

STĘŻENIA 42 PIERWIASTKÓW ZWIĄZANYCH Z PM_{2,5} W POWIETRZU ATMOSFERYCZNYM W ZABRZU

Wioletta ROGULA-KOZŁOWSKA, Krzysztof KLEJNOWSKI, Sebastian SZOPA
Instytut Podstaw Inżynierii Środowiska PAN, ul. M. Skłodowskiej-Curie 34, 41-800 Zabrze
wioletta@ipis.zabrze.pl

STRESZCZENIE

Spektrometr fluorescencji rentgenowskiej wykorzystano do badania zawartości wybranych pierwiastków, bezpośrednio w pyłe atmosferycznym osadzonym na filtrach. Przeprowadzono i sprawdzono poprawność działania kalibracji, opartej na pomiarze cienkowarstwowych wzorców. Zastosowano technikę EDXRF do oznaczania wybranych 42 pierwiastków w PM_{2,5} (pył zawieszony o średnicy aerodynamicznej zastępczej cząstek < 2,5 μm). Oprócz stwierdzenia obecności poszczególnych pierwiastków w PM_{2,5} rozpoznano wstępnie stężenia w jakich one występują. Do badań wykorzystano materiały archiwalne – próbki pyłu pobrane w 2003 roku.

1. Wstęp

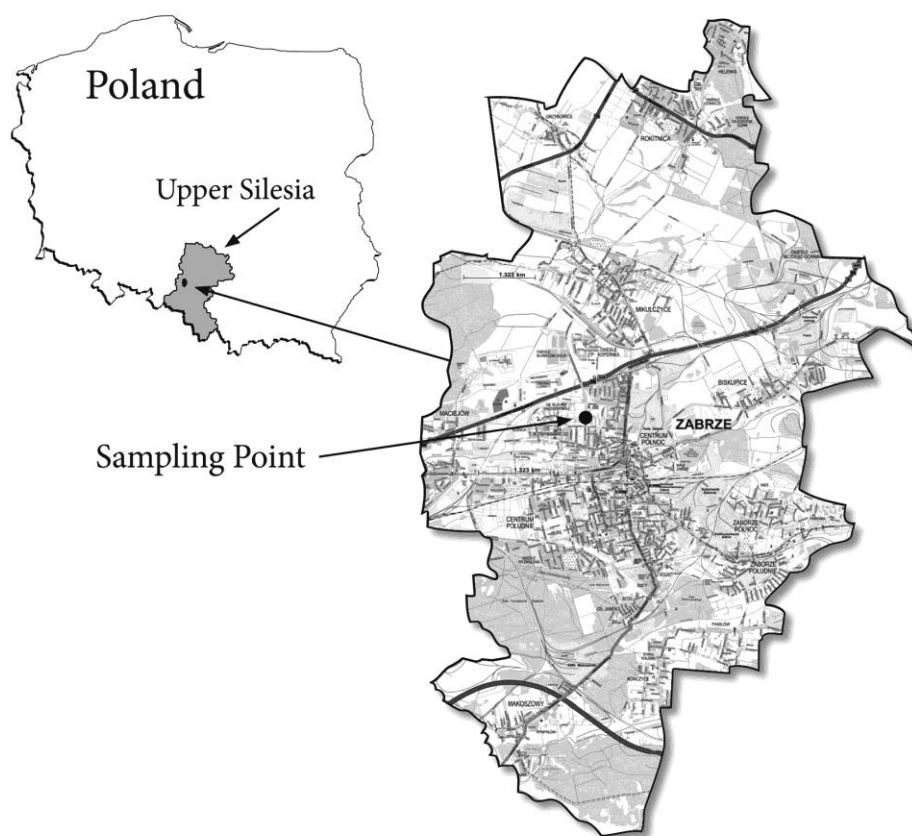
Celem niniejszej pracy było zbadanie udziału wybranych 42 pierwiastków w PM_{2,5} za pomocą techniki spektrometrii fluorescencji rentgenowskiej, stwierdzenie ich obecności w PM_{2,5} i rozpoznanie stężeń, w jakich one występują w powietrzu atmosferycznym. Jest to pierwsze w Polsce zastosowanie tej techniki do oznaczania pierwiastków w pyłe osadzonym na filtrach, oparte m.in. na metodyce US EPA [1].

2. Metodyka badań

Pył pobrano na filtry teflonowe (średnica 46,2 mm, gęstość 0,2 μm) za pomocą pobornika pyłów Dichotomus Partisol[®] Plus model 2025 firmy Rupperecht & Patashnick. Opis procedury wyznaczania stężeń metodą grawimetryczną opisano w [2]. Do badań wybrano 12 prób z sezonu zimowego i 12 prób z sezonu letniego. Sezony rozdzielono przyjmując za początek sezonu letniego 15.03, a za początek sezonu zimowego (grzewczego) 15.09. Do badań wykorzystano próbki archiwalne, przechowywane w stałej temperaturze i wilgotności w szalkach Petriego. Pobór pyłu przeprowadzono w centralnej części Zabrze na terenie Instytutu Podstaw Inżynierii Środowiska PAN (rys.1). Szczegółowy opis punktu pomiarowego zamieszczono m.in. w [2].

Zawartość 42 pierwiastków w pyłe (tabela 1) zbadano techniką Energodispersyjnej Fluorescencji Rentgenowskiej (EDXRF) [3]. Do badań wykorzystano Epsilon 5 firmy PANalytical, wyposażony w chłodzoną wodą lampę rentgenowską z okienkiem bocznym (anoda gadolinowa, zakres pracy: 25-100 kV, okienko berylowe o grubości 150 μm), system dziewięciu anod wtórnych (Al, Ti, Fe, Ge, Zr, Mo, Ag, Ce₂O₃, Al₂O₃) oraz detektor Ge(Li) (rozdzielczość 140eV, zakres energii 0,7-100 keV, 30 mm² powierzchni roboczej, okienko berylowe o grubości 8 μm). Badania prowadzono w próżni, czas analizy wynosił 4800 s. Stężenia poszczególnych analitów zostały wyznaczone przez porównanie otrzymanych danych z krzywymi kalibracyjnymi. Krzywe te zostały wyznaczone, jak zaleca dokument referencyjny [1], przez pomiar cienkowarstwowych wzorców firmy Micromatter Inc. Szczegółowo metodykę stosowaną

w laboratorium i system kontroli jakości oznaczenia techniką EDXRF stężeń 42 pierwiastków związanych z PM_{2.5} opisano w [4].



Rys. 1 Lokalizacja miejsca poboru PM_{2.5}.

3. Wyniki i dyskusja

Znalezione w próbkach PM_{2.5}, 42 pierwiastki stanowią zaledwie kilka procent masy pyłu – 5,7% w zimie i 8,3% w lecie. Stwierdzono, że S, Na, Mg, Al, Si, Cl, K, Ca, występują w powietrzu w stosunkowo wysokich stężeniach (tabela 1). Większość pierwiastków występuje w dużo wyższych stężeniach w powietrzu w zimie niż w lecie, co związane jest m.in. z wyższym stężeniem PM_{2.5} na tym terenie w okresie zimowym [2]. Tylko: Si, Ca, Mn, As, Te, Cs, La i Au miały wyższe stężenia w lecie niż w zimie, natomiast Al, Ti, Fe, Se, Sr, Sn i Rh wystąpiły w porównywalnych stężeniach w okresie zimowym i letnim (tabela 1). Może to wskazywać na pochodzenie tych pierwiastków z naturalnych źródeł emisji (Si) lub na ich związek ze spalaniem paliw płynnych [5].

Udział poszczególnych pierwiastków w masie PM_{2.5} jest dla większości z nich wyższy w lecie. Wśród badanych pierwiastków, tylko Na, Cl, Sc, Br i Rh miały wyższe udziały w masie PM_{2.5} w okresie zimowym (tabela 1).

Przebiegi średnich miesięcznych stężeń dla wybranych 4 pierwiastków pokazano na rys. 2. Próbkki PM_{2.5} pochodziły ze stycznia, lutego, marca, maja, lipca, sierpnia i września, stąd na rys. 2 pojawiają się stałe wartości stężeń 4 pierwiastków w okresach marzec-maj i maj-lipiec.

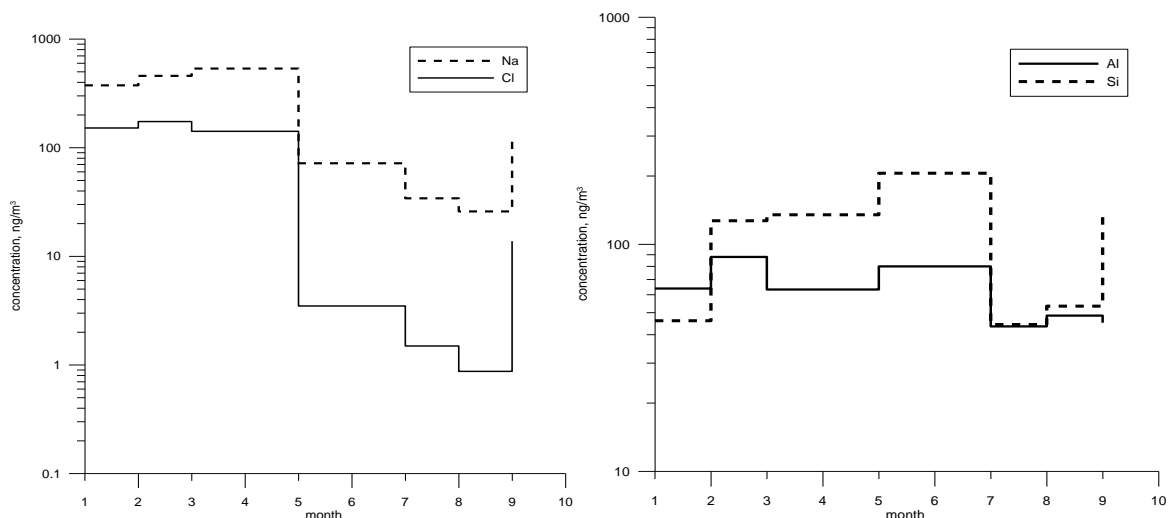
Tabela 1. Stężenia 42 pierwiastków w powietrzu i w pyle PM_{2,5} w 2003 r. w Zabrzu

Pierwiastek	Zima		Lato		Pierwiastek	Zima		Lato	
	ng/mg PM _{2,5}	ng/m ³	ng/mg PM _{2,5}	ng/m ³		ng/mg PM _{2,5}	ng/m ³	Ng/mg PM _{2,5}	ng/m ³
Na	4956.89	360.79	2345.66	58.92	Sc	2.96	0.04	0.00	0.00
Mg	126.99	11.65	325.18	8.75	Co	2.91	0.27	6.39	0.15
Al	1254.61	66.92	2755.60	57.17	Ga	9.74	0.64	19.22	0.21
Si	1191.23	86.57	5518.02	111.16	Ge	24.96	0.83	20.10	0.41
S	33364.46	2391.63	52715.41	1144.73	As	6.71	0.66	76.75	0.83
Cl	1766.90	133.21	142.11	3.11	Se	4.10	0.41	14.96	0.33
K	6501.27	447.20	6282.03	137.15	Rb	12.73	0.87	25.91	0.33
Ca	262.09	17.54	883.59	18.49	Sr	17.70	0.58	16.64	0.46
Ti	50.28	3.32	163.12	3.23	Rh	33.05	0.58	14.55	0.41
V	15.76	1.29	22.78	0.37	Ag	38.71	0.70	29.41	0.54
Cr	21.27	1.45	39.25	0.95	Cs	9.35	0.46	69.13	0.87
Mn	155.03	11.44	713.91	15.55	W	0.00	0.00	0.00	0.00
Fe	1810.46	135.00	5689.98	132.80	Au	0.96	0.04	15.90	0.25
Ni	27.11	1.58	43.64	0.81					
Cu	162.00	10.32	285.30	6.01					
Zn	3275.69	236.08	3134.71	72.31					
Br	254.03	20.61	52.44	1.02					
Y	81.73	2.78	167.81	2.82					
Mo	20.86	1.41	43.72	0.73					
Pd	48.16	1.78	53.24	0.79					
Cd	39.64	2.18	33.66	0.73					
Sn	67.40	3.36	133.42	2.99					
Sb	174.72	10.32	155.01	3.11					
Te	32.67	0.97	57.36	1.22					
I	90.01	6.05	106.47	2.40					
Ba	88.35	3.69	67.09	1.62					
La	41.73	2.32	139.26	4.69					
Pb	1020.98	74.46	1048.73	26.45					

Pokazane na rys. 2 pary pierwiastków mają podobne przebiegi średnich stężeń miesięcznych w roku. Sód i chlor w najwyższych stężeniach występują w chłodnej porze roku (styczeń, luty, marzec, wrzesień), a w najniższych w sierpniu. Większe różnice w poziomach stężeń średnich miesięcznych dotyczą chloru aniżeli sodu. Glin i krzem, jako główne składniki skorupy ziemskiej, w większych stężeniach występują w lecie, uwidaczniając tym samym związek ich stężeń z naturalnymi źródłami emisji (wietrzenie skał, erozja gleb) bądź emisją wtórną. Dotyczy to zwłaszcza krzemu, z wyraźnym maksymalnym stężeniem od maja do lipca.

4. Wnioski

Przeprowadzone badania stężeń 42 pierwiastków w pyle PM_{2,5} w Zabrzu pokazały, że większość z tych pierwiastków pochodzi, w obszarze zurbanizowanym, ze źródeł antropogenicz-



Rys. 2. Średnie miesięczne stężenia 4 pierwiastków związanych z PM_{2,5} w powietrzu w 2003 r.

nych, w tym zwłaszcza źródeł komunalnych i komunikacji oraz z działalności przemysłu.

Stwierdzono, że pierwiastki pospolite występują w wyższych stężeniach w sezonie zimowym, niż w letnim. Znalaziono także takie pierwiastki, które występują w sezonie letnim w większym stężeniu (np. Si), niż w sezonie zimowym, co wskazuje na ich pochodzenie ze źródeł naturalnych, i takie, które występują w zbliżonych stężeniach w lecie i w zimie, co wskazuje na ich pochodzenie od źródeł oddziałujących tak samo w obu sezonach (np. komunikacja, przemysł). Porównanie stężeń wybranych metali w powietrzu Zabrze ze stężeniami z innych rejonów zurbanizowanej Europy lub innych rejonów świata wskazuje, że na terenie Aglomeracji Górnośląskiej, z uwagi na specyfikę źródeł emisji, w tym źródeł związanych z działalnością przemysłową, powoduje że stężenia niektórych metali (zwłaszcza ołowiu, cynku i kadmu) są wyjątkowo wysokie. Wysokie stężenia wybranych pierwiastków w powiązaniu ze stwierdzonym, dominującym udziałem frakcji PM < 1 μm w badanych próbkach, powoduje wysokie zagrożenie zdrowia populacji zamieszkującej ten teren.

Literatura

1. Compendium of Methods for the Determination of Inorganic Compounds In Ambient Air. Compendium Method IO-3.3 Determination of metals in ambient particulate matter using X-Ray Fluorescence (XRF) Spectroscopy, U.S. Environmental Protection Agency, Cincinnati, June 1999.
2. Klejnowski K., Krasa A., Rogula W.: Seasonal variability of concentrations of total suspended particles (TSP) as well as PM₁₀, PM_{2.5} and PM₁ modes in Zabrze, Poland, Archives of Environmental Protection, IPIS PAN, 2007, 33, 3, 15-29.
3. Jenkins R.: X-Ray fluorescence spectrometry: Second Edition, John Wiley, Inc., NY 1999.
4. Sprawozdanie z realizacji pracy statutowej w latach 2005-2007. IPIS PAN, Zakład Ochrony Powietrza, Zespół Imisji Zanieczyszczeń, praca niepublikowana, styczeń 2008.
5. Ropa naftowa a środowisko przyrodnicze, pod redakcją Jana Surygały. Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2001. ISBN 83-7085-548-2.