ich uzyskania oraz tytułu rozprawy magisterskiej

#### 2.1. 2002 r. dyplom magister inżynier, specjalizacja: optoelektronika; kierunek: fizyka techniczna; wydział: matematyczno-fizyczny, Politechnika Śląska w Gliwicach.

Tytuł pracy: Nanostruktury krzemian-surfakant do oznaczenia SO<sub>2</sub> w powietrzu z wykorzystaniem AFP.

#### 2.2. 2007 – 2010 r. dyplom studium podyplomowego organizowanego przez Akademię Ekonomiczną im. Karola Adamieckiego w Katowicach; specjalizacja: zarządzanie firmą.

Tytuł pracy: Projekt kluczowych procesów firmy X.

### 3. Wskazanie osiągnięcia wynikającego z art. 16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003 o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. nr 65, poz. 595 ze zm.)

#### 3.1. Osiągnięcia naukowe stanowi cykl publikacji składający się z 12 prac oryginalnych o łącznej punktacji IF: 20.18 oraz MNiSW/KBN= 925 pkt

- (Publ.1) Tomasz Mach, Jan Białowicz  
How to effectively analyze the impact of air quality on society - review of modern measurement techniques and apparatus

Zeszyty naukowe SGSP, ZN SGSP 2022, nr 84. Punktacja MEiN z: 2019-2021: 70;

Badania zostały wykonane jako część Doktoratu wdrożeniowego II edycja II, W-7 (03DW/0001/18) finansowanego przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju, Polska.

Mój udział polegał na: opracowaniu koncepcji artykułu, wykonaniu przeglądu literatury krajowej jak i zagranicznej, wykonaniu przeglądu metodyk pomiarowych pyłu, zestawieniu tekstu, porównaniu metodyk i określeniu stopnia zastosowania aparatury dobranego do rodzaju pożądanego zakresu pomiarowego, oraz redagowaniu tekstu manuskryptu.

- (Publ.2) Radosław Rutkowski, Justyna Rybak, Tomasz Mach, Wioletta Rogula-Kozłowska  
Spider webs in monitoring of air pollution  
The 10th Jubilee Scientific Conference : InfoGlob 2018: Gdańsk - Nynäshamn, Poland, September 18-20, 2018. O. Dębicka, W. Rogula-Kozłowska and P. Rogula-Kopiec. [Les Ulis] : EDP Sciences, 2018. art. 02011, s. 1-8.(SHS Web of Conferences, ISSN 2261-2424; vol. 57). Punktacja MNiSW/KBN: 15.  
Mój udział polegał na: wykonaniu przeglądu literatury krajowej jak i zagranicznej.
- (Publ.3) Agnieszka Stojanowska, Tomasz Mach, Tomasz Olszowski, Jan Białowicz, Maciej Górka, Justyna Rybak, Małgorzata Rajfur, Paweł Świsłowski  
Air pollution research based on spider web and parallel continuous particulate monitoring - a comparison study coupled with identification of sources.  
Minerals. 2021, vol. 11, nr 8, art. 812, s. 1-20. Punktacja MEiN z: 2019-2021: 100;Lista Filadelfijska Impact Factor: 02.818 (2021)  
Badania zostały wykonane jako część Doktoratu wdrożeniowego II edycja II, W-7 (03DW/0001/18) finansowanego przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju, Polska.  
Mój udział polegał na: opracowaniu koncepcji artykułu, przeglądzie literatury, przeprowadzeniu części doświadczenia oraz pomiarów.
- (Publ.4) Tomasz Mach, Wioletta Rogula-Kozłowska, Justyna Rybak, Patrycja Rogula-Kopiec, Grzegorz Majewski  
Analysis of the hourly variability in the PM10 elemental composition and its sources: The case study of a rural area in the southern part of Poland.  
Analiza godzinowej zmienności składu pierwiastkowego i źródeł PM10 : stadium przypadku obszaru wiejskiego w południowej części Polski.  
XI Konferencja Naukowa Ochrona Powietrza w Teorii i Praktyce: Zakopane, 22-25 październik 2019 r. Zabrze : Institute of Environmental Engineering of the Polish Academy of Sciences, 2019. s. 92-93.  
Mój udział polegał na: opracowaniu koncepcji artykułu, przeglądzie literatury, przeprowadzeniu doświadczenia oraz pomiarów, opracowaniu zestawień i zilustrowaniu wyników oraz przygotowaniu części tekstu manuskryptu, redagowaniu tekstu manuskryptu.

- (Publ.5) Tomasz Mach, Wioletta Rogula-Kozłowska, Karolina Bralewska, Grzegorz Majewski Patrycja Rogula-Kopiec, Justyna Rybak  
 Impact of municipal, road traffic, and natural sources on PM10: the hourly variability at a rural site in Poland.  
 Energies. 2021, vol. 14, nr 9, art. 2654, s. 1-23, Punktacja MEiN z: 2019-2021: 140; Lista Filadelfijska Impact Factor: 03.252 (2021)  
 Badania zostały wykonane jako część Doktoratu wdrożeniowego II edycja II, W-7 (03DW/0001/18) finansowanego przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju, Polska.  
 Mój udział polegał na: opracowaniu koncepcji artykułu, przeglądzie literatury, przeprowadzeniu doświadczenia oraz pomiarów, opracowaniu zestawień i zilustrowaniu wyników oraz przygotowaniu części tekstu manuskryptu, redagowaniu tekstu manuskryptu.
- (Publ.6) Tomasz Mach, Tomasz Olszowski, Wioletta Rogula-Kozłowska, Justyna Rybak, Karolina Bralewska, Patrycja Rogula-Kopiec, Marta Bożym, Grzegorz Majewski, Zbigniew Ziembik, Anna Kuczuk  
 Comparative study of PM10 concentrations and their elemental composition using two different techniques during winter–spring field observation in Polish village.  
 Energies. 2022, vol. 15, nr 13, art. 4769, 1-21, Punktacja MEiN z: 2019-2021: 140; Lista Filadelfijska Impact Factor: 03.252 (2021)  
 Mój udział polegał na: opracowaniu koncepcji artykułu, przeglądzie literatury, przeprowadzeniu doświadczenia oraz pomiarów, opracowaniu zestawień i zilustrowaniu wyników oraz przygotowaniu części tekstu manuskryptu, redagowaniu tekstu manuskryptu.
- (Publ.7) Jan Białowicz, Wioletta Rogula-Kozłowska, Adam Krasuski, Małgorzata Majder-Łopatka, Agata Walczak, Mateusz Fliszkiewicz, Patrycja Rogula-Kopiec, Tomasz Mach  
 Characteristics of particles emitted from waste fires - a construction materials case study.  
 Materials. 2022, vol. 15, nr 1, art. 152, s. 1-15, Punktacja MEiN z: 2019-2021: 140; Lista Filadelfijska Impact Factor: 03.748 (2021)  
 Badania te były wspierane w ramach programu finansowania PRELUDIUM 19: Wpływ pożarów składowisk odpadów na jakość powietrza atmosferycznego - metodyka i szacowanie emisji (Narodowe Centrum Nauki, Polska, 2020/37/N/ST10/02997). Badania te były również częścią Doktoratu wdrożeniowego II edycja II, W-7 (03DW/0001/18) finansowanego przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju, Polska. Metodologia badań była wynikiem finansowania w ramach programu OPUS 12 schemat: Przejścia niektórych pierwiastków chemicznych (metali i metaloidów) podczas migracji na drodze emitator-atmosfera-gleba (Narodowe Centrum Nauki, Polska, 2016/23/B/ST10/02789). Publikacja artykułu została wsparta dotacją

Ministerstwa Spraw Wewnętrznych i Administracji, Polska, do Szkoły Głównej Służby Pożarniczej, Warszawa, Polska.

Mój udział polegał na: przygotowaniu aparatury, przeprowadzaniu pomiarów.

- (Publ.8) Wioletta Rogula-Kozłowska, Jan Stefan Białowicz, Adam Krasuski, Małgorzata Majder-Łopatka, Agata Walczak, Tomasz Mach  
High time-resolution measurements of particulate size distribution in controlled fires of construction materials  
Abstract Book, 11<sup>th</sup> International Aerosol Conference, Ateny, Grecja, 04-09.09.2022  
Badania te były wspierane w ramach programu finansowania PRELUDIUM 19: Wpływ pożarów składowisk odpadów na jakość powietrza atmosferycznego - metodyka i szacowanie emisji (Narodowe Centrum Nauki, Polska, 2020/37/N/ST10/02997).  
Mój udział polegał na: przeprowadzaniu pomiarów, opracowaniu wyników, przygotowaniu tekstu manuskryptu.
- (Publ.9) Tomasz Mach, Jan Białowicz, Joanna Białowicz  
Dobowa i godzinowa zmienność stężeń Pb, Ni, Zn, Mn, i V w powietrzu atmosferycznym: badania pilotażowe w wybranym receptorze centralnej Polski Energetyka i Ochrona Środowiska - współczesne rozwiązania i perspektywy na przyszłość red. Alicja Danielewska, Kinga Kalbarczyk. Lublin : Wydawnictwo Naukowe TYGIEL sp. z o.o., cop. 2021. s. 145-163, Poziom wydawcy z wykazu MEiN: 1. Punkcja: 20 pkt  
Badania zostały wykonane jako część Doktoratu wdrożeniowego II edycja II, W-7 (03DW/0001/18) finansowanego przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju, Polska.  
Mój udział polegał na: opracowaniu koncepcji artykułu, przeglądzie literatury, przeprowadzeniu doświadczenia oraz pomiarów, opracowaniu wyników, wykonaniu zestawień graficznych oraz przeprowadzeniu analizy wyników, udział w przygotowaniu części tekstu manuskryptu, redagowaniu tekstu manuskryptu.
- (Publ.10) Tomasz Mach, Justyna Rybak, Jan Białowicz, Wioletta Rogula-Kozłowska  
Quasi real-time XRF spectrometer in source apportionment of PM10 in a typical suburban area  
Journal of Ecological Engineering (JEE); 23(10):89–97; Punkcja MEiN z: 2019-2021- 70 pkt Badania były częścią Doktoratu wdrożeniowego II edycja II, W-7 (03DW/0001/18) finansowanego przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju, Polska. Metodologia badań była wynikiem finansowania w ramach programu OPUS 12 schemat: Przejścia niektórych pierwiastków chemicznych (metali i metaloidów) podczas migracji na drodze emitator-atmosfera-gleba (Narodowe Centrum Nauki, Polska, 2016/23/B/ST10/02789).  
Mój udział polegał na: opracowaniu koncepcji artykułu, przeglądzie literatury, przeprowadzeniu doświadczenia oraz pomiarów, opracowaniu wyników,



wykonaniu zestawień graficznych oraz przeprowadzeniu analizy wyników, przygotowaniu tekstu manuskryptu, redagowaniu tekstu publikacji.

- (Publ.11) Wioletta Rogula-Kozłowska, Tomasz Mach, Patrycja Rogula-Kopiec, Justyna Rybak, Katarzyna Nocoń  
Concentration and elemental composition of quasi-ultrafine particles in Upper Silesia.  
Environment Protection Engineering. 2019, vol. 45, nr 1, s. 171-184, Punktacja MEiN z 2019-2021: 70; Lista Filadelfijska Impact Factor: 00.812 (2019)  
Mój udział polegał na: przeglądzie literatury, opracowaniu wyników, interpretacji wyników, przygotowaniu tekstu manuskryptu.
- (Publ.12) Tomasz Mach, Wioletta Rogula-Kozłowska, Jan Białowicz, Justyna Rybak  
Elemental composition and origin of PM10 in selected Polish fire station: real time results from XRF analysis  
Environment Protection Engineering, Vol. 49, 2023, No. 1, s. 57-72, MEiN z 2019-2021: 70 pkt, Impact Factor: 0,887 (2021)  
Mój udział polegał na: opracowaniu koncepcji artykułu, przeglądzie literatury, przeprowadzeniu doświadczenia oraz pomiarów, opracowaniu wyników, oraz interpretacji wyników, wykonaniu zestawień graficznych, przygotowaniu redagowaniu tekstu manuskryptu,.

### 3.2. Inne formy prezentacji upowszechniania wyników pracy

- XI Konferencja Naukowa: Ochrona Powietrza w Teorii i Praktyce Zakopane, 22-25 października 2019r. „Analiza godzinowej zmienności składu pierwiastkowego i źródeł PM10: studium przypadku obszaru wiejskiego w południowej części Polski”
- III Ogólnopolska Konferencja Naukowa „Ochrona środowiska – rozwiązania i perspektywy” Lublin, 21.05.2021 „Dobowa i godzinowa zmienność stężeń Pb, Ni, Zn, Mn i V badania pilotażowe w dużym ośrodku miejskim”
- EKO DOK Konferencja Naukowa Interdyscyplinarne Zagadnienia w Inżynierii i Ochronie Środowiska, 06-08.06.2022
  - „Nowoczesne techniki i aparatura w badaniach jakości powietrza”
  - „Spektrometr XRF pracujący w czasie quazi-rzeczywistym w podzbiórce źródeł emisji PM10 w typowym obszarze podmiejskim”
- 13th Annual Sales and Service Training by Horiba Ltd., 8-09.2022 r. Wystąpienie: Kotórz Mały: identification of the origin air pollution with PX-375. Preliminary analysis.
- 11<sup>th</sup> International Aerosol Conference, Ateny, Grecja, 04-09.09.2022 Wioletta Rogula-Kozłowska, Jan Stefan Białowicz, A. Krasuski, M. Majder-Łopatka, A. Walczak and Tomasz Mach “High time-resolution measurements of particulate size distribution in controlled fires of construction materials”

### **III. Omówienie celu naukowego ww. pracy i osiągniętych wyników**

#### **1. Tło problemu**

Zanieczyszczenie powietrza atmosferycznego ma istotny wpływ na zdrowie człowieka oraz jego długość życia. Szacowane jest, że każdego roku ponad 400 tysięcy zgonów w krajach Unii Europejskiej spowodowanych jest takimi chorobami jak choroby układu oddechowego, czy też rak płuc. Badania WHO wykazały, że trzy do pięciu procent z tych zgonów jest spowodowane narażeniem organizmów na długotrwały wpływ pyłu zawieszonego (PM) [1,5]. W ostatnich latach pył drobny PM<sub>2.5</sub>, jest klasyfikowany w gronie dziesięciu najbardziej istotnych czynników ryzyka mających wpływ na zdrowie człowieka. Zgodnie z tymi badaniami [6] pył zawieszony PM<sub>2.5</sub> odpowiada globalnie nawet za 3,1% straconych lat życia. Należy zwrócić uwagę na fakt, że nie tylko wartość ilościowa pyłu w powietrzu atmosferycznym ma wpływ na zdrowie człowieka. Niemniej ważna jest również jego wartość jakościowa, czyli jakie związki elementarne wchodzi w skład pyłu oraz jego budowa chemiczna. Udowodniona została, korelacja pomiędzy występowaniem większej ilości metali ciężkich czy też wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych a wzrostem zachorowalności przez człowieka na nowotwory płuc [7-12]. Dlatego od wielu lat, również w Polsce, prowadzony jest szereg działań w celu ograniczenia zanieczyszczenia powietrza atmosferycznego [13-15]. Pomimo tego, jest ono wciąż istotnym czynnikiem wpływającym na zdrowie człowieka oraz na jakość jego życia. Dodatkowo zanieczyszczenie środowiska jak i walka z jego efektami generuje olbrzymie koszty dla gospodarki światowej [16]. Choroby spowodowane zanieczyszczeniem środowiska i ich leczenie powodują spadek produktywności populacji ludzkiej, a co za tym idzie gigantyczne koszty jakie ponosi społeczeństwo.

Zanieczyszczenie powietrza atmosferycznego ma nie tylko wpływ na zdrowie człowieka. Efektem ubocznym wzrostu zanieczyszczenia powietrza (również zanieczyszczeniem pyłem zawieszonym) są zmiany klimatyczne oraz korozja materiałów mających kontakt z pyłem (przede wszystkim materiały budowlane). Ma ono również istotny wpływ na otaczający nas ekosystem. Aerosol wpływa na klimat poprzez jego oddziaływanie na transfer promieniowania w atmosferze oraz na właściwości fizyczne chmur [1].

Wszystkie powyższe aspekty wzrostu zanieczyszczenia środowiska, a w szczególności powietrza atmosferycznego pyłem zawieszonym obciążają olbrzymim kosztem społeczeństwa. Szacuje się, że globalne roczne straty społeczne wynikające z zanieczyszczenia środowiska są na poziomie 4-5 biliona USD i stale rosną [17].

Pył zawieszony PM jest głównym czynnikiem wpływającym na poziom zanieczyszczenia powietrza atmosferycznego. Jest on zanieczyszczeniem mogącym pochodzić ze źródeł naturalnych jak i z działalności człowieka (źródła antropogeniczne). Dodatkowo należy rozróżnić pyły pierwotne związane bezpośrednio z emisją zanieczyszczeń do atmosfery oraz pyły wtórne powstające w wyniku reakcji

i przemian chemicznych z pyłów pierwotnych [18-21]. Pył pochodzący ze źródeł naturalnych to ten będący na przykład:

- efektem działalności wulkanów [22, 23],
- wszelkiego rodzaju naturalnych pożarów (pożary lasów, łąk i innej biomasy) [24]
- wznoszenia przez wiatr cząsteczek drobnego piasku na terenach poddanych erozji gleby (np.: rejon subsaharyjski) [25-28],
- aerozol biologiczny taki jak pyłki roślinne, zarodniki grzybów, ich fragmenty, bakterie, czy też wirusy [29-32],
- wzbudzone przez wiatr drobinki kropel słonej wody na obszarach morskich [33-36],
- wyładowania elektryczne (takiej jak błyskawice) [37, 38],

Pył pochodzenia antropogenicznego to ta część pyłu, której źródłem pochodzenia jest działalność człowieka. Głównymi źródłami pyłu pierwotnego jest wszelkiego rodzaju działalność człowieka związana z procesami spalania paliw, a w szczególności spalania paliw stałych przede wszystkim w trakcie procesów produkcyjnych [39, 40]. Jednymi z najbardziej istotnych źródeł emisji pyłu do atmosfery, są takie źródła jak: zakłady energetyczne (zarówno zawodowe jak i przemysłowe) [41], zakłady przemysłowe (przemysłowe technologie procesowe) [42], lokalne kotłownie, paleniska domowe, mikro-przemysł (małe zakłady rzemieślnicze), rolnictwo oraz źródła mobilne takie jak transport publiczny i prywatny (morski, lądowy i powietrzny) [43-46].

Głównym czynnikiem od którego uzależniona jest emisja zanieczyszczeń pyłowych pochodzących ze źródeł energetycznych oraz przemysłowych jest rodzaj przemysłu i stosowana w nich technologia. Zarówno wielkość emisji pyłu jak i jego struktura chemiczna zależy od wielu indywidualnych czynników danego źródła (kotła, silnika itp.). Są to takie parametry jak:

- rodzaj paliwa i wielkości jego zużycia,
- wartość opałowa paliwa,
- zawartość w nim popiołu,
- poziom zawilgocenia paliwa,
- sposób podawania paliwa,
- temperatura prowadzenia procesu,
- ilość tlenu w trakcie procesu spalania,
- rodzaj emitora,
- sposób prowadzenia procesu,
- czy też zabudowanego w układzie systemu redukcji emisji pyłów.

Wszystkie te elementy (i wiele innych) składają się na niepowtarzalną, z punktu widzenia ilościowego jak i jakościowego, emisję zanieczyszczeń powietrza (w tym zanieczyszczeń pyłem) z danego emitora.

W Polsce istotnym źródłem emisji zanieczyszczeń pyłów jest energetyka, zaopatrująca przemysł, instytucje państwowe i gospodarstwa domowe w energię oraz ciepło. Głównym paliwem jest węgiel kamienny i brunatny [47], następnie gaz ziemny i ropa naftowa, a także biomasa [48-50] (przy czym paliwa stałe stanowią wciąż większość). Efektem ubocznym działalności zakładów energetycznych jest emisja do powietrza

atmosferycznego pyłu zawierającego duże ilości węgla i siarki, ale także rtęć, czy też fluorowodory [51-59].

Istotnymi źródłami przemysłowymi emisji pyłu są takie branże jak:

- branża metalurgiczna, która jest źródłem emisji pyłów zawierających takie metale jak żelazo, nikiel, cynk, chrom, kadm, ołów i inne,
- branża budowlana (zwłaszcza przemysł cementowy, wapienniczy, gipsowy), gdzie na każdym etapie, poczynając od wydobycia poprzez transport i kończąc na procesie produkcyjnym dochodzi o znaczących emisji pyłu składających się z takich pierwiastków jak potas, węgiel, glin, krzem, siarka, wapń, żelazo, oraz alkalia,
- branża koksownicza z emisją bardzo rakotwórczych wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych, czy też benzo(a)pirenu [60-62]

Kolejnym istotnym źródłem emisji pyłu jest branża transportowa, bez względu na to, czy jest to transport drogowy, lotniczy czy morski. Emisja ta pochodzi zarówno ze spalania paliwa w silnikach np.: Diesla, ale również ze ścierania się opon, nawierzchni dróg, klocków hamulcowych. Dodatkowym aspektem jest ponowne podrywanie pyłu osadzonego na drodze przez przejeżdżające samochody. Mamy tu do czynienia z pyłem o składzie chemicznym zdominowanym przez węgiel, azot, węglowodory i metale ciężkie [52, 63-64].

Następnym znaczącym źródłem emisji pyłu jest sektor komunalny, czyli efekt uboczny spalania paliw stałych w procesie ogrzewania budynków. Tutaj skład pierwiastkowy emitowanego pyłu jest zbliżony do tego pochodzącego z branży energetycznej, jednak zawiera on dużo większą ilość tych najbardziej szkodliwych związków, ze względu na mniejszą sprawność stosowanych pieców oraz praktyczny brak stosowania filtrów eliminujących emisje zanieczyszczeń [65-67].

Wreszcie rolnictwo również jest źródłem emisji pyłów i to zarówno w przypadku upraw roślinnych jak i hodowli zwierząt. W tym wypadku dominującymi w pyłe cząstkami elementarnymi są węgiel, azot, krzem, potas, wapń [24, 68].

Jak zasygnalizowano wcześniej, każde źródło pyłu zawieszono, zarówno to rozumiane jako proces fizykochemiczny (spalanie, erozja, resuspensja) jak i fizyczne/technologiczne (rura wydechowa samochodu, komin elektrowni, bateria koksownicza) ma swój profil emisji, to znaczy PM z tego źródła ma mniej lub bardziej ustalony skład chemiczny w tym zwłaszcza skład pierwiastkowy [69-75]. Relacje pomiędzy składem chemicznym emitowanych cząstek i cząstek w próbce powietrza atmosferycznego dają się względnie łatwo wyznaczyć, bo związki chemiczne/pierwiastki najczęściej występujące u źródła są na ogół najobfitsze w punkcie pomiarowym. Daje to możliwość powiązania pyłu w punkcie pomiarowym z lokalnymi źródłami, albo szerzej, przy powiązaniu pomiarów stężeń PM z warunkami meteorologicznymi czy klimatologicznymi, przypisać mu odpowiednie pochodzenie (transport). Na całym świecie, przy wykorzystaniu różnych metod, informacje o składzie chemicznym PM (najczęściej o składzie pierwiastkowym) od dawna wykorzystywane są do identyfikacji źródeł PM. Z powodzeniem stosowane są zarówno metody najprostsze, oparte na wyznaczaniu korelacji między danymi z monitoringu

i warunkami meteorologicznymi (prędkość i kierunek wiatru, opad atmosferyczny, temperatura), czy porównywaniu stężeń zmierzonych w tzw. tle np. regionalnym ze stężeniami w wybranych punktach obszarów miejskich (tło miejskie, kanion uliczny, itp.), ale też zaawansowane modele statystyczne (analiza składowych głównych PCA i jej modyfikacje i modele receptorowe [np. 76-94].

Modele statystyczne i receptorowe wymagają dużej liczby danych wejściowych (z pomiarów lub analiz). Dodatkowo, np. w przypadku oddziaływania na punkt pomiarowy kilku źródeł PM o zbliżonym profilu chemicznym, (np. emisja komunikacyjna i emisja z niektórych procesów przemysłowych, albo emisja ze spalania węgla i emisja nieorganiczna z procesu koksowania węgla [70, 75, 79-80], trzeba znaleźć i zastosować specyficzne dla zidentyfikowanych źródeł markery emisji lub/i znaleźć odpowiednie zależności pomiędzy emitowanymi z tych źródeł składnikami PM (najlepiej dla wszystkich istotnych w danym obszarze źródeł) [95]. W praktyce jest to zazwyczaj niemożliwe; profile emisji źródeł najczęściej bierze się z literatury lub/i pomiarów emisji prowadzonych często w zupełnie odmiennych warunkach aniżeli te, w których pracują rzeczywiste źródła stanowiące obiekt zainteresowania.

Analiza składowych głównych (PCA) jest jedną z technik redukcji wymiarowości problemu. W sytuacji kiedy mamy mierzone stężenia j związków chemicznych w jednej próbce zasadna jest próba, zwłaszcza w przypadku  $n > 10$ , zmniejszenia wymiarowości problemu poprzez analizę PCA. W wyniku tej analizy konstruowane są nowe zmienne będące kombinacjami liniowymi zmierzonych stężeń a następnie mogą zostać one uporządkowane w taki sposób, aby wariancja (odchylenie standardowe) nowej zmiennej było jak najmniejsze. W wyniku tej procedury dane opisane są za pomocą j nowych zmiennych (opisują one 100% zmienności w próbce). Redukcja wymiarowości problemu polega na wybraniu ile pierwszych (mających kolejno najmniejsze wariancje) zmiennych będzie używanych w dalszej analizie, na podstawie tego, ile procent zmienności mają one opisywać. W praktyce pomiarów środowiskowych można zredukować liczbę wymiarów nawet czterokrotnie zachowując opis 90% zmienności w próbce [96-98]. Wyznaczone wektory PCA mają składowe zarówno o wartościach dodatnich jak i ujemnych. Procedura ta eliminuje przede wszystkim skorelowane wzajemnie zmienne, ponieważ w przypadku wysokiej korelacji między, np. trzema źródłami rozwiązywane zagadnienie może zostać uproszczone do analizy j-3 zmiennych bez utraty precyzji. Jednym z rodzajów modeli receptorowych są modele oparte na równaniu równowagi chemicznej (CMB). Podstawową różnicą względem PCA jest to iż zakładają one a priori istnienie niepewności między opisem a punktami pomiarowymi. W tych modelach określone są profile emisji którymi można opisać zaobserwowane stężenia substancji a następnie określone są ich udziały w tej próbce. Jest wiele modeli opartych na równaniu CMB jednakże różnią się one funkcjami celu, do najpopularniejszych należą, m.in., EPA CMB oraz EPA PMF.

EPA CMB jest modelem który minimalizuje sumę kwadratów różnic między zaobserwowanymi a modelowanymi stężeniami. Pozwala on na dopasowywanie typów źródeł, a nie poszczególnych emiterów, o uprzednio zdefiniowanych profilach, do danych pomiarowych. Źródła o podobnych profilach emisji nie mogą być rozróżnione za pomocą tego modelu [99].

EPA PMF jest modelem który w dopasowywaniu źródeł uwzględnia również niepewności wyznaczenia stężeń. Minimalizowana funkcja jest, podobnie jak w przypadku EPA CMB, kwadratem różnicy obserwacji i modelu, jednakże te różnice są ważone poprzez kwadrat niepewności względnej pomiaru stężenia [100]. Dodatkowo,

w dopasowaniu są uwzględniane dolne granice detekcji jak i zaimplementowana jest obsługa brakujących stężeń co ma istotne znaczenie w przypadku analizy stężeń, których wartości mogą być w okolicy granicy wykrywalności.

Aktualnie znane są różnego rodzaju urządzenia i techniki do pomiaru stężenia i składu pierwiastkowego PM. Najpopularniejszą metodą manualną, jest pobór pyłu na filtr a następnie ważenie uzyskanej próbki za pomocą mikrowagi. Pobór ten jest realizowany za pomocą tzw. niskoprzepływowych poborników pyłu LVS (czy też sekwencyjnych niskoprzepływowych poborników pyłu) wyposażonych w znormalizowany wlot tj. głowicę pomiarową, której konstrukcja jest opisana tej normie PN-EN 12341:2014 [101]. Pobornik pyłu pracuje przy nominalnym natężeniu przepływu  $2,3 \text{ m}^3/\text{h}$ . Nominalny okres pobierania próbek wynosi 24 godziny (średnie 24-rogodzinne). Wyniki pomiarów wyrażane są w  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , gdzie objętość pobranego do badania powietrza odpowiada objętości powietrza w warunkach otoczenia w pobliżu wlotu w momencie pobierania prób. Automatycznych metod wykorzystywanych do pomiaru masy pyłu jest dostępnych kilka. Najbardziej popularne to:

- Mikrowaga oscylacyjna TEOM. Metodyka niezwykle popularna w latach 90tych poprzedniego stulecia. Zmierzch jej powoli następuje od II dziesięciolecia XXI wieku. Jedną z pierwszych metodyk niewykorzystujących źródeł promieniotwórczych. Metodyka bardzo dokładna, jednak ze względu na wysoką cenę, duży rozmiar analizatorów, coraz mniej popularna.
- Tłumienia promieniowania  $\beta$ . Jedną z najstarszych automatycznych metodyk i wciąż popularna. Od początku jej problemem było wykorzystywanie źródeł radioaktywnych. Na szczęście w dzisiejszych analizatorach wykorzystujące metodę tłumienia beta, poziom radioaktywności jest minimalny. Wadą metodyki jest pomiar tylko jednej frakcji pyłu zawieszonego.
- Metody optyczne (nefelometryczna, spektroskopia i inne). W ostatnich latach coraz większą popularność zdobywają metody optyczne. Są one tańszym rozwiązaniem, a część z nich jakością nie odbiega od innych metodyk. Zasadniczą zaletą metod optycznych (spektroskopia) jest możliwość pomiaru kilku frakcji pyłu zawieszonego jednocześnie.
- Ciekawą metodą pomiaru ilości i stężenia pyłu zawieszonego jest pomiar przy pomocy elektrycznego impaktora kaskadowego. Wbudowany impaktor kaskadowy rozdziela próbkę pyłu na kolejne frakcje, które to są osadzone na filtrach umieszczonych na poszczególnych stopniach impaktora (dzięki temu nadaje się on do dalszej analizy laboratoryjnej). Jednocześnie na wlocie do analizatora próbka PM zostaje naładowana ładunkiem elektrycznym, a elektrometry umieszczone bezpośrednio nad każdym ze stopni impaktora mierzą ładunek osadzonego pyłu. Wartość tego ładunku jest wprost proporcjonalna do masy zebranego pyłu na każdym z filtrów.

Wszystkie powyżej opisane metodyki pomiarowe, obowiązująca norma PN-EN16450:2017, normalizująca automatyczny pomiar stężenia masy pyłu [102], dopuszcza do stosowania w pomiarach pyłu zawieszonego. Widać wyraźnie, że te

urządzenia i techniki pomiarowe, które dają dużą ilość wyników i jednocześnie polegają na automatycznych pomiarach pewnych, wybranych, specyficznych własności fizycznych pyłu zawieszonego, zwykle nie pozwalają na zbieranie próbek do badań i określanie, m.in. składu chemicznego. Pozostałe zaś metodyki, pozwalają na zbieranie próbek pyłu zawieszonego, niemniej czas jaki potrzebny jest na zgromadzenie np. na filtrach wystarczającej masy pyłu zawieszonego, która w sposób poprawny może być zważona przy obecnie dostępnej technologii, to średnio jedna doba. Ograniczeniem tutaj są nie tylko warunki ważenia i jakość dostępnych wag ale również czułość i selektywność metod stosowanych w badaniach składu chemicznego cząstek pyłu. Do najczęściej stosowanych metod w zakresie oznaczania składu pierwiastkowego należą AAS (Atomic Absorption Spectroscopy), CE (Capillary Electrophoresis), ICP-MS (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry), ICP-OES (Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry), EDXRF (Energy Dispersive X-ray Fluorescence) i WDXRF (Wavelength Dispersive X-ray Fluorescence). Szczególnie pierwsze cztery wymienione wymagają odpowiedniej wielkości (masy) badanej próbki ze względu na konieczność wcześniejszego jej przygotowania (mineralizacja/ekstrakcja itp.). Istotne są również artefakty, które mogą mieć wpływ ze względu na obecność różnego rodzaju metali i innych zanieczyszczeń w samym materiale z którego zbudowane są filtry pomiarowe jak również wpływ transportu i przechowywania próbek na końcowe wyniki [103-105]. Oczywiście pewnym rozwiązaniem wskazanych problemów może być zastosowanie wysokoprzepływowych poborników pyłu jak np. Digitel High Volume Aerosol Sampler DHA-80, [106-107] i wykonywanie poborów i oznaczeń składu chemicznego z dużą rozdzielczością czasową. Niemniej takie rozwiązania są bardzo kosztowne i najczęściej poza zasięgiem zarówno w przypadku operatorów w podstawowym monitoringu jakości powietrza jak i naukowców realizujących wybrane projekty badawcze. Jest to problematyczne tym bardziej w większości obszarów w Polsce, gdzie aby seria pomiarów była reprezentatywna dla danego obszaru powinna obejmować kilka różnych okresów w roku tak aby uchwycić wpływ możliwie dużej liczby znaczących źródeł oddziałujących na stężenia i skład chemiczny PM w tym obszarze. Dlatego też niekiedy alternatywnie stosowane są różnego rodzaju metody wskaźnikowe dla uchwycenia wpływu różnych źródeł na PM. Do takich celów stosowane są bioindykatory, czyli organizmy żywe i ich produkty. Najczęściej stosuje się porosty, mchy i rośliny wyższe [108-110]. Zwierzęta są rzadko wykorzystywane ze względu na inwazyjność takich badań. W nielicznych badaniach stosowano produkty pochodzenia zwierzęcego, takie jak ptasie pióra i jaja, sierść zwierzęca [111-112] czy włosy. Wszystkie wymienione powyżej metody mają swoje zalety i wady. Stosowanie bioindykatorów, takich jak rośliny wyższe, mchy i porosty, ogranicza się do czasu trwania sezonu wegetacyjnego. Pewne problemy stwarza również wykorzystywanie zwierząt i produktów ludzkich (jaja, pióra, sierść). Na przykład ptasie jaja jako produkt samic reprezentują tylko żeńską część populacji. Z drugiej strony schemat dystrybucji zanieczyszczeń w ptasich piórach jest różny w zależności od etapu życia ptaków i rodzaju zanieczyszczeń. Ponadto zawartość zanieczyszczeń we włosach ludzkich lub zwierzęcych zależy od wielu czynników takich jak m.in. wiek, historia medyczna itp. Innym stosowanym bioindykatorem, który wydaje się mieć mniej wad, jest sieć pajęczna która ostatnio jest powszechnie badana jako pasywny próbnik do monitorowania zanieczyszczeń powietrza [113-116]. Wykazuje ona bardzo dobre właściwości w

zbieraniu pyłu zawieszonego (PM). Ten bioindykator ma wiele zalet, m.in. jest tani, łatwo dostępny i prosty w użyciu. Pajęczyny są wszechobecne. Występują powszechnie w środowisku naturalnym, jak również w uprzemysłowionych obszarach miejskich. Sieci pajęczne kumulują zanieczyszczenia, na które jesteśmy narażeni, dlatego są doskonałym źródłem informacji o środowisku. Ponieważ naturalnie adsorbują zanieczyszczenia powietrza, mogą być użytecznymi wskaźnikami jakości środowiska.

Główne zalety stosowania pajęczyn to:

- powszechna dostępność materiału badawczego,
- dogodnie umiejscowienie (zwykle tkane są w odosobnionych miejscach) zapobiegających ich zniszczeniu wskutek warunków atmosferycznych (deszcz, wiatr itp.),
- niski koszt i łatwość pobierania próbek oraz nieinwazyjność badań,
- narzędzie niespecyficzne i uniwersalne, gdyż pobór sieci nie wymaga żadnego przygotowania,
- są organiczne, naturalne i przyjazne dla środowiska (brak produkcji odpadów np. jak w przypadku zużytych sorbentów),
- pająki można hodować w warunkach laboratoryjnych, a otrzymane sieci wykorzystać następnie w dowolnym miejscu do badań,

Z powyższych powodów, aby uzyskać z jednej strony wiarygodne dane do identyfikacji źródeł emisji pyłu a z drugiej strony oprzeć je na realnych pomiarach wymagających realnych nakładów czasowych, ekonomicznych i pracy ludzkiej uważam, że istnieje konieczność jednoczesnego pomiaru pyłu zawieszonego PM i analizy jego właściwości chemicznych w wysokiej rozdzielczości czasowej ( $\leq 1h$ ) z użyciem aparatury quazi-bezobsługowej, która daje wyniki niemal w czasie rzeczywistym [117]. Niezwykle istotne jest ponadto wypracowanie odpowiedniej metodyki postępowania z danymi z takich pomiarów aby w dalszej kolejności można było ją wdrożyć do rutynowego monitoringu jakości powietrza w Polsce.

Wysoka rozdzielczość pomiarowa pozwala na zaobserwowanie i identyfikację wpływu na PM szybko zmieniających się emisji/źródeł. Jest to szczególnie przydatne na obszarach gdzie emisje PM z różnych źródeł nakładają się na siebie (co w znaczący sposób utrudnia ich identyfikację tradycyjnymi metodami), albo mamy do czynienia z dominującym jednym źródłem i problemem jest prawidłowe określenie pochodzenia PM. Dlatego też w badaniach zastosowałem nowoczesne urządzenie pomiarowe analizator PX-375 firmy Horiba, które umożliwia pomiar zarówno wielkości zanieczyszczenia pyłu (o frakcji  $PM_{2.5}$  lub  $PM_{10}$ ) jak i jego składu pierwiastkowego. Uzyskane dane pochodzą z uśredniania pomiarów w krótszych niż doba odcinkach czasu (0,5-24h). Zastosowanie konwencjonalnych technik analizy wyklucza uchwycenie krótkoterminowych podwyższonych stężeń pierwiastków w atmosferze. Długoterminowy pomiar pozwala zarówno na zdefiniowanie krótkotrwałych zmian jak i na charakterystykę zanieczyszczeń na poziomie regionalnym, a także na wykorzystanie zarejestrowanych stężeń pierwiastków nieorganicznych jako wskaźników w identyfikacji źródeł zanieczyszczeń.



Analizator Horiba PX-375 pobiera próbkę pyłu na dwuwarstwową taśmę z włókniny PTFE o bardzo dużej czystości pierwiastkowej (pozbawionej śladów metali). Przepływ zasysanego, przez pompę zewnętrzną sterowaną automatycznie przez analizator, powietrza jest stabilizowany regulatorem masowym i wynosi 16,7 L/min (1 m<sup>3</sup>/h), średnica zebranych próbek na taśmie wynosi ok. 11 mm każda. Następnie przy pomocy czujnika wykorzystującego metodę tłumienia promieniowania  $\beta$ , przyrząd wyznacza całkowitą masę pyłu PM<sub>10</sub> lub PM<sub>2.5</sub>. Na kolejnym etapie przy zastosowaniu, nieniszczącej techniki analizy spektroskopowej EDXRF (energy-dispersive X-ray fluorescence) wyznaczone jest stężenie wybranych pierwiastków (w zależności od skalibrowania). Moduł EDXRF wyposażony jest dodatkowo w kamerę CMOS do obrazowania mierzonych próbek. Po pobraniu próbek przyrząd w odpowiednio przyjętej rozdzielczości czasowej przeprowadza analizę EDXRF przez 500 s (15 kV lub 50 kV w zależności od ilości osadzonego na filtrze pierwiastka w próbce godzinowej).

## 2. Cel pracy badawczej

Głównym celem pracy badawczej było ustalenie aktualnej hierarchii źródeł pyłu zawieszonego w powietrzu atmosferycznym (PM) mające na celu systematyczne obniżanie jego stężeń w dłuższej perspektywie czasowej. Tym samym, celem pośrednim tej pracy było wykazanie możliwości wykorzystania wyników o wysokiej rozdzielczości czasowej (0,5-1h), zmienności stężenia pyłu i związanych z nim pierwiastków do bardzo prostej i szybkiej oceny jakościowej wpływu konkretnego źródła emisji na ich stężenie w powietrzu. Taka identyfikacja źródeł emisji pozwala na dokładniejsze opracowanie w przyszłości programów i scenariuszy redukcji emisji pyłów zarówno dla poszczególnych regionów Polski jak i dla całego kraju. Pozwala także kompleksowo podejść do zagadnienia składu pierwiastkowego pyłu z różnych źródeł co z kolei umożliwia zoptymalizowanie modelu badawczego – do oceny pochodzenia pyłu w różnych obszarach.

Do najistotniejszych problemów badawczych należał:

- dobór odpowiedniego sprzętu pomiarowego, umożliwiającego w trybie automatycznym, z wysoką rozdzielczością czasową, prowadzić nie tylko pomiary koncentracji pobranego pyłu, ale również jego składu pierwiastkowego,
- dobór sprzętu pomocniczego (np. czujniki meteo, automatyczne analizatory gazowe, referencyjny analizator pyłu, kontener pomiarowy itp.) wspomagającego badania parametrów środowiska i warunków/charakterystyki otoczenia receptora,
- wybór kilku reprezentatywnych z punktu widzenia różnorodności źródeł pochodzenia pyłu zawieszonego receptorów pomiarowych (obecność emisji ze źródeł: przemysłowych, energetyki, transportu, rolnictwa, komunalnego) oraz receptorów charakterystycznych,
- zapewnienie wiarygodności danych (dobór referencyjnych metodyk pomiarowych, oraz badania porównawcze z innymi metodykami takimi jak metody bioindykacyjne oparte na wykorzystaniu organizmów żywych i ich produktów),

- dobór odpowiednich narzędzi analizy statystycznej.
- weryfikacja badań i walidacja wyników uzyskanych innymi metodami (bioindykacja z wykorzystaniem sieci pajęczych) z danymi uzyskanymi z EDXRF.

Zasadniczym zagadnieniem do rozstrzygnięcia był dobór automatycznego analizatora do pomiaru koncentracji pobranego pyłu, oraz jego składu chemicznego. Tego typu analizatory są rozwiązaniami nowatorskimi. W momencie rozpoczynania prac badawczych komercyjnymi produktami dostępnymi na rynku umożliwiającymi prowadzenie badań w terenie, były analizatory Horiba PX-375 firmy Horiba oraz Xact625i firmy Cooper Environmental Services (w trakcie opracowywania było kilka produktów chińskich producentów m.in. Focused Photonics Inc., Skyray Instrument, NCS Testing Technology, Beijing SDL Technology, ale nie były one jeszcze dostępne na rynku). Dużą zaletą analizatora PX-375 była możliwość automatycznego jednoczesnego pomiaru zarówno stężenia masowego pyłu PM<sub>10</sub> lub PM<sub>2.5</sub> (w zależności od stosowanej głowicy pomiarowej) oraz równocześnie jego składu elementarnego. Pozostałe produkty umożliwiały tylko automatyczny pomiar składu elementarnego pyłu PM<sub>10</sub> lub PM<sub>2.5</sub> (w zależności od stosowanej głowicy pomiarowej). W związku z tym decydując się na inne rozwiązanie niż Horiba PX-375, konieczne byłoby stosowanie równoległe dodatkowego analizatora pyłu do określania jego stężenia masowego. Analizator PX-375 posiadał kilka innych zalet w porównaniu z przyrządami konkurencyjnymi (mniejszy rozmiar i waga, szerszy zakres temperatur w których może pracować, lepsza dokładność oznaczeń dla większości analizowanych pierwiastków przy pomiarach w wysokiej rozdzielczości czasowej [4]). Analizator PX-375 wykorzystuje unikalne połączenie dwóch metodyk pomiarowych. Najpierw przy pomocy metody tłumienia promieniowania  $\beta$  automatycznie analizuje pobraną próbkę pyłu PM<sub>10</sub> lub PM<sub>2.5</sub> celem wyznaczenia jej masy, a następnie przy pomocy spektrometrii XRF, analizuje tą samą próbkę pod kątem składu pierwiastkowego. Do określenia składu pierwiastkowego widm rentgenowskich i kontroli jakości wyników stosuje się odpowiedni, certyfikowany materiał wzorcowy (m.in. SRM 2783 z NIST) w postaci pyłu osadzonego na podłożu filtracyjnym. Czulość spektrometru, czyli dolna granica detekcji, jest niezależna dla każdego pierwiastka, a dla konkretnie określonego przypadku zastosowanego w opisywanych badaniach urządzenia wynosi: Al (56.7 ng/m<sup>3</sup>), As (3.7 ng/m<sup>3</sup>), Ca (1.1 ng/m<sup>3</sup>), Cr (2.05 ng/m<sup>3</sup>), Cu (1.85 ng/m<sup>3</sup>), Fe (7.00 ng/m<sup>3</sup>), K (4.8 ng/m<sup>3</sup>), Mn (1.45 ng/m<sup>3</sup>), Ni (0.9 ng/m<sup>3</sup>), Pb (1.05 ng/m<sup>3</sup>), S (1.55 ng/m<sup>3</sup>), Si (8.85 ng/m<sup>3</sup>), Ti (0.25 ng/m<sup>3</sup>), V (1.7 ng/m<sup>3</sup>), oraz dla Zn (1.25 ng/m<sup>3</sup>).

Przyrząd umożliwia prowadzenie badań w rozdzielczości czasowej od 0,5h nawet do 24h. Dzięki temu umożliwia szybkie badania zmienności stężeń w danym rejonie zarówno w przypadku tzw. hot-spotów, ale również w miejscach o minimalnych stężeniach pyłu. Dzięki nawiązaniu współpracy z austriackim oddziałem firmy Horiba Ltd., możliwe było wypożyczenie analizatora PX-375 na cały okres planowanych badań. Dodatkowo, w części badań równoległe wykorzystywano do pomiaru pyłu Teom 1400 firmy Rupprecht & Pataschnick wykorzystujący metodę mikrowagi oscylacyjnej. Przyrząd był zainstalowany z głowicą PM<sub>2.5</sub>, analizator PX-375 pracował z głowicą PM<sub>10</sub>. Równoległe prowadzono pomiary analizatorami MLU100: SO<sub>2</sub>

(fluorescencja UV), MLU300: CO (niedispersyjna spektroskopia IR), MLU400: O<sub>3</sub> (fotometria UV) oraz MLU200: NO-NO<sub>2</sub>-NO (chemiluminescencja) (rysunek 1). W każdym z tych przyrządów zastosowano metodykę referencyjną.



Rysunek 1. Zdjęcie przedstawiające zbudowane stanowisko pomiarowe (zdjęcie: zasoby własne)

W trakcie badań nawiązałem współpracę z Wyższą Szkołą Służby Pożarniczej oraz fińską firmą Dekati, która jest producentem automatycznego niskociśnieniowego impaktora kaskadowego ELPI+. Dzięki tej współpracy wykonaliśmy wspólnie badania polegające na spalaniu różnych materiałów i analizie rozkładu masy, objętości a także liczby ziaren pyłu powstałych w trakcie spalania. Uzyskane charakterystyki pomogą w ocenie pochodzenia zanieczyszczeń pyłowych, a zwłaszcza tych szybkozmiennych. Do przeprowadzenia powyższych badań wykorzystano analizator ELPI+ firmy Dekati. ELPI+ jest automatycznym niskociśnieniowym impaktorem kaskadowym. Przyrząd rozdziela (w sposób grawimetryczny) próbkę pyłu na 14 różnych frakcji w przedziale 0.006 - 10  $\mu\text{m}$ , a zebrany pył na filtrach 25mm umieszczonych w poszczególnych stopniach impaktora, można poddać analizie laboratoryjnej. ELPI+ jednocześnie w sposób automatyczny zlicza cząsteczki zebrane na poszczególnych stopniach impaktora kaskadowego, a następnie wylicza ich masę aerodynamiczną. Do pomiaru automatycznego, wykorzystuje elektryczny układ ładowania cząsteczek (za pomocą ładowarki umieszczonej na wlocie do analizatora), a następnie dokonuje pomiaru ich ładunku elektrycznego na każdym ze stopni impaktora kaskadowego (przy pomocy elektrometrów zlokalizowanych bezpośrednio nad każdym ze stopni impaktora).

### **3. Omówienia prac wchodzących w skład jednolitego cyklu publikacji i zagadnień podnoszonych w publikacjach**

(Publ. 1) W artykule przeglądowym „*How to effectively analyse the impact of air quality on society – review of modern measurement techniques and apparatus: particulates*” [118] omówione zostały dostępne na rynku nowoczesne techniki pomiarowe i aparatura służąca do badań jakości powietrza. Opisana została

budowa automatycznych systemów pomiarowych wykorzystujących takie metody jak:

- metoda mikrowagi oscylacyjnej,
- metody wykorzystujące oddziaływania promieniowania jonizującego z materią - tłumienie promieniowania beta oraz spektrometria promieniowania gamma,
- metody optyczne, oparte o rozpraszanie światła na cząstkach pyłu,
- a także rozwiązania łączące w sobie więcej niż jedną metodę pomiarową.

Dodatkowo porównałem ze sobą stosowane metodyki z uwzględnieniem ich zalet jak i wad, a także pokusiłem się o uszeregowanie prezentowanych rozwiązań z punktu widzenia ich zastosowań dla konkretnych aplikacji. Założeniem publikacji było podsumowanie wiedzy na temat istniejących rozwiązań, a także wskazanie możliwości doboru odpowiedniej aparatury w potencjalnych pomiarach zanieczyszczenia powietrza, w szczególności zanieczyszczeń pyłem zawieszonym. Druga część publikacji dotycząca aparatury służącej do pomiarów zanieczyszczeń powietrza związkami gazowymi (takimi jak  $O_3$ ,  $SO_2$ ,  $NO/NO_2/NO_x$ ,  $CO$ ,  $NH_3$ ,  $CO$ ,  $H_2S$ ,  $C_6H_6$ , czy też formaldehyd) jest ukończona i zostanie niebawem opublikowana.

Badania terenowe w ramach pracy doktorskiej prowadziłem w trakcie kilku niezależnych kampanii pomiarowych w latach 2018-2021. W poniżej opisanych publikacjach korzystałem z danych pomiarowych uzyskanych w trakcie tych kampanii.

W pierwszym etapie badań związanych z realizacją pracy doktorskiej, przeprowadziłem dwie sesje pomiarowe: letnią 2018 i zimową 2019. Po wstępnej analizie wyników pomiarów prowadzonych w sesji zimowej wykonanej w roku 2019 oceniono, że dni w których temperatura powietrza była mniejsza niż  $0^\circ C$ , było dosłownie kilka. A właśnie w dniach kiedy temperatura powietrza jest niska obserwuje się w Polsce znaczny wpływ ogrzewania z palenisk domowych na jakość powietrza atmosferycznego, w tym szczególnie zaznacza się wpływ emisji komunalnej na stężenie pyłu zawieszonego. Aby zaobserwować wpływ niskich temperatur powietrza na zmianę składu pierwiastkowego pyłu zawieszonego, wynikającej ze zwiększonego udziału pyłu pochodzenia lokalnego, postanowiłem przeprowadzić trzecią sesję, w tym samym punkcie pomiarowym, ponownie zimą w roku 2020. Pomiarów te zostały wykonane w okresie styczeń – marzec 2020. Tym razem oczekiwanych dni o średniej temperaturze powietrza poniżej  $0^\circ C$  było ok. 20. Wszystkie trzy sesje zrealizowane zostały na stworzonym specjalnie do tych badań, stanowisku pomiarowym. Skupiono się w tych badaniach na pomiarach masy i składu pierwiastkowego  $PM_{10}$ . Dane z analizatora PX-375 zapisywano z rozdzielczością 1 godzina. Dane z analizatorów TEOM, MLU100, 200, 300, 400 zapisywano z rozdzielczością 1 min. Jako punkt pomiarowy - receptor wybrano rejon w miejscowości Kotórz Mały, w pobliżu umiarkowanie zamieszkałego obszaru wiejskiego (województwo opolskie) – rysunek 2. Wybrano punkt pomiarowy w północnej części wsi zlokalizowany pomiędzy w polami uprawnymi, łąkami i niskimi krzewami. Z okoliczną zabudową domów jednorodzinnych ogrzewanych przy pomocy pieców na paliwa stałe lub płynne, oraz kilkoma warsztatami rodzinnymi (trzy warsztaty serwisów samochodowych, dwa zakłady lakierowania powierzchni metalowych oraz dwie stolarnie, obie wyposażone są w

wysokosprawne systemy odpylania). Poza nimi w wiosce nie występują inne lokalne źródła zanieczyszczeń powietrza. Kotórz Mały jest typowym przykładem dla rejonu Polski, gdzie głównym źródłem zanieczyszczenia powietrza w ciepłych porach roku jest emisja naturalna, natomiast w chłodnych porach roku są to domowe systemy grzewcze, tzw. emisja komunalna. Ponadto, w odległości kilku kilometrów znajdują się dwie drogi krajowe (droga krajowa 45 na północnym zachodzie oraz 46 na południowym wschodzie). Ze względu na położenie makro obszaru badań założono również możliwość zaobserwowania emisji zanieczyszczeń pochodzących z sąsiadujących dużych ośrodków przemysłowych tj:

- od zachodu region Dolnego Śląsk z konglomeratem metalurgicznym KGHM,
- od wschodu Górny Śląsk z przemysłem górniczo-hutniczym,
- oraz usytuowane w okolicach Opola: duża cementownia i nowo powstała elektrownia. (rysunek 2).



Rysunek 2. Zdjęcia miejsca usytuowania stanowiska pomiarowego (zdjęcie: zasoby własne)

Wykonanie trzech sesji pozwoliło na zebranie bardzo dużego zestawu danych. Wstępnie wytypowałem też źródła i profile pierwiastkowe PM<sub>10</sub>.

(Publ. 2) Bimonitoring jest ważnym narzędziem ochrony środowiska. Na świecie stosuje się różnorodne bioindykatory, w szczególności mchy, porosty i liście drzew. Jednak mają one pewne wady, np. ich wykorzystanie jest często ograniczone do sezonu wegetacyjnego, mają duże zapotrzebowanie wodne, są też narażone na trudne warunki atmosferyczne, co może skutkować ich zniszczeniem lub

zafałszowaniem wyników. Ograniczeniem jest też sam czas trwania monitoringu. Z tego powodu w pracy dokonano przeglądu aktualnej wiedzy na temat zastosowania sieci pajęczych w monitoringu zanieczyszczeń powietrza, które odznaczają się wieloma cechami bardzo przydatnymi w bioindykacji [115,119-123]. W pracy podsumowano zalety sieci pajęczych, opisano dlaczego jedwab pajęczy jest bardzo wydajnym, nieselektywnym akumulatorem zanieczyszczeń, co pozwala na długoterminowy monitoring. Dzięki swoim unikatowym właściwościom akumulacyjnym pajęczyny okazały się niezwykle użytecznymi bioindykatorami zanieczyszczeń powietrza. W pracy przeanalizowano ich skuteczność w monitorowaniu metali ciężkich, wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA), dioksyn, czyli ich skuteczność w ocenie działania mutagennego, antropopresji oraz możliwości wskazania dominującego źródła zanieczyszczeń. Większość badań dotyczy zastosowania pajęczyn jako bioindykatorów przeprowadzonych we Wrocławiu. W pracy zestawiono też ich skuteczność w porównaniu do klasycznych metod pomiarowych. Przede wszystkim sieci dają możliwość oceny poziomu zanieczyszczenia powietrza w długim okresie, w przeciwieństwie do klasycznych pomiarów. Poborniki są również drogie i wymagają ciągłego nadzoru. Jedwab pajęczy jest nieselektywnym i wysoce wydajnym naturalnym pasywnym próbnikiem, więc może służyć do monitorowania szerokiego zakresu zanieczyszczeń powietrza, takich jak metale ciężkie, WWA, dioksyny za jednym razem. Praca o charakterze przeglądowym porządkuje wiedzę na temat innych alternatywnych metod stosowanych w ocenie źródeł i pochodzenia i identyfikacji zanieczyszczeń i stanowi solidne wprowadzenie w tematykę badawczą mojej pracy doktorskiej.

(Publ. 3) Prowadząc badania pomiarowe w Kotorzu Małym nawiązałem współpracę z doktorantką Agnieszką Stojanowską, która badała w ramach swojej pracy doktorskiej użyteczność sieci pajęczych w biomonitoringu zanieczyszczeń powietrza (czyli testował użyteczność wykorzystania do pomiarów zanieczyszczeń powietrza, takich materiałów jak sieci pajęcze). Efektem naszej współpracy jest publikacja „*Air Pollution Research Based on Spider Web and Parallel Continuous Particulate Monitoring—A Comparison Study Coupled with Identification of Sources*”. W niniejszej publikacji porównano stężenie metali uzyskane z monitoringu pajęczyn przy użyciu atomowej absorpcyjnej spektrometrii płomieniowej (F-AAS) z wynikami pomiarów składu pierwiastkowego pyłu zawieszonego PM<sub>10</sub> wykonywanych metodą fluorescencji rentgenowskiej (XRF) z dyspersją energii (EDXRF) gdzie wykorzystano analizator Horiba PX-375.

Sprawdzono również zależności między wynikami uzyskanymi z obu metod. Głównym celem badań naszych wspólnych była weryfikacja i walidacja wyników metody bioindykacyjnej z danymi EDXRF.. Dodatkowym celem mojej współpracy, było nabranie doświadczenia i wiedzy na temat stosowanych przez innych naukowców metod analitycznych oraz sposobów opracowywania modeli. Umiejętności te były przydatne do opracowywania dużych ilości danych pomiarowych uzyskanych z kolejnych kampanii pomiarowych.

W bioindykacji ocena zanieczyszczenia środowiska może być realizowana z wykorzystaniem organizmów żywych (jak porosty, mchy, liście drzew) lub ich wytworów, np. pajęczyny. Stosownie pajęczyn w badaniach jest dość nowatorskim



pomysłem, ale zostało już udowodnione, że narzędzie to może zapewnić wiarygodne wyniki, zwłaszcza w przypadku akumulacji potencjalnie toksycznych pierwiastków (potentially toxic elements PTE). W trakcie prowadzonych sesji pomiarowych w roku 2019, równoległe do automatycznych pomiarów realizowanych przez mnie analizatorem EDXRF, rozłożono wokół stacji pomiarowej czyste sieci pajęczce (wyhodowane w laboratorium) kumulujące pył zawieszony PM. Podsumowując eksperyment, monitoring z wykorzystaniem pajęczyn i przyrządów automatycznych może dawać zadowalające rezultaty, ale ich porównanie nie zawsze jest jednoznaczne. Jest to spowodowane różnymi mechanizmami akumulacji cząstek. Wykazano, że stężenia większości pierwiastków, z wyjątkiem cynku Zn, były wyższe w przypadku pajęczyn, co wskazuje na to, że część cząstek może występować w rozmiarach większych niż PM<sub>10</sub> (których to frakcji pyłu, analizator PX-375 z zainstalowaną w trakcie badań głowicą odcięcia PM<sub>10</sub> nie analizował). Prowadziło do różnic uzyskanych wyników pomiędzy obiema metodami. Jednakże, stwierdzono, że udział procentowy wybranych pierwiastków jest bardzo podobny w obu metodach, a różnice w wynikach można wyjaśnić, faktem pochodzenia cząstek i występowania danych pierwiastków w różnych frakcjach. Dodatkowo zaobserwowano, że kolejność występowania pierwiastków była podobna. Warto, jednak w przyszłości wykonać, bardziej szczegółowe badania zwłaszcza korelacji pomiędzy PTE w innych frakcjach (PM<sub>2.5</sub>, pyłu całkowitego TSP). Przeprowadzenie w trakcie wyżej opisanych badań, analizy związanej z tworzeniem modelu częstotliwości trajektorii wstecznych (HYSPLIT), pozwoliły na pozyskanie umiejętności, które zostały wykorzystane w kolejnych moich pracach. Przygotowanie danych wejściowych i założeń do zamodelowania trajektorii wstecznych (HYSPLIT) jest konieczne do oceny pochodzenia pyłu. Na podstawie składu pierwiastkowego pyłu możliwe jest wyznaczenie wstecz do 48h pochodzenia mas powietrza w danym punkcie pomiarowym (kierunków z których powietrze napływało).

(Publ. 4) W publikacji pod tytułem *"Analiza godzinowej zmienności składu pierwiastkowego i źródła PM<sub>10</sub> : studium przypadku obszaru wiejskiego w południowej części Polski"*, zaprezentowane zostały wyniki pomiarowe uzyskane w trakcie pierwszej sesji pomiarowej wraz z analizą statystyczną. Średnio w okresie kampanii pomiarowej tj. 3-31 stycznia, badane w trakcie pomiarów pierwiastki związane z pyłem PM<sub>10</sub> można było uszeregować następująco pod względem stężenia w powietrzu: As<V<Ni<Pb<Cr<Mn<Cu<Ti<Zn<K<Fe<Ca<Al<Si<S (Tabela 1).

Mierzony parametr	Statystyki opisowe				
	N ważnych	Średnia	Minimum	Maksimum	Odch. std
PM <sub>10</sub> , µg/m <sup>3</sup>	29	20,8	7,1	48,4	7,5
Al, ng/m <sup>3</sup>	29	357,2	76,4	675,0	154,9
As, ng/m <sup>3</sup>	29	0,5	0,0	4,5	1,0
Ca, ng/m <sup>3</sup>	29	256,2	64,6	517,5	134,1
Cr, ng/m <sup>3</sup>	29	6,1	5,2	7,3	0,5
Cu, ng/m <sup>3</sup>	29	11,2	7,1	22,8	3,1

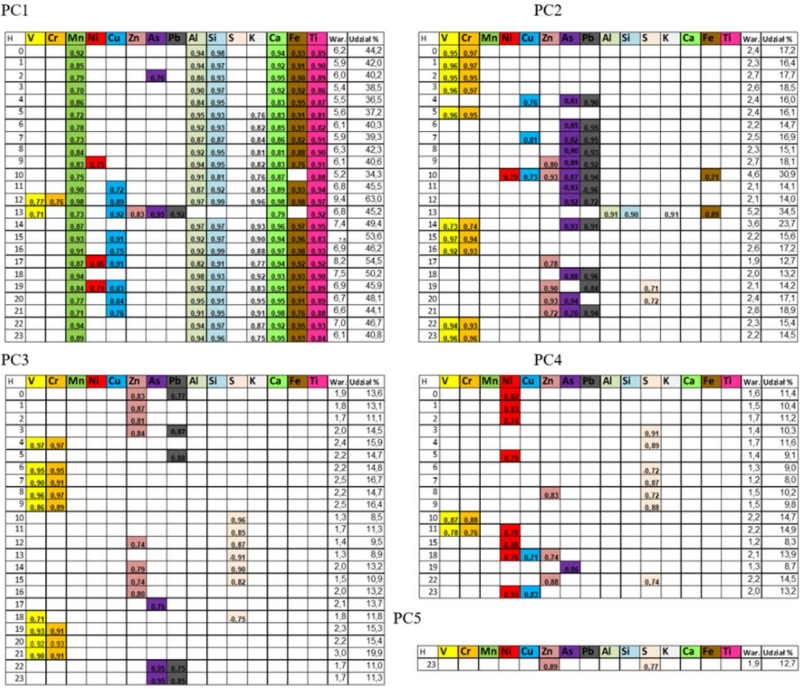
Fe, ng/m <sup>3</sup>	29	195,2	63,9	355,4	77,1
K, ng/m <sup>3</sup>	29	76,7	5,4	132,5	34,3
Mn, ng/m <sup>3</sup>	29	6,9	3,0	12,7	2,5
Ni, ng/m <sup>3</sup>	29	5,4	4,5	8,5	0,9
NO, µg/m <sup>3</sup>	29	1,0	0,5	2,8	0,5
NO <sub>2</sub> , µg/m <sup>3</sup>	29	6,2	3,1	8,2	1,3
O <sub>3</sub> , µg/m <sup>3</sup>	16	25,1	19,3	33,1	3,8
Pb, ng/m <sup>3</sup>	29	6,1	1,4	14,9	3,9
S, ng/m <sup>3</sup>	29	1485,5	556,7	2352,4	487,4
Si, ng/m <sup>3</sup>	29	770,3	98,5	1722,8	455,8
SO <sub>2</sub> , µg/m <sup>3</sup>	29	3,4	1,8	4,9	0,9
Ti, ng/m <sup>3</sup>	29	12,8	0,3	54,8	11,7
V, ng/m <sup>3</sup>	29	2,1	1,8	2,5	0,2
Zn, ng/m <sup>3</sup>	29	14,5	4,4	37,6	7,7
CO, µg/m <sup>3</sup>	16	0,4	0,2	0,5	0,1
Temperatura max., st. C	29	27,8	19,0	32,6	3,4
Temperatura min., st. C	29	14,8	10,5	18,6	2,2
Temperatura śr., st. C	29	21,1	16,8	25,6	2,3
Wilg. powietrza, %	29	67,6	47,7	97,7	13,8
Prędkość wiatru, m/s	29	7,1	4,2	11,7	1,9
Ciśnienie atmosferyczne, hPa	29	1013,7	1008,2	1017,4	2,4
Opad atmosferyczny, mm	29	1,7	0,0	12,0	3,6

*Tabela 1. Przykładowe statystyki opisowe stężeń dobowych badanych parametrów*

Potwierdziło się, że pierwiastki śladowe, w tym toksyczne, takie jak As, V, Ni, Pb, Cr, Mn występowały w bardzo niskich stężeniach, nieprzekraczających 10 ng/m<sup>3</sup> (jest to średniodobowa wartość). Pierwiastki te miały dość wyrównane stężenia zarówno średniodobowe oraz średniogodzinowe. Niewielki wzrost stężeń większości z powyższych pierwiastków śladowych, jak i stężeń PM<sub>10</sub> zaobserwowano w godzinach 12.00-14.00. Potwierdziło się także, że stężenia pierwiastków głównych w pyłe PM<sub>10</sub> w badanym receptorze podlegały silnym zmianom godzinowym związanym ze zmiennością źródeł i ze zmianami prędkości i kierunku wiatru, co wykazano stosując analizę PCA wskazującą pochodzenie badanych zanieczyszczeń zanieczyszczenia. Liczba wariacji wyjaśniona przez główne składniki zmieniała się z godziny na godzinę, co sugeruje zmienność wpływu różnych źródeł emisji w ciągu dnia. Stwierdzono też, że składowe główne charakteryzują się źródłami PM<sub>10</sub>, których wydajność zmieniała się nie tylko zgodnie z kierunkiem wiatru, ale także z jego prędkością, która decyduje o odległości, na jakie przenoszone są zanieczyszczenia.



Dodatkowo należy również zauważyć, że wyniki uzyskane przy pomocy analizy składowych głównych (PCA), wskazują, że w godzinach popołudniowych w badanym okresie może oddziaływać intensywnie emisja komunikacyjna w punkcie pomiarowym (rysunek 3).



Rysunek 3. Zbiorcze zestawienie wyników analizy składowych głównych (PCA) wykonanej dla danych godzinowych o składzie pierwiastkowym PM10. Dla każdej godziny wykorzystano 29 danych, a w tabelach zestawiono tylko te pierwiastki, które każdorazowo skorelowane były z nowymi zmiennymi PC1-PC5 (współczynnik korelacji r > 0.7).

Wykazano zatem, że w typowym obszarze wiejskim w południowej części Polski na skład pierwiastkowy PM10 zauważalnie wpływa emisja ze spalania węgla bez względu na porę dnia. Zaobserwowano (szczególnie nocą i we wczesnych godzinach porannych) znaczący wpływ emisji komunalnych pochodzących z okolicznych budynków na skład pierwiastkowy PM10. Wykazano, że emisje transportowe mierzone w wybranym receptorze mogą mieć intensywny wpływ na PM10 w godzinach popołudniowych. Prezentowana praca była pierwszą w jakiej udowodniono, że pomiary składu pierwiastkowego prowadzone w krótkim okresie czas tj. 28 dni (3-31 stycznia) pozwalają na dość precyzyjne określenie pochodzenia PM pod warunkiem zastosowania rozdzielczości czasowej tych pomiarów co najmniej 1 godzina. Pozwala to na uchwycenie zmienności oddziaływania poszczególnych źródeł równoległe z obserwacjami zmieniającej się intensywności ich oddziaływania w ciągu dnia.

(Publ. 5) W publikacji "Impact of municipal, road traffic, and natural sources on PM10: the hourly variability at a rural site in Poland", przeanalizowano i zaprezentowano dane z miesięcznej kampanii pomiarowej (od 3 do 31 lipca 2018 roku). Stężenie masowe pyłu PM10 i stężenia występujących w nim pierwiastków Al, As, Ca, Cr, Cu, Fe, K, Mn, Ni, Pb, S, Si, Ti, V i Zn były mierzone z godzinową częstotliwością przy wykorzystaniu automatycznego analizatora do pomiarów ciągłych Horiba PX-375. Poza stężeniem

pyłu PM<sub>10</sub> i jego składu pierwiastkowego badano również zmienność godzinową stężeń zanieczyszczeń powietrza dla następujących związków gazowych:

- Pomiar SO<sub>2</sub> (za pomocą automatycznego analizatora API-MLU100, który jest oparty na zasadzie fluorescencji UV).
- Pomiar NO/NO<sub>2</sub>/NO<sub>x</sub> (za pomocą automatycznego analizatora MLU200A, analizator ten oparty jest na zasadzie detekcji chemiluminescencji).
- Pomiar O<sub>3</sub> (za pomocą automatycznego analizatora MLU400A, jako metodę pomiaru wykorzystuje on fotometrię UV).
- Pomiar CO (za pomocą automatycznego analizatora MLU400A, który jest oparty na zasadzie niedispersyjnej spektroskopii w podczerwieni).

Równolegle, prowadzono również pomiar parametrów meteorologicznych w tym: temperatury powietrza, wilgotności względnej, prędkości wiatru, kierunku wiatru - za pomocą urządzeń Gill Windsonic 2D oraz LSI DMA572.

W tej pracy wykazano, że niezależnie od faktu, że w badaniach wykorzystano dane z okresu letniego, w receptorze zlokalizowanym w typowym obszarze wiejskim w południowej części Polski, wpływ emisji ze spalania węgla na skład pierwiastkowy pyłu zawieszonego PM<sub>10</sub> jest zauważalny niemal w każdej godzinie doby. W okresie pomiarowym, szczególnie w nocy i we wczesnych godzinach porannych, zaobserwowano wyraźny wpływ emisji komunalnej na skład pierwiastkowy pyłu PM<sub>10</sub>. Jest to prawdopodobnie skutek tego, że produkcja energii elektrycznej i ciepłej w Polsce oparta jest na spalaniu węgla (elektrownie i elektrociepłownie). Dlatego też nawet w sezonie letnim wpływ ten jest zauważalny i widać wyraźnie, że produkcja energii o jedno z głównych źródeł PM, nawet w rejonie gdzie nie ma aktywnych w sezonie letnim lokalnych źródeł tego typu. Jednak emisja naturalna (gleba, piasek) oraz spaliny pochodzące z ruchu pojazdów miały silniejszy i bardziej dominujący wpływ na skład pierwiastkowy pyłu zawieszonego PM<sub>10</sub> w okresie badawczym. Jest wysoce prawdopodobne, że gdyby analizę pochodzenia pyłu PM<sub>10</sub> w tym okresie pomiarowym przeprowadzono na podstawie danych dobowych o składzie pierwiastkowym pyłu PM<sub>10</sub>, jak to zwykle bywa w tego typu badaniach (zbierane są i analizowane próbki dobowe), to wpływ innych źródeł nie zostałby zauważony. Wykazano zatem, że wykorzystując godzinowe stężenia wybranych pierwiastków, możliwa jest ocena pochodzenia pyłu PM<sub>10</sub> oraz i zmienności udziału wybranych źródeł w kształtowaniu stężeń pyłu w ciągu doby, nawet przy wykorzystaniu danych ze stosunkowo krótkiego okresu pomiarowego.

Jak wynika z przeprowadzonej analizy PCA, wielkość wariancji układu opisanej przez poszczególne składowe główne zmienia się w zależności od godziny, co sugeruje zmienność wpływu różnych źródeł emisji w ciągu doby. Ponadto, przeprowadzone badania i obserwacje pozwalają stwierdzić, że udział kolejnych składowych charakteryzujących konkretne źródła PM<sub>10</sub> zmieniał się nie tylko wraz z kierunkiem wiatru, ale również wraz z jego prędkością, co bezpośrednio pokazuje wpływ transportu zanieczyszczeń w atmosferze na lokalne stężenia PM i związanych z nim pierwiastków.

(Publ. 6) W kolejnej publikacji *“Impact of municipal, road traffic, and natural sources on PM10: the hourly variability at a rural site in Poland”* porównana została zgodność

wyników, uzyskanych różnymi technikami pomiarowymi (w okresach zimowym i wiosennym). Do badania stężeń PM<sub>10</sub> oraz ich składu chemicznego wykorzystałem dwie kombinacje różnych metodyk pomiarowych:

- metodę grawimetryczną z atomową spektrometrią absorpcyjną (GM+AAS);
- ciągły pomiar PM metodą tłumienia promieniowania  $\beta$  wraz z fluorescencją rentgenowską z dyspersją energii (CPM+EDXRF).

Na podstawie wykonanych badań wywnioskowano, że zimą średnie w całym okresie pomiarowym stężenia PM<sub>10</sub> mierzone przy pomocy metody grawimetrycznej oraz tłumienia promieniowania  $\beta$  były do siebie bardziej zbliżone (GM 44,3  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ; CPM 34,0  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ), niż wiosną (GM 49,5  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ; CPM 29,8  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ). W przypadku obu metod pomiarowych składu pierwiastkowego pyłu - AAS i EDXRF - stwierdziłem, że w obu sezonach największy udział w masie PM<sub>10</sub> miały Ca, K i Fe. Jeśli chodzi o stężenia masowe pierwiastków śladowych, czyli tych o najniższym udziale w masie PM<sub>10</sub>, to wskazania obu metod dla całego okresu pomiarowego różniły się wyraźnie. Niemniej według danych uzyskanych przy pomocy AAS i EDXRF najniższe stężenia w obu okresach pomiarowych (zima i wiosna) obserwowano dla Ni i Cr. Najwyższe stężenia zaobserwowano dla Ca, Fe oraz K. Do wyznaczenia rodzajów źródeł mających wpływ na jakość powietrza w obrębie badanego receptora zastosowałem analizę czynnikową (Factor Analysis). Aby uniknąć problemu ze zbyt małą liczbą zmiennych w stosunku do przypadków, w analizie wybrałem tylko dane o stężeniach tych pierwiastków, które wykazały wysoką korelację dla obu zastosowanych technik pomiarowych, czyli Ca, Cu, Fe, Mn i Zn. W tej grupie były pierwiastki zwyczajowo uważane za pochodzące zarówno z emisji naturalnych, ale również z emisji wywołanych przez człowieka (antropogenicznych). Analiza czynnikowa wykazała, że jakość powietrza w receptorze była determinowana przez erozję gleby, spalanie węgla i biomasy w okolicznych budynkach oraz spalanie paliw w silnikach spalinowych. Wiosną na jakość powietrza wpływała również działalność rolnicza. Dodatkowo, stwierdziłem istotny wpływ temperatury i opadów atmosferycznych na stężenia pyłu PM<sub>10</sub>. Zastosowanie kilku metod analitycznych pozwoliło mi, na precyzyjne określenie czynników wpływających na stężenia badanych zanieczyszczeń. Podsumowując, na podstawie wykonanych badań, stwierdziłem, że badania porównawcze: metoda grawimetryczna + atomowa spektrometria absorpcyjna vs. ciągły pomiar PM metodą tłumienia promieniowania  $\beta$  + fluorescencja rentgenowska z dyspersją energii wykazały, że nawet niewielka odległość (w przypadku realizowanych badań było to 18 m) może wpływać na zmienność wyników i pewne różnice w stężeniach pyłu zawieszonego PM<sub>10</sub> oraz jego składu pierwiastkowego.

(Publ. 7 i 8) Efektem wspólnych badań z Wyższą Szkołą Służby Pożarniczej są publikacje:

- *“Characteristics of particles emitted from waste fires - a construction materials case study”*,
- *“High time-resolution measurements of particulate size distribution in controlled fires of construction materials”*.

Zaprezentowana została w nich analiza wyników wspólnych badań z eksperymentu, polegającego na spalaniu w zamkniętym pomieszczeniu popularnych materiałów użytkowych i analizie emisji pyłu zawieszonego pod kątem rozkładu frakcyjnego. Utylizacja odpadów stanowi duży problem cywilizacyjny człowieka. Zarówno kraje rozwinięte jak i rozwijające się mierzą się z problemem sposobu utylizacji coraz to nowszych produktów lub ich opakowań. Pomimo prób ograniczania produkcji odpadów, poddawania recyklingowi coraz to większej ich ilości, w najbliższej przyszłości nie ma szans na przejście człowieka na gospodarkę bezodpadową. Dlatego stosowane są różne metody neutralizacji odpadów [124]. Poza najpopularniejszą metodą utylizacji jaką jest składowanie, coraz częściej stosuje się również ich spalanie w zawodowych spalarniach odpadów. Dodatkowo w Polsce, często mamy do czynienia z nielegalnym spalaniem odpadów zarówno w celach komunalnych (dogrzewaniem nimi budynków mieszkalnych), jak i ze spalaniem odpadów na nielegalnych czy legalnych wysypiskach śmieci, spalaniem odpadów rolnych, wypalaniem łąk, czy też spalaniem odpadów powstających w pozamiejskich gospodarstwach domowych [125-126]. Dlatego niezwykle ważne jest ograniczenie tego typu nielegalnego spalania odpadów, i aby móc je ograniczyć, konieczna jest szybka identyfikacja miejsca i czasu takiego zdarzenia. Z powyższych względów, istotne dla mnie było zidentyfikowanie i charakterystyka cząstek stałych z takich procesów. W tym celu kolejną sesję pomiarową przeprowadziłem w lutym 2020 przy współpracy ze Szkołą Główną Służby Pożarniczej (SGSP). Wykonałem dwudniowe badania, których celem było wyznaczenie i matematyczny opis rozkładu masy, objętości i liczby ziaren pyłu względem średnicy aerodynamicznej powstałych podczas spalania różnego rodzaju materiałów (Rysunek 4).



Rysunek 4. zdjęcia miejsca usytuowania stanowiska pomiarowego (zdjęcie: zasoby własne)

Znajomość parametrów rozkładu (średnicy medialnej i odchylenia geometrycznego) pozwala identyfikować pochodzenie pyłu w danym obszarze i umożliwić powiązanie epizodów pochodzących zarówno z pożarów jak i spalania odpadów przez człowieka ze zmianami tych parametrów, które są charakterystyczne dla dowolnego miejsca i czasu. Obiektem badań były popularne materiały stosowane w budownictwie i meblarstwie:

- drewno sosnowe, jako jedno z najpopularniejszych materiałów budowlanych stosowanym do budowy domów jednorodzinnych i innych mniejszych zabudowań, również popularne w przemyśle meblarskim,
- płyta wiórowa laminowana, jako najpopularniejszy aktualnie materiał wykorzystywany w branży meblarskiej,
- poliuretan, wykorzystywany praktycznie w każdej nowoczesnej branży przemysłowej, m.in. do wyrobu żywic lanych, miękkich i twardych pianek, lakierów, klejów, włókien poliuretanowych, kauczuków itp.
- poli(metakrylan metylu), podobnie jak poliuretan mający wiele zastosowań, m.in. dekoracje stoisk oraz elementy wyposażenia sklepów, przeszklenia i ścianki działowe, tablice podświetlane, panele reklamowe, ekspozycje sklepowe, reflektory i owiewki samochodowe, przeszklenia szklarni i ogrodów zimowych, bariery dźwiękochłonne, wypełnienia drzwi i wiele innych.

W trakcie badań wykorzystaliśmy cztery wyżej opisane materiały oraz ich mieszanę. Badania były wykonywane w pomieszczeniu o kubaturze 75m<sup>3</sup>. Miejsce spalania było usytuowane bezpośrednio obok zestawu pomiarowego. Zastosowaliśmy dwie metodyki pomiarowe: niskociśnieniowy elektryczny impaktor kaskadowy do pomiaru liczby cząsteczek i ich objętości, oraz ważenie filtrów (pochodzących z ww. impaktora) do określenia masy zebranych cząsteczek. Do badań wykorzystaliśmy elektryczny niskociśnieniowy impaktor kaskadowy ELPI+® fińskiego producenta Dekati, za pomocą którego to wyznaczone zostały rozkład liczby oraz objętości cząstek pyłu, jednocześnie na każdym ze stopni impaktora zainstalowaliśmy aluminiowe folie 25mm w celu zebrania próbki pyłu i wyznaczenia masy (metodą grawimetryczną) poszczególnych frakcji rozmiarowych. Wyniki badań pozwoliły dokonać pełnej charakterystyki populacji cząstek emitowanych w trakcie spalania wybranych materiałów. Zatem pozwoliły na poszerzenie stanu wiedzy w tym zakresie jako, że do tej pory badań takich nie wykonywano. Co więcej, uzyskane dane będzie można w przyszłości wykorzystać do lepszej identyfikacji źródeł pochodzenia cząsteczek i lepszego ilościowego przypisania emisji do zidentyfikowanych źródeł. Ma to znaczenie zwłaszcza w obszarach gdzie zanieczyszczenia powietrza pochodzą z wielu źródeł jednocześnie i wpływ tych źródeł trudno jest jednoznacznie skwantyfikować.

(Publ. 9, 10) Kolejne publikacje prezentują wyniki pomiarowe pozyskane podczas kampanii pomiarowej przeprowadzanej w sierpniu 2020 roku. Przeanalizowano dobową i godzinową zmienność krytycznych pierwiastków wchodzących w skład mierzonego pyłu, zarówno PM<sub>10</sub> jak i PM<sub>2.5</sub> oraz przeprowadzono identyfikację źródeł pochodzenia ich emisji:

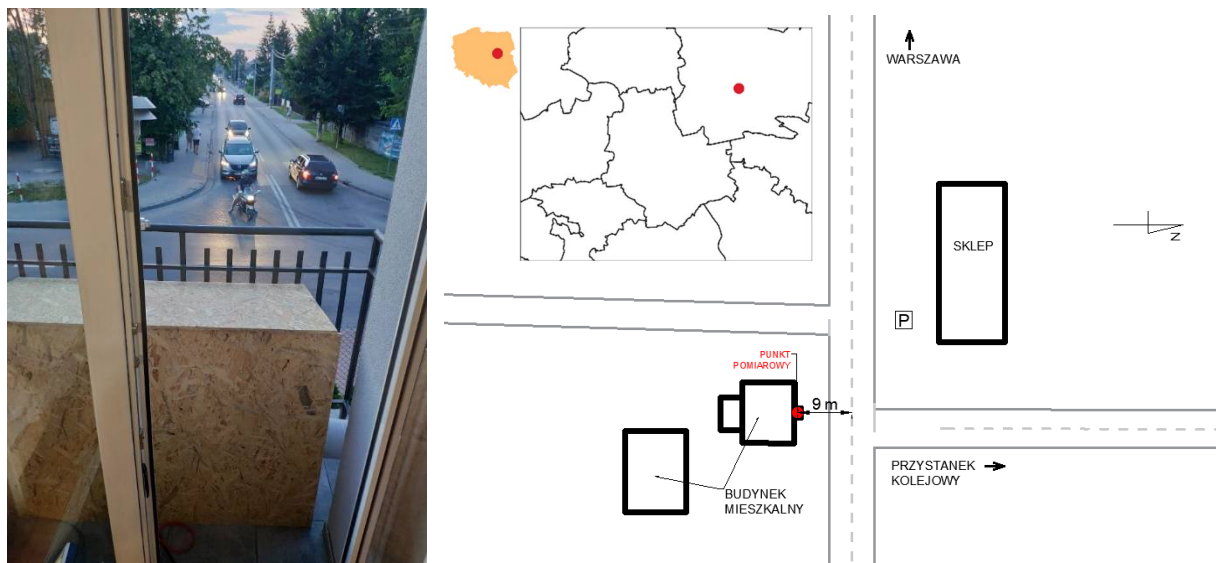
- *„Dobowa i godzinowa zmienność stężeń Pb, Ni, Zn, Mn, i V w powietrzu atmosferycznym: badania pilotażowe w wybranym receptorze centralnej Polski”*,
- *„Quasi real-time XRF spectrometer in source apportionment of PM10 in a typical suburban area”*.

W otaczającym nas powietrzu atmosferycznym, a dokładnie rzecz biorąc w pyłe zawieszonym występuje ponad 40 pierwiastków śladowych. Takie pierwiastki jak: Arsen (As), Kadm (Cd), Chrom (Cr), Rtęć (Hg), Mangan (Mn), Nikiel (Ni), Ołów (Pb) i

Vanad (V) –zostały wpisane na listę 35 substancji niezwykle niebezpiecznych dla zdrowia i życia człowieka przez Światową Organizację Zdrowia (WHO) [127]. Równolegle według klasyfikacji Międzynarodowej Agencji Badań nad Nowotworami (IARC) pierwiastki takie jak As, Cd, Cr (VI) i Ni klasyfikuje się jako te które w istotny sposób przyczyniają się do nowotworowych. Pierwiastki śladowe w pyłe mogą pochodzić ze źródeł naturalnych, np. parowania mórz i oceanów, erozji gleb czy też wybuchów wulkanów oraz z działalności człowieka (pochodzenie antropogeniczne), czyli ze spalania paliw, odpadów, a także wszelkiego rodzaju działalności przemysłowej, m.in. takiej jak wytopiania i produkcji metali, stopów metali, itp. [1]. W zurbanizowanych obszarach Polski najpoważniejszym źródłem pierwiastków śladowych, w tym zwłaszcza tych toksycznych i kancerogennych, jest spalanie paliw stałych i płynnych [2]. Emisja zanieczyszczeń pochodzenia komunikacyjnego (wszelkiego rodzaju transport zbudowany głównie na silnikach spalinowych) stanowi w wielu polskich miastach zasadniczy problem zanieczyszczenia powietrza większością metali. Powoduje to tym samym największy masowy udział wielu metali, w tym metali toksycznych, w pyłe drobnym  $PM_{2.5}$ . [128-129]. Spowodowane jest to głównie ze względu na sposób procesów rządzących tego typu emisją: kondensacja i zestalanie par metali. Natomiast we frakcjach grubego pyłu udział różnych pierwiastków kształtowany jest zazwyczaj przez źródła naturalne oraz szereg różnego rodzaju procesów mechanicznych [130]. Tematykę tą starałem się zagłębić w publikacjach:

Następną sesję pomiarową poświęciłem zatem charakterystyce składu pierwiastkowego i pochodzenia pyłu w obszarze, gdzie parametry te jak dotąd pozostają słabo rozpoznane. Wybrałem okres pomiarowy w sierpniu 2020 r. (celowo poza okresem grzewczym). Była to dwutygodniowa kampania poświęcona strefie podmiejskiej w województwie mazowieckim. W pierwszym tygodniu badań analizowany był pył zawieszony  $PM_{2.5}$  i jego skład pierwiastkowy, a w drugim tygodniu pył zawieszony  $PM_{10}$  wraz z analizą jego składu elementarnego. W tym przypadku punkt pomiarowy został zlokalizowany na skrzyżowaniu tras komunikacyjnych w odległości ok. 9m od osi drogi oraz w sąsiedztwie typowego osiedla mieszkaniowego (Rysunek 5). Skrzyżowanie to jest stosunkowo ruchliwe i często (zwłaszcza w godzinach porannych i popołudniowych) dochodzi na nim do zatrzymań ruchu związanych z dużym natężeniem skrętów pojazdów w lewo na skrzyżowaniu. Skrzyżowanie to nie posiada sygnalizacji świetlnej. W godzinach szczytu komunikacyjnego korki do tego skrzyżowania osiagają nawet do 1 km długości. W okolicach skrzyżowania znajduje się dodatkowo sklep spożywczy z parkingiem (jeden z większych w okolicy). W niedalekiej odległości od punktu pomiarowego przebiega zelektryfikowana linia kolejowej Warszawa-Białystok oraz zlokalizowana jest nieduża elektrociepłownia.





Rysunek 5. zdjęcie i schemat lokalizacji punktu pomiarowego, który przedstawia miejsce przeprowadzonych badań względem granic Warszawy jak i usytuowanie aparatury pomiarowej przy skrzyżowaniu [opracowanie własne]

Do badań został wykorzystany analizator Horiba PX-370. Za pomocą tego urządzenia w badanym receptorze z częstotliwością godzinową została zmierzona masa pyłu  $PM_{2.5}$  lub  $PM_{10}$  oraz stężenia V, Mn, Ni, Zn i Pb.

Zasadniczym celem przeprowadzonych prac było określenie godzinowej oraz dobowej zmienności stężeń wybranych pierwiastków (Pb, Ni, Zn, Mn i V) związanych z drobnym pyłem zawieszonym  $PM_{2.5}$  w typowym ośrodku miejskim pod Warszawą. Pierwiastki które zostały wytypowane do badań są zazwyczaj wskazywane jako tzw. markery oddziaływania emisji komunikacyjnej, a punkt pomiarowy jest miejscem o znacznym narażeniu na oddziaływanie takiej emisji [131]. Kolejnym istotnym celem przeprowadzonych badań była próba udowodnienia, że wyniki godzinowej zmienności stężenia pyłu oraz jego składu elementarnego mogą być stosowane do prostej i szybkiej identyfikacji poszczególnych źródeł emisji oraz oceny jakościowej wpływu konkretnego źródła emisji na ich stężenie w powietrzu atmosferycznym. Analizując przebieg średnich stężeń dobowych, nie zaobserwowaliśmy znaczących różnic w ich odczytach w trakcie kolejnych siedmiu dni pomiarowych. Zmienność (stężeń  $PM_{2.5}$  oraz badanych pierwiastków V, Mn, Ni, Zn i Pb) zarówno godzinowa jak i dobowa nie była duża. Może to być związane z faktem, że w trakcie realizacji prac, jakość powietrza badanym receptorze była bardzo dobra. Średnio stężenie dobowe  $PM_{2.5}$  nie przekraczało  $14\mu g/m^3$ . Czynnikiem warunkującym stężenia badanych substancji i ich zmienność w sezonie letnim była intensywność emisji związanej z ruchem drogowym. W pracy wykazano, że nawet przy bardzo krótkim okresie pomiarowym zastosowanie analizatora umożliwiającego pomiar stężenia pyłu oraz jego składu pierwiastkowego z dużą rozdzielczością czasową, pozwala na jakościowe powiązanie niektórych pierwiastków śladowych w powietrzu ze źródłami emisji. Najlepsze rezultaty w tym zakresie daje analiza zmienności godzinowej stężeń tych pierwiastków w ciągu doby. Oczywistym jest, że zastosowanie urządzeń typu Horiba PX-375 w systemie monitoringu jakości powietrza w Polsce pozwala prowadzić ten monitoring znacznie wydajniej. Przyrządy takie zamiast wieloletnich pomiarów umożliwiłyby pomiary w

krótkich okresach czasowych (np. miesiąc w okresie letnim oraz kolejny miesiąc w okresie zimowym) z wysoką dokładnością a dalej na podstawie uzyskanych wyników ocenić pochodzenie występującego w danym receptorze pyłu i związanych z nim priorytetowych metali. Takie podejście w dalszej kolejności pozwala wyznaczyć dużo dokładniej niż ma to miejsce obecnie, przestrzenne zmiany stężenia w Polsce, a na tej podstawie narażenie mieszkańców w wielu rejonach kraju, co obecnie jest niemożliwe.

W drugim tygodniu badań do realizacji zastosowano ten sam zestaw pomiarowy i taką samą metodykę pomiarową. Jedną różnicą było zdemontowanie cyklonu PM<sub>2.5</sub> odcinającego frakcje pyłu o rozmiarach powyżej PM<sub>2.5</sub>. W związku z tym, w drugim tygodniu sesji pomiarowej, analizowaliśmy pył zawieszony PM<sub>10</sub> wraz z jego składem pierwiastkowym. Tym razem oznaczono stężenia Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Pb, Al, Si, S, K oraz Ca. Dane zbierano przez 7 pełnych dni uzyskując 168 danych pomiarowych. Aby określić wpływ źródeł antropogenicznych na skład pierwiastkowy mierzonego pyłu obliczono współczynniki wzbogacenia  $EF$  [132], (wzór 1). Wyraża on stosunek współczynnika wpływu czynnika pochodzenia antropogenicznego  $CF_n$  dla badanego pierwiastka  $n$  podzielony przez tenże współczynnik dla pierwiastka referencyjnego  $CF_{ref}$ . Współczynnik  $CF$  jest stosunkiem stężenia badanego pierwiastka w PM<sub>10</sub>  $C_n$  podzielony przez stężenie w otoczeniu  $C_{n,b}$ .

$$EF_n = \frac{CF_n}{CF_{ref}} = \frac{\frac{C_n}{C_{n,b}}}{\frac{C_{ref}}{C_{ref,b}}} \quad (1)$$

Stężenia pierwiastków występujące w górnej skorupie ziemskiej, zostały uznane za wartości tła [128]. Glin często występuje w literaturze jako pierwiastek odniesienia [116, 129-130]. Wyznaczone wartości współczynników  $EF$  mieszczą się w pięciu klasach, dla których wzbogacenie PM<sub>10</sub> w konkretny pierwiastek jest:

- dla współczynnika  $EF \leq 2$  wzbogacenie PM<sub>10</sub> w  $n$  pierwiastek jest minimalne,
- dla współczynnika  $2 < EF \leq 5$  wzbogacenie PM<sub>10</sub> w  $n$  pierwiastek jest umiarkowane,
- dla współczynnika  $5 < EF \leq 20$  wzbogacenie PM<sub>10</sub> w  $n$  pierwiastek jest istotne,
- dla współczynnika  $20 < EF \leq 40$  wzbogacenie PM<sub>10</sub> w  $n$  pierwiastek jest bardzo wysokie,
- dla współczynnika  $EF > 40$  wzbogacenie PM<sub>10</sub> w  $n$  pierwiastek jest ekstremalnie wysokie [136].

Analiza współczynników  $EF$  została przeprowadzona niezależnie dla każdego przedziału czasowego, dzięki czemu uzyskano informację na temat czasowej zmienności wzbogacenia PM<sub>10</sub> dla każdego z badanych pierwiastków.

Ponadto, przeprowadzono analizę składowych głównych PCA [134, 137-142]. W trakcie prowadzonych analiz wyodrębniono 4 główne składowe PC niezależnie dla wszystkich przyjętych przedziałów czasowych dla czternastu mierzonych pierwiastków. Przed wyznaczeniem składowych głównych PC1-PC4 przeprowadzono standaryzację danych pomiarowych, których dotyczyła analiza. Dalej, porównano także podobieństwo pierwszych, drugich składowych, przy pomocy podobieństwa kosinusowego  $r_C$  opisanego dla PC wzorem (2). Przy czym:



- PCn jest wektorem n-tej składowej głównej,
- a t1,t2 to dwie różne strefy czasowe.

$$r\_C(PCn\_t1,PCn\_t2)=|PCn\_t1\cdot PCn\_t2| \quad (2)$$

We wszystkich badanych przedziałach czasowych największy wpływ na skład pierwiastkowy PM<sub>10</sub> miała emisja z transportu, czyli tzw. emisja komunikacyjna, co jest bezpośrednio związane z podmiejskim charakterem badanego obszaru i jego położeniem przy trasie do dużego ośrodka miejskiego. Dodatkowo, zaobserwowano emisję komunalną w tym przede wszystkim pochodzącą ze spalania węgla. Miała ona wyraźny wpływ na skład pierwiastkowy pyłu PM<sub>10</sub> w badanym okresie. Jest wysoce prawdopodobne, że jeśli podobna analiza pochodzenia PM<sub>10</sub> w tym samym okresie pomiarowym została by przeprowadzona na podstawie dziennych danych o składzie pierwiastkowym PM<sub>10</sub>, to wpływ takiego źródła jak elektrociepłownia (znacznie oddalona od receptora) nie byłby zauważony. Badania udowadniają, że przy użyciu danych o godzinowych stężeniach wybranych pierwiastków można ocenić pochodzenie pyłu PM<sub>10</sub> oraz zmienność udziału wybranych źródeł w kształtowaniu stężeń PM<sub>10</sub> w ciągu dnia, nawet przy wykorzystaniu danych z bardzo krótkiego okresu pomiarowego. Pokazuje to, że dużo lepszym, tańszym i wydajniejszym sposobem zbierania danych do oceny pochodzenia PM w obszarze miejskim czy podmiejskim jest próbkowanie z dużą rozdzielczością czasową.

(Publ. 11) Efektem współpracy z Instytutem Podstaw Inżynierii Środowiska Polskiej Akademii Nauk (IPIŚ PAN) w Zabrzu jest wspólna publikacja „*Concentration and elemental composition of quasi-ultrafine particles in Upper Silesia*”. Wiadomo, że cząstki ultradrobne (UFP), czyli takie, których średnica aerodynamiczna nie przekracza rozmiaru niż 0,1 μm (PM<sub>0,1</sub>), stanowią niewielką część całkowitej masy pyłu atmosferycznego [20, 66, 141], jednak zwykle (zwłaszcza w obszarach miejskich) przewyższają liczebnością cząsteczki o rozmiarach średnicy aerodynamicznej powyżej 0,1 μm [142-144]. Biorąc pod uwagę ich duże stężenia liczbowe oraz niewielkie wymiary, to ich oddziaływanie związane z niekorzystnymi skutkami zdrowotnymi u człowieka, może być większe niż w przypadku grubszych frakcji PM. Ich toksyczność, a także duża efektywność depozycji płucnej UFP, mogą wywoływać poważne problemy płucne oraz kardiologiczne. Dlatego pomiar stężeń (zwykle liczbowych) UFP stał się standardowym monitoringiem w niektórych krajach Europy. Bardzo drobne cząsteczki są ubocznym produktem różnego rodzaju procesów wysokotemperaturowych lub też mogą powstawać w powietrzu jako cząstki wtórne. Pochodzą one głównie spalania paliw płynnych w silnikach Diesla (te o medianie średnicach od 20 do 100 nm), ze spalania węgla oraz oleju opałowego (35-100 nm), a także gazu ziemnego (15-30 nm) [139].

W niniejszej publikacji zaprezentowano wyniki pomiarowe przedstawiające cząsteczki o średnicach aerodynamicznych od 30 do 60 nm a także te o średnicach od 60 do 108 nm pobranych w trakcie kampanii pomiarowej przeprowadzonej w południowej części Polski. Celem badań było przedstawienie właściwości cząstek o średnicach aerodynamicznych od 60 do 108 nm (zwanymi quasi-ultrafine particles, q-UFP). Próbkę q-UFP zostały zebrane w dwóch górnośląskich miastach, Zabrzu oraz Katowicach, w

trzech miejscach pomiarowych w każdym z powyższych miast. Dla każdego z miast były to:

- stanowisko reprezentujące miejskie tło zanieczyszczeni powietrza,
- stanowisko reprezentujące silny wpływ transportu drogowego,

Próbki ultracząstek zostały pobrane za pomocą dwóch trzynastostopniowych impaktorów niskociśnieniowych DLPI firmy Dekati w których na każdym stopniu impaktora zostały zainstalowane filtry nylonowe. Skład pierwiastkowy q-UFPs określono metodą dyspersji energii fluorescencji rentgenowskiej (EDXRF). Urządzenie Epsilon 5 (PANalytical B.V.) jest urządzeniem wykorzystującym tą samą metodę pomiarową co stosowany przeze mnie w innych badaniach analizator Horiba PX-375, jednak nie umożliwia on pomiarów bezpośrednio w terenie. Uzyskane dane pomiarowe zostały wykorzystane do scharakteryzowania masowych stężeń w otoczeniu i składu pierwiastkowego ultradrobnych cząstek o średnicach aerodynamicznych od 30 a 108 nm (q-UFP) i pozwoliły na identyfikację źródeł ich pochodzenia. Na ich podstawie określono, że skład chemiczny q-UFP na Górnym Śląsku jest dość jednolity. Stężenia Zn, As, Pb, Cu, Sr w powietrzu atmosferycznym oraz ich udział w masie 24 pierwiastków związanych z q-UFP były porównywalne pomiędzy wszystkimi badanymi stanowiskami pomiarowymi. Działo się tak ze względu na fakt, że wpływ na powyższe stężenia pierwiastków miały te same źródła ich pochodzenia. Było to głównie spalanie węgla w celach ciepłowniczych oraz przy produkcji energii elektrycznej. Główny wpływ na kształtowanie się stężeń w powietrzu atmosferycznym takich pierwiastków, związanych z q-UFP, jak Al, Si, S, Cl, K, Sc, Ti, V, Cd, Cr, Mn, Co i Sb, mają lokalne źródła. Zdecydowana większość pierwiastków wchodzących w skład z q-UFP ma charakter antropogeniczny.

(Publ.12) Bardzo interesującą sesję pomiarową w okresie letnim 2020 r Jednostkach Ratowniczo-Gaśniczych zlokalizowanych w centralnej Polsce. Konsekwencją niniejszych badań jest publikacja: *"Elemental composition and origin of PM10 in selected Polish fire station: real time results from XRF analysis"*.



Rysunek 6. Zdjęcia miejsce usytuowania stanowiska pomiarowego w Jednostkach Ratowniczo-Gaśniczych (zdjęcia: zasoby własne)

Ze względu na fakt, że niektóre z chorób nowotworowych, ale również choroby związane z układem krwionośnym, są bardzo powszechne wśród strażaków, istotne jest rozstrzygnięcie co powoduje wzrost zapadania na te choroby [145]. Strażacy są narażeni w trakcie wykonywania czynności zawodowych na emisję zanieczyszczeń będących efektem spalania, to znaczy: różne substancje chemiczne w stanie pary oraz w fazie cząstek stałych, głównie poprzez wdychanie, a także poprzez spożycie oraz drogą skórą [146-147]. Przy czym, dym pochodzący z pożarów może powodować nagłą śmierć zarówno strażaków, jak i ofiar pożarów. Powodem tego jest wdychanie toksycznych gazów. Dym pochodzący z pożarów zawiera cząstki stałe (PM) o różnym rozmiarze, różne związki w fazie gazowej, czy też substancje związane z PM, takie jak toksyczne i rakotwórcze wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA), lotne związki organiczne (LZO) oraz metale ciężkie [148]. Toksyczne związki osadzać się również na środkach ochrony indywidualnej (PPE) oraz odzieży strażackiej [146, 148]. Co więcej, kluczowym problemem może być miejsce i sposób przechowywania PPE i odzieży w remizie strażackiej, oraz jakość jej prania, czy też dekontaminacji po użytkowania w trakcie akcji pożarnej. Może to w istotnym stopniu powodować skażenia samych Jednostek Ratowniczo-Gaśniczych (popularnych remiz strażackich) [146, 149]. Ponadto spaliny silników Diesla z urządzeń pożarniczych mogą odgrywać znaczącą rolę w potencjalnym zagrożeniu zdrowia strażaków [150]. Dlatego też modele mogące przewidzieć zmienność składu pierwiastkowego i pochodzenie stężeń PM w Jednostkach Ratowniczo-Gaśniczych byłyby bardzo ważnym i kluczowym narzędziem dla ochrony życia ludzkiego. Co więcej, zaprojektowanie systemu ostrzegania mogłoby znacznie ułatwić osiągnięcie tego celu. W tym celu najskuteczniejszym narzędziem byłby szybki i kompleksowy pomiar. Następnie na podstawie stężeń pierwiastków uzyskanych z pomiarów uśrednionych w odstępach czasu dużo krótszych niż 24 godziny, ocena pochodzenia zmierzonego pyłu zawieszzonego. Można ją uzyskać dzięki automatycznym pomiarom opartym na

technice X-ray fluorescence (XRF) w bezpośrednim miejscu występowania tychże zanieczyszczeń. Dane uzyskane za pomocą tego narzędzia mogłyby stanowić fragment wiarygodnej informacji, która pozwoli w przyszłości podjąć działania przeciwdziałające ewentualnemu zagrożeniu zdrowia wśród strażaków.

Celem przeprowadzonych badań (przy współpracy ze Szkołą Główną Służby Pożarniczej) była ocena składu pierwiastkowego i pochodzenia pyłu zawieszonego PM<sub>10</sub> w wybranych Jednostkach Ratowniczo-Gaśniczych w Polsce z zastosowaniem trzech różnych modeli receptorowych do aportacji źródeł oraz z wykorzystaniem analizatora Horiba PX-375. Nowością w badaniach, tak jak i w innych prowadzonych przeze mnie jest wysoka rozdzielczość czasowa pomiaru składu pierwiastkowego metali związanych z pyłem zawieszonym PM. W tym samym czasie mierzono stężenia pyłu PM<sub>10</sub> metodą tłumienia promieniowania beta. Badania takie nie były dotychczas prowadzone w Polsce i mogą posłużyć jako dane wejściowe do propozycji systemu ostrzegania o stężeniach PM<sub>10</sub> w Jednostkach Ratowniczo-Gaśniczych. Stężenia badanych metali charakteryzowały się dużą zmiennością czasową, natomiast stężenia pyłu PM<sub>10</sub> w garażu były niskie. Wzbogacenie pyłu PM<sub>10</sub> było bardzo wysokie lub wysokie, szczególnie w siarkę, cynk, arsen, nikiel, kadm i ołów. Analiza PCA oraz UNMIX i PMF wykazały duży wpływ czynnika związanego z siarką na zmienność. Świadczy to o tym, że wpływ spalania, w tym spalania paliw płynnych, w samochodach pożarniczych może mieć zasadniczy wpływ na zanieczyszczenie powietrza w Jednostkach Ratowniczo-Gaśniczych. Analiza PMF pozwoliła również na identyfikację czynnika odpowiedzialnego za wpływ zewnętrznej emisji antropogenicznej na stężenia wewnątrz garażu. Kolejnymi zidentyfikowanymi źródłami pyłu PM<sub>10</sub> i pierwiastków związanych z PM<sub>10</sub> są pyły mineralne oraz pyły drogowe związane z emisją poza spalinową, pochodzące zarówno z wnętrza jednostek, jak i z zewnątrz. Dodatkowo dane te posłużą mi w przygotowaniu modelu służącego do dokładniejszej identyfikacji źródeł emisji zanieczyszczenia pyłowego pochodzących ze spalania silników spalinowych Diesla (obsługujących ciężki sprzęt ratowniczy) oraz z emisji zanieczyszczeń pochodzących z pożarów. Zwłaszcza w sytuacjach gdy emisja z tych źródeł nałożona jest na emisję zanieczyszczeń innych źródeł.

## I. Podsumowanie i wnioski

Głównymi celami pracy doktorskiej były:

- ustalenie źródeł pochodzenia pyłu zawieszonego w powietrzu atmosferycznym,
- ustalenie aktualnej hierarchii źródeł pyłu zawieszonego w powietrzu atmosferycznym,
- wykazanie możliwości wykorzystania wyników o wysokiej rozdzielczości czasowej (0,5-1h), zmienności stężenia pyłu i związanych z nim pierwiastków do bardzo prostej i szybkiej oceny jakościowej wpływu konkretnego źródła emisji na ich stężenie w powietrzu.

Zasadniczymi problemami badawczymi, w trakcie prowadzonych badań, były:

- dobór odpowiedniego sprzętu pomiarowego, który umożliwia w sposób automatyczny, a dodatkowo z wysoką rozdzielczością czasową, prowadzić nie tylko pomiary koncentracji pobranego pyłu, ale również jego składu pierwiastkowego,
- dobór sprzętu pomocniczego wspomagającego pomiary parametrów środowiska i warunków otoczenia badanego receptora,
- wybór kilku reprezentatywnych z punktu widzenia różnorodności źródeł pochodzenia pyłu zawieszonego receptorów pomiarowych,
- zapewnienie wiarygodności danych (dobór referencyjnych metodyk pomiarowych, oraz badania porównawcze z innymi metodykami),
- dobór odpowiednich metodyk analizy danych (metody statystyczne),
- weryfikacja badań i walidacja wyników uzyskanych innymi metodami.

Na podstawie badań wykonanych w terenie, a następnie analizy pozyskanych w ten sposób wyników, wykazano że:

- w bardzo krótkim okresie pomiarowym, wykorzystanie spektrometru PX-375 lub dowolnie innego analizatora umożliwiającego pomiar stężenia masowego pierwiastków w cząstkach pyłu z bardzo dużą rozdzielczością czasową, pozwala na jakościowe powiązanie badanych pierwiastków śladowych w powietrzu z ich źródłami pochodzenia,
- zastosowanie badanego rozwiązania w systemie monitoringu jakości powietrza w Polsce pozwoli w przyszłości ten monitoring znacznie wydajniej i efektywniej,
- zamiast wieloletnich pomiarów w pojedynczych, stałych receptorach można wykonywać pomiary w krótkich okresach czasowych (np. miesiąc w lecie i miesiąc w zimie) i na podstawie takich pomiarów z dobrą dokładnością ocenić pochodzenie pyłu i związanych z nim priorytetowych metali w wielu lokalizacjach,
- zastosowanie tego narzędzia pozwala wyznaczyć dużo precyzyjniej niż ma to miejsce obecnie, przestrzenne zmiany stężenia zanieczyszczeń w Polsce, a na tej podstawie oszacować narażenie zdrowotne na zanieczyszczenia powietrza mieszkańców wielu rejonów,

- biorąc pod uwagę, fakt bardzo dobrego zinwentaryzowania większości emitorów w Polsce (poprzez pomiary porównawcze, okresowe pomiary emisji na obiektach emisyjnych, ciągle pomiary emisji AMS itp.) propozycja budowy automatycznego systemu szybkiego wykrywania i identyfikacji źródeł emisji, jest jak najbardziej uzasadniona,
- dodatkowo, dane porównawcze pozyskane przy pomocy bioindykatorów pozwoliły poszerzyć wiedzę na temat innych alternatywnych metod stosowanych do oceny źródeł i pochodzenia oraz identyfikacji zanieczyszczeń i umożliwiły efektywne wprowadzenie w szerszej rozumianą tematykę badawczą.

W dalszej perspektywie taki rozbudowany system z pewnością umożliwi stworzenie krajowej bazy danych (opartej na kilku lub kilkunastu automatycznych stacjach służących do szybkiej identyfikacji źródeł emisji pyłu zawieszonego)co z pewnością przyczyni się do redukcji zanieczyszczenia powietrza w Polsce. Dzięki takiemu systemowi także działania zmierzające do redukcji zanieczyszczenia powietrza będą koncentrować się w obszarach najbardziej zagrożonych i pilnie ich potrzebujących, a więc efekt działań będzie większy przy jednoczesnej redukcji kosztów z tym związanych.

Literatura:

- [1] Praca zespołowa pod redakcją K. Juda-Rezler, B. Toczko, (2016) „Pyły drobne w atmosferze. Kompedium wiedzy o zanieczyszczeniu powietrza pyłem zawieszonym w Polsce”, Inspekcja Ochrony Środowiska, Biblioteka Monitoringu Środowiska, Warszawa.
- [2] W. Rogula-Kozłowska, G. Majewski, B. Błaszczak, K. Klejnowski, P. Rogula-Kopiec (2016) “Origin-oriented elemental profile of fine ambient particulate matter in central European suburban conditions”, MDPI, *International Journal of Environmental Research and Public Health* 13 (7), 715, <https://doi.org/10.3390/ijerph13070715>.
- [3] B. Błaszczak, W. Rogula-Kozłowska, B. Mathews, K. Juda-Rezler, K. Klejnowski, P. Rogula-Kopiec, (2016), “Chemical compositions of PM<sub>2.5</sub> at two non-urban sites from the polluted region in Europe”, *Aerosol and Air Quality Research* 16 (10), 2333-2348, <https://aaqr.org/articles/aaqr-15-09-0a-0538>.
- [4] G. Majewski, W. Rogula-Kozłowska, B. Szelaąg, E. Anioł, P. Rogula-Kopiec, A. Brandyk, A. Walczak, M. Radziemska, (2022), „New insights into submicron particles impact on visibility”, *Environmental Science and Pollution Research* 29 (58), 87969-87981.
- [5] A.J. Cohen, H.R. Anderson, B. Ostro, K.D. Pandey i in., (2004), “Urban air pollution. W: M. Ezzati i in. (red.) Comparative quantification of health risks. Global and regional burden of disease attributable to selected major factors, Vol. 2, Chapter 17. World Health Organization Geneva, 1354–1433.
- [6] S.S. Lim, T.Vos, A.D. Flaxman, G. Danaei i in., (2012), “A comparative risk assessment of burden of disease and injury attributable to 67 risk factors and risk factor clusters in 21 regions, 1990–2010: a systematic analysis for the Global Burden of Disease Study 2010, *Lancet* (380) 2224–2260, [https://doi.org/10.1016/S0140-6736\(12\)61766-8](https://doi.org/10.1016/S0140-6736(12)61766-8).
- [7] C.A. Pope III, D. Dockery, J. Spengler, M. Raizenne, (1991): “Respiratory health and PM-10 pollution”, *Am. Rev. Resp. Dis.*, 144, 668–674.
- [8] J.E. Muscat, E.L. Wynder, (1995), “Diesel engine exhaust and lung cancer: an unproved association”, *Environmental Health Perspectives* 103, 812–818.
- [9] K. R. Spurny, (1996), “Chemical mixtures in atmospheric aerosols and their correlation to lung diseases and lung cancer occurrence in the general population”, *Toxicology Letters* 88, 271–277.
- [10] A. Zwozdziak, M.I. Gini, L. Samek, W. Rogula-Kozłowska, I. Sowka, (2017), „Implications of the aerosol size distribution modal structure of trace and major elements on human exposure, inhaled dose and relevance to the PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>10</sub> metrics in a European pollution hotspot urban area”, *Journal of Aerosol Science* 103, 38-52, <https://doi.org/10.1016/j.jaerosci.2016.10.004>.
- [11] K. Widziewicz, W. Rogula-Kozłowska, K. Loska, (2016), “Cancer risk from arsenic and chromium species bound to PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>1</sub> – Polish case study”, *Atmospheric Pollution Research* 7 (5), 884-894, <https://doi.org/10.1016/j.apr.2016.05.002>.
- [12] K. Widziewicz, W. Rogula-Kozłowska, K. Loska, K. Kociszewska, G. Majewski, (2018), “Health risk impacts of exposure to airborne metals and benzo(a)pyrene during episodes of high PM<sub>10</sub> concentrations in Poland”, *Biomedical and Environmental Sciences* 31 (1), 23-36, 2018, <https://doi.org/10.3967/bes2018.003>.
- [13] Uchwała Nr 34 Rady Ministrów z dnia 29 kwietnia 2019 r. w sprawie przyjęcia Krajowego programu ograniczania zanieczyszczenia powietrza, <https://isap.sejm.gov.pl/isap.nsf/download.xsp/WMP20190000572/O/M20190572.pdf>.
- [14] Ministerstwo Klimatu i Środowiska, BIP, Krajowy program ograniczania zanieczyszczenia powietrza, <https://bip.mos.gov.pl/strategie-plany-programy/krajowy-program-ograniczania-zanieczyszczenia-powietrza/>
- [15] Ministerstwo Środowiska Departament Ochrony Powietrza, „Krajowy program ochrony powietrza do roku 2020 (z perspektywą do 2030)”, Warszawa 2015, <https://powietrze.gios.gov.pl/pjp/download>.
- [16] M. Kampa and E. Castanas, (2008), “Human health effects of air pollution,” *Environ. Pollut.*, vol. 151, no. 2, pp. 362–367, doi: 10.1016/j.envpol.2007.06.012.
- [17] H. Effects Institute, (2020), “A special report on global exposure to air pollution and its health impact what is the state of global air?”.
- [18] J. C. Chow, (1995), “Measurement methods to determine compliance with ambient air quality standards for suspended particles”, *Journal of Air and Waste Management Association*, 45, 320–382.

- [19] J. C. Chow, J. G. Watson, D. H. Lowenthal, R.J. Countess, (1996), "Sources and chemistry of PM-10 aerosol in Santa Barbara county", CA. *Atmospheric Environment*, 30, 1489–1499.
- [20] W. Rogula-Kozłowska, (2015), "Size-segregated urban particulate matter: mass closure, chemical composition, and primary and secondary matter content", *Air Quality, Atmosphere & Health* 9 (5), 533-550.
- [21] W. Rogula-Kozłowska, K. Klejnowski, (2012), "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.
- [22] D. Koch, D. Jacob, I. Te, D. Rind, M. Chin, (1999), Tropospheric sulfur simulation and sulfate direct radiative forcing in the Goddard Institute for Space Studies general circulation model, *Journal Of Geophysical Research*, 104, D19, 23799-23822.
- [23] H.H. Lamb, (1970), *Volcanic Dust in the Atmosphere; with a chronology and assessment of its meteorological significance*, Royal Society , 266, 1178.
- [24] M.O. Andreae, P. Metlet, (2001), "Emission of trace gases and aerosols from biomass burning", *Global Biogeochemical Cycles*, 15, 955-966.
- [25] Formenti P., Schutz L., Balkanski Y., Desboeufs K., Ebert M., Kandler K., Petzold A., Scheuvens D., Weinbruch S., Zhang D., (2011), Recent progress in understanding physical and chemical properties of African and Asian mineral dust, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 11, 8231–8256.
- [26] Zender C.S., Miller R.L.R.L., Tegen I., (2011), Quantifying Mineral Dust Mass Budgets: Terminology, Constraints, and Current Estimates, *Eos*, 85, 48.
- [27] Mahowald N.M., Kloster S., Engelstaedter S., Moore J.K., Mukhopadhyay S., McConnell J.R., Albani S., Doney S.C., Bhattacharya A., Curran M.A.J., Flanner M.G., Hoffman F.M., Lawrence D.M., Lindsay K., Mayewski P.A., Neff J., Rothenberg D., Thomas E., Thornton P.E., Zender C.S., (2010), Observed 20th century desert dust variability: impact on climate and biogeochemistry, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10, 10875–10893.
- [28] Gazeta.pl, (2018) "Pył z nad Sahary przyleciał do Polski. Brudne deszcze i pomarańczowe niebo", <http://wiadomosci.gazeta.pl/wiadomosci/7,114883,23281039,pyl-znad-sahary-zawital-do-polski-brudne-deszcze-i-pomaraneczowe.html>.
- [29] V.R. Després, Huffman J., S.M. Burrows, C. Hoose, A.S. Safatov, G. Buryak, J. Fröhlich-Nowoisky, W. Elbert, M.O. Andreae, U. Pöschl, R. Jaenicke, (2012), "Primary biological aerosol particles in the atmosphere: a review", *Tellus B: Chemical and Physical Meteorology*, 64, 1, 6195.
- [30] G.J. Derevianko, C. Deutsch A. Hall, (2009), "On the relationship between ocean DMS and solar radiation", *Geophysical Research Letters*, 36, L17606.
- [31] C. Arsene, A. Bougiatiot, N. Mihalopoulos, (2009), "Sources and variability of non-methane hydrocarbons in the Eastern Mediterranean", *Global Nest Journal*, 11, 333-340.
- [32] R. Atkinson, J. Are, (2003), Atmospheric Degradation of Volatile Organic Compounds, *Chemical Reviews*, 103, 4605–4638.
- [33] J.W. Fitz Fitzgerald, (1991), "Marine aerosols: a review", *Atmospheric Environment*, 25A, 3-4, 533-545.
- [34] C.D. Bl Blanchard, A.H. Woodcock A.H, (1957), "Bubble Formation and Modification in the Sea and its Meteorological Significance", *Svenska Geofysisra Foreningen* 9, 2.
- [35] A.U. Lewandowska, L.M. Falkowska, (2013), "Sea salt in aerosols over the Southern Baltic, Part 2. The neutralizing properties of sea salt and ammonia", *Oceanologia* 55, 2, 299-318.
- [36] A.U. Lewandowska, L.M. Falkowska (2013a), "Sea salt in aerosols over the southern Baltic. Part 1. The generation and transportation of marine particles", 279-298.
- [37] U. Schumann, H. Huntrieser H., (2007), "The global lightning-induced nitrogen oxides source", *Atmospheric Chemistry and Physics*, 7, 3823–3907.
- [38] L.J. Labrador, R. von Kuhlmann, M.G. Lawrence, (2005), "The effects of lightning-produced NO<sub>x</sub> and its vertical distribution on atmospheric chemistry: sensitivity simulations with MATCH-MPIC", *Atmospheric Chemistry and Physics*, 5, 1815–1834.



- [39] C.C. Chuang, J.E. Penner, K.E. Taylor, A.S. Grossman, J.J. Walton, (1997), "An assessment of the radiative effects of anthropogenic sulfate", *Journal of Geophysical Research*, 102, D3, 3761-3778.
- [40] J.M. Pacyna, E.G. Pacyna, (2001), "An assessment of global and regional emissions of trace metals to the atmosphere from anthropogenic sources world – wide", *Environmental Reviews*, 9, 269–298.
- [41] D. Shindell, G. Faluvegi, (2010), The net climate impact of coal-fired power plant emissions, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10, 3247–3260.
- [42] A.M. Sánchez de la Campa, J.D. de la Rosa, Y. González-Castanedo, R. Fernández-Camacho, A. Alastuey, X. Querol, C. Piob, "High concentrations of heavy metals in PM from ceramic factories of Southern Spain", (2010), *Atmospheric Research*, 96, 633–644.
- [43] P.M. Lemieux, (2000), "Emissions of Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins and Polychlorinated Dibenzofurans from the Open Burning of Household Waste in Barrels", *Environmental Science & Technology*, 34, 377-384.
- [44] CAFE Working Group on Particulate Matter, (2004), "Second Position Paper on Particulate Matter", <http://archiwum.ciop.pl/2863.html>.
- [45] A. Thorpe, R.M. Harrison, (2008), "Sources and properties of non-exhaust particulate matter from road traffic: A review", *Science Of The Total Environment*, 400, 270–282.
- [46] H.M. Prichard H.M., P.C. Fisher, (2012), "Identification of Platinum and Palladium Particles Emitted from Vehicles and Dispersed into the Surface Environment", *Environmental Science & Technology*, 46, 3149–3154.
- [47] D. Shindell, G. Faluvegi, (2010), "The net climate impact of coal-fired power plant emissions", *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10, 3247–3260.
- [48] Ryua S.Y., Kwona B.G., Kima Y.J., Kimb H.H., Chun K.J., (2007), Characteristics of biomass burning aerosol and its impact on regional air quality in the summer of 2003 at Gwangju, Korea, *Atmospheric Research*, 84, 4, 362-373.
- [49] G.R. McMeeking, S.M. Kreidenweis, S. Baker, C.M. Carrico, J.C. Chow, J.L. Collett Jr., W.M. Hao, A.S. Holden, T. W. Kirchstetter, W.C. Malm, H. Moosmuller, A.P. Sullivan, C.E. Wold, (2009), "Emissions of trace gases and aerosols during the open combustion of biomass in the laboratory", *Journal of Geophysical Research*, 114.
- [50] C. Alvesa, A. Vicentea, T. Nunesa, C. Gonçalvesa, A. Patrícia, F.F. Mirantea, L. Tarelhoa, A.M. Sánchez de la Campab, X. Querol, A. Caseiroa, C. Monteiroa, M. Evtyuginaa, C. Pio, (2011), Summer 2009 wildfires in Portugal: Emission of trace gases and aerosol composition, *Atmospheric Environment*, 45, 641-649.
- [51] W. Rogula-Kozłowska, J.S. Pastuszka, E. Talik, (2008), "Influence of Vehicular Traffic on Concentration and Particle Surface Composition of PM10 and PM2.5 in Zabrze, Poland", *Environmental Science, Polish Journal of Environmental Studies*, 17(4):539–548.
- [52] G. Majewski, W. Rogula-Kozłowska, K. Rozbicka, P. Rogula-Kopiec, B. Mathews, A. Brandyk, (2018), "Concentration, chemical composition and origin of PM1: Results from the first long-term measurement campaign in Warsaw (Poland)", *Aerosol and Air Quality Research*, 18: 636-654. <https://doi.org/10.4209/aaqr.2017.06.0221>.
- [53] I. Sówka, A. Chlebowska-Styś, Ł. Pachurka, W. Rogula-Kozłowska, B. Mathews, (2019), "Analysis of Particulate Matter Concentration Variability and Origin in Selected Urban Areas in Poland", *Sustainability*, vol. 11, no. 20, pp. 5735–5735, Oct. 2019, doi: 10.3390/su11205735.
- [54] K. Widziewicz, W. Rogula-Kozłowska, (2017), "Urban environment as a factor modulating metals deposition in the respiratory tract and associated cancer risk", *Atmos. Pollut. Res.* 9, 399–410.
- [55] A. Chlebowska-Styś, D. Kobus, Ł. Pachurka, I. Sówka, (2017), "Analysis of concentrations trends and origins of PM 10 in selected European cities", *E3S Web Conf.* 17, 13.
- [56] A. Chlebowska-Styś, I. Sówka, Ł. Pachurka, (2016), "Analysis of air quality in selected Polish cities", In *Człowiek a Środowisko: Wzajemne Oddziaływanie = Man vs Environment: Interaction*; Chmielewski, J., Żeber-Dzikowska, I., Gworek, B., Eds.; Instytut Ochrony Środowiska, Państwowy Instytut Badawczy: Warszawa, Poland, 2016; pp. 103–120.
- [57] A. Chlebowska-Styś, D. Kobus, M. Zathej, I. Sówka, (2017), "The impact of road transport on air quality in selected Polish cities", *E3S Web Conf.*, 22, 1–8.

- [58] W. Rogula-Kozłowska, K. Kuskowska, P. Ogródnik, M. Penkała, (2018), "Traffic-generated changes in the elemental profile of urban coarse dust at a highway and crossroads", *E3S Web Conf.* 45, 00074.
- [59] W. Rogula-Kozłowska, K. Klejnowski, P. Rogula-Kopiec, L. Ośródk, E. Krajny, E. Błaszczak, B. Mathews, (2014), "Spatial and seasonal variability of the mass concentration and chemical composition of PM<sub>2.5</sub> in Poland", *Air Qual. Atmos. Health* 2014, 7, 41–58.
- [60] J. Koniecznyński, B. Kozielska, J. Żeliński, J. Staisz, Pasoń-Koniecznyńska A. (2003), „Skład ziarnowy oraz profile wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych w pyłach emitowanych z obiektów energetyki komunalnej i zakładowej”, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice, 9.
- [61] J. Koniecznyński, A. Pasoń, T. Kaczyńska, J. Szeliga, (1991), „Emisja substancji zanieczyszczających z domowych palenisk węglowych”, *Archiwum Ochrony Środowiska*, 1, 33–43.
- [62] J. Koniecznyński, (2005), „Emisja zanieczyszczeń z kotłów fluidalnych. IPIŚ PAN, Zabrze, s. 136.
- [63] A. Kristensson, Ch. Johansson, R. Westerholm, E. Swietlicki, L. Gidhagenb, U. Wideqvist, V. Vesely, (2004), "Real-world traffic emission factors of gases and particles measured in a road tunnel in Stockholm, Sweden", *Atmospheric Environment* 38, 657–673.
- [64] A. Kocbach, B.V. Johansen, P.E. Schwarze, E. Namork, (2005), "Analytical electron microscopy of combustion particles: a comparison of vehicle exhaust and residential wood smoke", *Science of Total Environment* 346, 231–243.
- [65] G. Majewski, W. Rogula-Kozłowska, (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), 79-92.
- [66] W. Rogula-Kozłowska, G. Majewski, P.O. Czechowski, (2015), "The size distribution and origin of elements bound to ambient particles: A case study of a Polish urban area", *Environmental Monitoring and Assessment* 187 (5), 1-16, DOI:10.1007/s10661-015-4450-5.
- [67] W. Rogula-Kozłowska, K. Barbara, K. Krzysztof, S. Szopa, (2013), „Hazardous compounds in urban PM in the central part of Upper Silesia (Poland) in winter”, *Archives of Environmental Protection* 39, 53-65.
- [68] D.R. McCubbin, B.J. Apelberg, S. Roe, F. Divita, (2002), "Livestock Ammonia Management and Particulate-Related Health Benefits", *Environmental Science & Technology*, 36, 6, 1141-1146.
- [69] W.C. Hinds, (1998), "Aerosol technology. Properties, behavior, and measurement of airborne particles". Second Edition. John Wiley & Sons, Inc. New York.
- [70] J.C. Chow, (1995), "Measurement methods to determine compliance with ambient air quality standards for suspended particles", *J. Air Waste Manag. Assoc.* 45:320–382.
- [71] A. Calvo, C. Alves, A. Castro, V. Pont, A.M. Vicente, R. Fraile, (2013), "Research on aerosol sources and chemical composition: Past, current and emerging issues", *Atmos. Res.* 120-121: 1–28.
- [72] P. Sanderson, J.M. Delgado Saborit, R.M. Harrison, (2014), "A review of chemical and physical characterisation of atmospheric metallic nanoparticles", *Atmos. Environ.* 94: 353-365.
- [73] M. Kulmala, H. Vehkamäki, T. Petäjä, M. Dal Maso, A. Lauri, V.M. Kerminen, W. Birmili, P.H. McMurry, (2004), "Formation and growth rates of ultrafine atmospheric particles: a review of observations", *J. Aerosol Sci.* 35:143–176.
- [74] R. Zhang, A. Khalizov, L. Wang, M. Hu, W. Xu, (2012), "Nucleation and growth of nanoparticles in the atmosphere", *Chem. Rev.* 112:1957–2011.
- [75] P. Kumar, L. Pirjola, M. Ketzler, R. M. Harrison, (2013) "Nanoparticle emissions from 11 non-vehicle exhaust sources – A review", *Atmos Environ* 67:252–277.
- [76] R.M. Harrison, A.M. Jones, R.G. Lawrence, (2004): "Major component composition of PM<sub>10</sub> and PM<sub>2.5</sub> from roadside and urban background sites", *Atmospheric Environment* 38, 4531–4538.
- [77] M. Reizer, (2013), „Metodyka identyfikacji przyczyn występowania epizodów pyłowych w warunkach polskich”, *Rozprawa doktorska, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa.*
- [78] G.D. Thurston, J.D. Spengler, (1985), "A quantitative assessment of source contributions to inhalable particulate matter pollution in metropolitan Boston", *Atmospheric Environment*, 19 (1), 9-25.

- [79] M.S. Callén, M.T. de la Cruz, J.M. López, M.V. Navarro, A.M. Mastral, (2009), "Comparison of receptor models for source apportionment of the PM<sub>10</sub> in Zaragoza (Spain)", *Chemosphere*, 76(8):1120-9. doi: 10.1016/j.chemosphere.2009.04.015.
- [80] S. Guo-Liang, L. Gui-Rong, P. Xing, W. Yi-Nan, T. Ying-Ze, W. Wei, F. Yin-Chang, (2014), A Comparison of Multiple Combined Models for Source Apportionment, Including the PCA/MLR-CMB, Unmix-CMB and PMF-CMB Models", *Aerosol and Air Quality Research*, 14: 2040–2050.
- [81] P.K. Hopke. (ed.), (1991), "Receptor modeling for air quality management", Elsevier Science Publishing Company, Inc. New York, NY.
- [82] M. Viana, T.A.J. Kuhlbusch, X. Querol, A. Alastuey, R.M. Harrison, P.K. Hopke, W. Winiwarter, M. Vallius, S. Szidat, A.S.H. Prevot, C. Hueglin, H. Bloemen, P. Wahlin, R. Zecchi, A. Kasper-Giebl, W. Maenhaut, R. Hittenberger, (2008), "Source apportionment of particulate matter in Europe: A review of methods and results", *J Aerosol Sci* 39:827-849.
- [83] J.P. Putaud, R. Van Dingenen, A. Alastuey, H. Bauer, W. Birmili, J. Cyrys, H. Flentje, S. Fuzzi, R. Gehrig, H.C. Hansson, R.M. Harrison, H. Herrmann, R. Hittenberger, C. Hüglin, A.M. Jones, A. Kasper-Giebl, G. Kiss, A. Kousa, T.A.J. Kuhlbusch, G. Löschau, W. Maenhaut, A. Molnar, T. Moreno, J. Pekkanen, C. Perrino, M. Pitz, H. Puxbaum, X. Querol, S. Rodriguez, I. Salma, J. Schwarz, J. Smolik, J. Schneider, G. Spindler, H. ten Brink, J. Tursic, M. Viana, A. Wiedensohler, F. Raes, (2010), "A European aerosol phenomenology – 3: Physical and chemical characteristics of particulate matter from 60 rural, urban, and kerbside sites across Europe", *Atmos. Environ.* 44: 1308-1320.
- [84] K. Juda-Rezler, M. Reizer, J-P. Oudinet, (2011), "Determination and analysis of PM<sub>10</sub> source apportionment during episodes of air pollution in Central Eastern European urban areas: The case of wintertime 2006", *Atmospheric Environment* 45, 6557–6566, DOI:10.1016/j.atmosenv.2011.08.020.
- [85] A. Zwozdziak, L. Samek, I. Sowka, L. Furman, M. Skrętowicz' (2012), "Aerosol Pollution from Small Combustors in a Village", *The Scientific World Journal*, 956401, <https://doi.org/10.1100/2012/956401>.
- [86] I. Sówka, A. Zwozdziak, K. Trzepla-Nabaglo, M. Skrętowicz, J. Zwozdziak, (2012), "PM<sub>2.5</sub> elemental composition and source apportionment in residential area of Wrocław, Poland", *Environ Prot Eng* 38:73–79.
- [87] C.A. Belis, F. Karagulian, B.R. Larsen, P.K. Hopke, (2013), "Critical review and meta-analysis of ambient particulate matter source apportionment using receptor models in Europe", *Atmos Environ* 69: 94-108.
- [88] A. Calvo, C. Alves, A. Castro, V. Pont, A.M. Vicente, R. Fraile, (2013), "Research on aerosol sources and chemical composition: Past, current and emerging issues" *Atmos. Res.* 120-121: 1–28.
- [89] W. Rogula-Kozłowska, G. Majewski, P.O. Czechowski, P. Rogula-Kopiec, (2017), "Analysis of the data set from a two-year observation of the ambient water-soluble ions bound to four particulate matter fractions in an urban background site in southern Poland", *Environment Protection Engineering* 43 (1). DOI:10.37190/epe170111.
- [90] W. Rogula-Kozłowska, B. Błaszczak, S. Szopa, K. Klejnowski, I. Sówka, A. Zwozdziak, M. Jabłońska, B. Mathews, (2012), "PM<sub>2.5</sub> in the central part of Upper Silesia, Poland: concentrations, elemental composition, and mobility of components", *Environmental monitoring and assessment* 185 (1), 581-601, DOI: 10.1007/s10661-012-2577-1.
- [91] P.K. Hopke, K. Ito, T. Mar, W.F. Christensen, D.J. Eatough, R.C. Henry, (2006), "PM source apportionment and health effects: 1. Intercomparison of source apportionment results", *Journal of Exposure Science and Environmental Epidemiology*, 16: 275–286.
- [92] S. Yatkin, A. Bayram, (2008), "Source apportionment of PM<sub>10</sub> and PM<sub>2.5</sub> using positive matrix factorization and chemical mass balance in Izmir, Turkey", *Science of the Total Environment* 390: 109–123.
- [93] J.F. Fabretti, N. Sauret, J.F. Gal, P.C. Maria, U. Schärer, (2009), "Elemental characterization and source identification of PM<sub>2.5</sub> using Positive Matrix Factorization: The Malraux road tunnel, Nice, France", *Atmospheric Research* 94: 320–329.
- [94] Pallavi Pant, Jianxin Yin, Roy M. Harrison: Sensitivity of a Chemical Mass Balance model to different molecular marker traffic source profiles. *Atmospheric Environment* 82 (2014) 238e249.
- [95] M.D. Gibson, J. Haelssig, J.R. Pierce, M. Parrington, J.E. Franklin, J. T. Hopper, Z. Li, T.J. Ward, (2015), "A comparison of four receptor models used to quantify the boreal wildfire smoke contribution to surface PM<sub>2.5</sub> in

Halifax, Nova Scotia during the BORTAS-B experiment”, *Atmos. Chem. Phys.*, 15, 815-827, doi:10.5194/acp-15-815-2015.

[96] M. Pandolfi, Y. Gonzalez-Castanedo, A. Alastuey, J. D. de la Rosa, E. Mantilla, A. S. de la Campa, X. Querol, J. Pey, F. Amato, T. Moreno, (2010), “Source apportionment of PM(10) and PM(2.5) at multiple sites in the strait of Gibraltar by PMF: impact of shipping emissions”, *Environmental Science and Pollution Research* 18, 260-269, doi: 10.1007/s11356-010-0373-4.

[97] E. Andriani, M. Caselli, G. de Gennaro, A. Giove, C. Tortorella, (2011), “Synergistic use of several receptor models (CMB, APCS and PMF) to interpret air quality data”, *Environmetrics* 22, 789-797, <https://doi.org/10.1002/env.1120>.

[98] J. Nicolas, M. Chiari, J. Crespo, I. G. Orellana, F. Lucarelli, S. Nava, C. Pastor, E. Yubero, (2008), “Quantification of Saharan and local dust impact in an arid Mediterranean area by the positive matrix factorization (PMF) technique”, *Atmospheric Environment* 42, 39, 8872-8882, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2008.09.018>.

[99] C. Thomas Coulter, (2004), “EPA-CMB8.2 Users Manual”, Air Quality Modeling Group, Emissions, Monitoring & Analysis Division, Office of Air Quality Planning & Standards, Research Triangle Park, NC 27711, <https://www.epa.gov/sites/default/files/2020-10/documents/epa-cmb82manual.pdf>.

[100] G. Norris, R. Duvall, (2014), “EPA Positive Matrix Factorization (PM F) 5.0 Fundamentals and User Guide, U.S. Environmental Protection Agency, National Exposure Research Laboratory, Research Triangle Park, NC 27711, [https://www.epa.gov/sites/default/files/2015-02/documents/pmf\\_5.0\\_user\\_guide.pdf](https://www.epa.gov/sites/default/files/2015-02/documents/pmf_5.0_user_guide.pdf).

[101] PN-EN 12341:2014 Standardowa gravimetryczna metoda pomiarowa do określania stężeń masowych frakcji PM10 lub PM2.5 pyłu zawieszonego, Polski Komitet Normalizacyjny.

[102] PN-EN 16450:2017 Automatyczne systemy pomiarowe do pomiarów stężenia pyłu zawieszonego (PM10; PM2.5), Polski Komitet Normalizacyjny.

[103] Shih Yu Pan, Hung Wei Chen, Shih Chieh Hsu, Charles C.-K. Chou, Yu Chi Lin, Yuan Wu Chen, Kai Hsien Chi, (2022), “Assessment of Atmospheric PM2.5 and PCDD/Fs Collected by Different High-volume Ambient Air Sampling Systems”, *Taiwan Association for Aerosol Research*, <https://doi.org/10.4209/aaqr.220116>.

[104] F. Liu, S. Lai, K. Reinmuth-Selzle, J.F. Scheel, J. Fröhlich-Nowoisky, V.R. Després, T. Hoffmann, U. Pöschl, Ch.J. Kampf, (2016), “Metaproteomic analysis of atmospheric aerosol samples”, *Analytical and Bioanalytical Chemistry* volume 408, p. 6337–6348.

[105] K. Imre, A. Molnar, V. Dézsi, A. Gelencsér, (2014), “Positive bias caused by residual water in reference PM10 measurements”, *Idojaras, Budapest*, 1905, 119(3):207-216.

[106] K. Wadinga Fomba, K. Müller, J. Hofer, A.N. Makhmudov, D. Althausen, B.I. Nazarov, S.F. Abdullaev, H. Herrmann, (2019), “Variations of the aerosol chemical composition during Asian dust storm at Dushanbe, Tajikistan”, *E3S Web Conf.*, Volume 99, Central Asian Dust Conference (CADUC 2019), <https://doi.org/10.1051/e3sconf/20199903007>.

[107] A. Chlebowska-Styś, I. Sówka, Ł. Pachurka, (2016), „Analiza składu pyłu zawieszonego PM10 na stacji tła miejskiego w Pile”, *Ekologia i Ochrona Środowiska*, tom 8, str.36-53.

[108] A. Cabrerizo, P. Tejedo, L. Dachs, J. Benayas, (2016), “Anthropogenic and biogenic hydrocarbons in soils and vegetation from the South Shetland Islands (Antarctica)”, *Sci. Total Environ.* <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.06.240>.

[109] F. De Nicola, A. Alfani, G. Maisto, (2014), “Polycyclic aromatic hydrocarbon contamination in an urban area assessed by Quercus ilex leaves and soil”, *Environ. Sci. Pollut. Res.* <https://doi.org/10.1007/s11356-014-2665-6>.

[110] H.G. Zechmeister, S. Dullinger, D. Hohenwallner, A. Riss, A. Hanus-Ilmar, S. Scharf, (2006), “Pilot study on road traffic emissions (PAHs, heavy metals) measured by using mosses in a tunnel experiment in Vienna, Austria”, *Environmental Science and Pollution Research*. pp. 398–405. <https://doi.org/10.1065/espr2006.01.292>.

[111] B.M.R. Appenzeller, A.M. Tsatsakis, (2012), “Hair analysis for biomonitoring of environmental and occupational exposure to organic pollutants: State of the art, critical review and future needs”, *Toxicol. Lett.* <https://doi.org/10.1016/j.toxlet.2011.10.0213>.

- [112] V.L.B. Jaspers, A. Covaci, D. Herzke, I. Eulaers, M. Eens, (2019), "Bird feathers as a biomonitor for environmental pollutants: Prospects and pitfalls. TrAC – Trends", Anal. Chem. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2019.05.019>.
- [114] W. Bartz, M. Górka, J. Rybak, R. Rutkowski, A. Stojanowska, (2021), „The assessment of effectiveness of SEM- EDX and ICP-MS methods in the process of determining the mineralogical and geochemical composition of particulate matter deposited on spider webs”, Chemosphere 278, 130454, <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.130454>.
- [115] J. Rybak, T. Olejniczak, (2014), „Accumulation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) on the spider webs in the vicinity of road traffic traffic emissions”, Environ Sci Pollut Res Int. 2014; 21(3): 2313–2324, doi: 10.1007/s11356-013-2092-0.
- [116] A. Stojanowska, T. Mach, T. Olszowski, J.S. Białowicz, M. Górka, J. Rybak, M. Rajfur, P. Świsłowski, (2021), „Air Pollution Research Based on Spider Web and Parallel Continuous Particulate Monitoring—A Comparison Study Coupled with Identification of Sources”, Minerals 11, 812. <https://doi.org/https://doi.org/10.3390/min11080812>.
- [117] N. van Laaten, D. Merten, W. von Tümpling, T. Schäfer, M. Pirrung, (2020). "Comparison of Spider Web and Moss Bag Biomonitoring to Detect Sources of Airborne Trace Elements", Water. Air. Soil Pollut. 231, 512, <https://doi.org/10.1007/s11270-020-04881-8>
- [118] T. Mach, J.S. Białowicz (2022), "How to effectively analyse the impact of air quality on society – review of modern measurement techniques and apparatus: particulates", Zeszyty naukowe SGSP, ZN SGSP 2022, nr 84.
- [119] R. Rutkowski, J. Rybak, W. Rogula-Kozłowska, M. Bełcik, K. Piekarska, I. Jureczko, (2019), "Mutagenicity of indoor air pollutants adsorbed on spider webs", Ecotoxicol. Environ. Saf., 171, 549–557, DOI:10.1016/j.ecoenv.2019.01.019.
- [120] J. Rybak, (2015), "Accumulation of major and trace elements in spider webs", Water Air Soil Pollut., 226(4): 105, doi: 10.1007/s11270-015-2369-7.
- [121] J. Rybak, I. Sówka, A. Zwodziak, M. Fortuna, K. Trzepla-Nabagło, (2015), "Evaluation of the usefulness of spider webs as an air quality monitoring tool for heavy metals". Ecological Chemistry and Engineering S, 22, 389–400, DOI: <https://doi.org/10.1515/eces-2015-0021>.
- [122] S. Xiao-Li, P. Yu, G.C. Hose, C. Jian, L. Feng-Xiang, (2006), "Spider webs as indicators of heavy metal pollution in air. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, vol. 76, 271–277.
- [123] G.C. Hose, J.M. James, M.R. Gray, (2002), "Spider webs as environmental indicators", Environ. Pollut. 120, 725–733, DOI: 10.1016/s0269-7491(02)00171-9.
- [124] H.I. Abdel-Shafy, M.S.M. Mansour, (2018), "Solid waste issue: Sources, composition, disposal, recycling, and valorization", Egyptian Journal of Petroleum, vol. 27, issue 4, p. 1275-1290, <https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2018.07.003>.
- [125] J.S. Białowicz, W. Rogula-Kozłowska, A. Krasuski, (2021), "Contribution of landfill fires to air pollution—An assessment methodology, Waste Management 125, 182-191, DOI: 10.1016/j.wasman.2021.02.046.
- [126] W. Rogula-Kozłowska, J.S. Białowicz, (2022), "Air Quality influence of selected pollutants emitted from a fire of 300 MG of municipal waste on ambient air quality: an example of modelling with hysplit", Zeszyty Naukowe, 83 , 33-43, DOI: 10.5604/01.3001.0016.0222.
- [127] World Health Organization, Regional Office for Europe, Copenhagen Air, Quality Guidelines for Europe Second Edition; WHO Regional Publications, European Series, No. 91, 2000; ISBN 92 890 1358 3.
- [128] W. Rogula-Kozłowska, K. Barbara, K. Krzysztof, S. Szopa, (2013), „Hazardous compounds in urban PM in the central part of Upper Silesia (Poland) in winter”, Archives of Environmental Protection 39, 1, 53-65, DOI: 10.2478/aep-2013-0002.
- [129] W. Rogula-Kozłowska, K. Klejnowski, P. Rogula-Kopiec, B. Mathews, (2012), „A study on the seasonal mass closure of ambient fine and coarse dusts in Zabrze, Poland”, Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology 88(5):722-729, DOI:10.1007/s00128-012-0533-y.

- [130] J.S. Pastuszka, W. Rogula-Kozłowska, E. Zajusz-Zubek, (2010), "Characterization of PM10 and PM2.5 and associated heavy metals at the crossroads and urban background site in Zabrze, Upper Silesia, Poland, during the smog episodes", *Environmental Monitoring and Assessment* 168 (1), 613-627, doi: 10.1007/s10661-009-1138-8.
- [131] G.C. Lough, J.J. Schauer, J.-S. Park, M.M. Shafer, J.T. DeMinter, J.P. Weinstein, (2005), "Emissions of Metals Associated with Motor Vehicle Roadways", *Environ. Sci. Technol.* 39, 826–836, doi:10.1021/es048715f.
- [132] M. Barbieri, (2016) "The Importance of Enrichment Factor (EF) and Geoaccumulation Index (Igeo) to Evaluate the Soil Contamination", *Journal of Geology & Geophysics* 5 (1), <https://doi.org/10.4172/2381-8719.1000237>.
- [133] H.K. Wedepohl, (1995), "The Composition of the Continental Crust." *Geochimica et Cosmochimica Acta.* [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(95\)00038-2](https://doi.org/10.1016/0016-7037(95)00038-2).
- [134] J. Rybak, M. Wróbel, J.S. Białowicz, W. Rogula-Kozłowska, (2020), "Selected Metals in Urban Road Dust: Upper and Lower Silesia Case Study", *Atmosphere* 11 (3): 290, <https://doi.org/10.3390/atmos11030290>.
- [135] C. Reimann, P. de Caritat, (2000), "Intrinsic Flaws of Element Enrichment Factors (EFs) in Environmental Geochemistry", *Environmental Science & Technology* 34 (24): 5084–91, <https://doi.org/10.1021/es001339o>.
- [136] H. Yongming, D. Peixuan, C. Junji, E. Posmentier, (2006). "Multivariate Analysis of Heavy Metal Contamination in Urban Dusts of Xi'an, Central China", *Science of The Total Environment* 355 (1–3): 176–86. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2005.02.026>.
- [137] A. Bokwa, (2008), "Environmental Impacts of Long-Term Air Pollution Changes in Kraków, Poland", *Polish Journal of Environmental Studies* 17 (5), 673-686, [bwmeta1.element.agro-article-9d3e6da9-cf29-43a8-9864-8b0a5de4065c](https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2008.01.070).
- [138] M. Qu, Y. Wang, B. Huang, Y. Zhao, (2018), "Source Apportionment of Soil Heavy Metals Using Robust Absolute Principal Component Scores-Robust Geographically Weighted Regression (RAPCS-RGWR) Receptor Model", *Science of The Total Environment* 626: 203–10. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.01.070](https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.01.070).
- [139] T. Kormoker, R. Proshad, Md. Saiful Islam, Md. Shamsuzzoha, A. Akter, T. Roy Tusher, (2021), "Concentrations, Source Apportionment and Potential Health Risk of Toxic Metals in Foodstuffs of Bangladesh." *Toxin Reviews* 40 (4): 1447–60. <https://doi.org/10.1080/15569543.2020.1731551>.
- [140] I.E.A. Idriss, M. Abdel-Azim, K.I. Karar, S. Osman, A.M. Idris, (2021), "Isotopic and Chemical Facies for Assessing the Shallow Water Table Aquifer Quality in Goly Region, White Nile State, Sudan: Focusing on Nitrate Source Apportionment and Human Health Risk", *Toxin Reviews* 40 (4): 764–76. <https://doi.org/10.1080/15569543.2020.1775255>.
- [141] W. Rogula-Kozłowska, (2014), "Traffic-generated changes in the chemical characteristics of size-segregated urban aerosols", *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 93, 493–502, <https://doi.org/10.1007/s00128-014-1364-9>.
- [142] P. Kumar, L. Morawska, W. Birmili, P. Paasonen, M. Hu, M. Kulmala, R.M. Harrison, L. Norford, R. Britter, (2014), "Ultrafine particles in cities", *Environ Int.*, 66:1-10, DOI:10.1016/j.envint.2014.01.013.

- [143] C. Dameto De Espana, A. Wonaschütz, G. Steiner, A. Rosati, A. Demattio, H. Schueha, R. Hitzenberger, (2017), "Long-term quantitative field study of New Particle Formation (NPF) events as a source of Cloud Condensation Nuclei (CCN) in the urban background of Vienna", *Atmospheric Environment*, 164, 289-298, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2017.06.001>.
- [144] I. Salma, T. Borsos, T. Weidinger T., P. Alto, T. Hussein, M. Dal Maso, M. Kulmala, (2011), "Production, growth and properties of ultrafine atmospheric aerosol particles in an urban environment", *Atmos. Chem. Phys.*, 11, 1339–1353, <https://doi.org/10.5194/acp-11-1339-2011>.
- [145] K.W. Fent, D.E. Evans, K. Babik, C. Striley, S. Bertke, S. Kerber, D. Smith, G.P. Horn, (2018), "Airborne contaminants during controlled residential fires", *Journal of Occupational and Environmental Hygiene*, 15, 5, 399–412, doi: 10.1080/15459624.2018.1445260.
- [146] M. Engelsman, M.F. Snoek, A.P.W. Banks, P. Cantrel, X. Wang, L.-M. Tom, D. J. Koppel, (2019), "Exposure to metals and semivolatile organic compounds in Australian fire stations", *Environmental research*, 179, Pt A, 108745, doi: 10.1016/j.envres.2019.108745.
- [147] B.H. Alharbi, M.J. Pasha, M.A.S. Al-Shamsi, (2021), "Firefighter exposures to organic and inorganic gas emissions in emergency residential and industrial fires", *Science of the Total Environment*, 770, pp. 1–9, 2021, doi: 10.1016/j.scitotenv.2021.145332.
- [148] W. Rogula-Kozłowska, K. Bralewska, P. Rogula-Kopiec, R. Makowski, M. Majer-Łopatka, A. Łukawski, A. Brandyk, G. Majewski, (2020), "Respirable particles and polycyclic aromatic hydrocarbons at two Polish fire stations", *Building and Environment*, 184, 107255, doi: 10.1016/j.buildenv.2020.107255.
- [149] M. Oliveira, K. Slezakova, M.J. Alves, A. Fernandes, J.P. Teixeira, C. Delerue-Matos, M. do Carmo Pereira, S. Morais, (2017), "Polycyclic aromatic hydrocarbons at fire stations: firefighters' exposure monitoring and biomonitoring, and assessment of the contribution to total internal dose", *Journal of Hazardous Materials*, 323, 184–194, doi: 10.1016/j.jhazmat.2016.03.012.
- [150] R.C. Bott, K.M. Kirk, M.B. Logan, D.A. Reid, (2017), "Diesel particulate matter and polycyclic aromatic hydrocarbons in fire stations", *Environmental science. Processes & Impacts*, 19, 10, 1320–1326.