

# ROZPOZNANIE STĘŻEŃ WĘGLA ORGANICZNEGO I ELEMENTARNEGO W WYBRANYCH OBSZARACH POLSKI TECHNIKĄ NDIR

Krzysztof KLEJNOWSKI, Patrycja ROGULA, Jadwiga BŁASZCZYK,  
Wioletta ROGULA-KOZŁOWSKA  
Instytut Podstaw Inżynierii Środowiska PAN w Zabrzu  
ul. M. Skłodowskiej-Curie 34; 41-819 Zabrze  
kklejnowski@ipis.zabrze.pl

## STRESZCZENIE

Celem pracy było rozpoznanie zawartości węgla organicznego i elementarnego w pyłe zawieszonym na terenie wybranych obszarów Polski z wykorzystaniem analizatora firmy Behr Labor-Technik, techniką niedispersyjnej spektrometrii w podczerwieni (*Non-Dispersive Infrared Spectrometry*, NDIR). Masę pyłu wyznaczono grawimetrycznie. Otrzymane wyniki porównano z wynikami z innych obszarów świata. Stwierdzono, że specyficzna struktura emisji pyłu w Polsce jest odpowiedzialna, między innymi, za bardzo wysoki udział węgla elementarnego w pyłe zawieszonym w różnych rejonach Polski.

### 1. Wstęp

Na całkowitą materię węglową w powietrzu (TC – *Total Carbon*) składają się tysiące związków. Obok związków organicznych (OC – *Organic Carbon*), węgiel w powietrzu występuje także jako węgiel elementarny (EC – *Elemental Carbon*) i węgiel nieorganiczny (CC – *Carbonated Carbon*). EC jest emitowany jako zanieczyszczenie pierwotne ze spalania, stąd związany jest zwłaszcza z pyłem drobnym. CC natomiast pochodzi ze źródeł geologicznych i występuje wyłącznie w cząstkach grubych. Zazwyczaj zawartość CC w PM<sub>10</sub> nie przekracza kilku procent TC i pomija się go w badaniach [1, 2].

Często w literaturze termin EC stosuje się zamiennie z terminem „*black carbon*” (BC). Warto jednak podkreślić, że istnieje różnica pomiędzy tymi definicjami. Węgiel elementarny EC w najczystszej formie występuje jako grafit lub diament, ale obie te struktury w pyłe o masach większych niż 0,1 μg pojawiają się niezwykle rzadko [3]. Dotychczas nadal nie wiadomo na ile tak szeroko badany aerozol węgla pierwiastkowego (EC) jest to węgiel elementarny (grafit, C(0)), a do jakiego stopnia tworzą go trwałe związki organiczne o dużej masie atomowej lub kombinacja obu komponentów. Niektóre źródła podają, że BC zawiera około 60% czystego węgla [4].

Do wyznaczania stężeń węgla organicznego OC i węgla elementarnego EC (lub BC) stosowanych jest wiele różnych technik pomiarowych, spośród których najważniejsze wymieniono w tabeli 1. Stosunkowo nową metodą jest spektrofotometryczna metoda oznaczania zawartości węgla całkowitego w zakresie bezrozproszeniowego strumienia podczerwieni (*Non-Dispersive Infrared Spectrometry*, NDIR).

Rola aerozolu węglowego w procesach globalnych, związanych z termodynamiką i optyką atmosfery, a także oddziaływanie na zdrowie populacji jest szczególnie istotna. Znajduje to odzwierciedlenie w prowadzonych badaniach w tym zakresie. Na uwagę zasługuje fakt bardzo dużej absorpcji światła widzialnego przez cząstki węgla pierwiastkowego. Nawet niskie stężenia węgla pierwiastkowego w powietrzu na terenach rolniczych i bardzo odległych od źródeł emisji tego pierwiastka mogą znacząco wpływać na

obniżenie widzialności [12] oraz powodować zakłócenia w równowadze radiacyjnej atmosfery [13].

Tabela 1. Najważniejsze metody analityczne stosowane w oznaczaniu frakcji węglowej w pyłe zawieszonym

Mierzone frakcje węglowe	Metody analityczne	Źródło
TC, OC, EC	Metoda ekstrakcji rozpuszczalnikowej ( <i>Solvent Extraction Method</i> )	[5]
TC	Metoda spalania termicznego (termo-spalania) ( <i>Thermal Combustion Method</i> )	[6]
TC, OC, EC, CC	Analiza termiczno-optyczna – oparta na pomiarze refleksyjności (TOR – <i>Thermal/Optical Reflectance</i> ) lub transmitancji (TOT – <i>Thermal/Optical Transmittance</i> )	[7]
	Termo-utlenianie tlenkiem manganu (IV) (TMO – <i>Thermal Manganese Oxidation</i> ); TMO	[8,9]
Lekki węgiel absorbujący światło)	Absorpcja optyczna ( <i>Optical Absorption</i> ), Densytometria transmisyjna ( <i>Transmission Densitometry</i> )	[10]
	<i>Integrating Plate</i> lub <i>Integration Sphere Method</i>	[11]

Występujące w atmosferze cząstki węgla pierwiastkowego mogą być także katalizatorami procesów utleniania niektórych zanieczyszczeń. Przykładowo, na powierzchni cząstek sadzy może zachodzić katalizowanie siarczanów poprzez utlenianie gazowego SO<sub>2</sub> [14]. Cząstki sadzy mogą być także nośnikami substancji toksycznych, bądź kancerogennych. W trakcie spalania paliw kopalnych będących znaczącym źródłem emisji węgla elementarnego mogą tworzyć się np. tlenki azotu czy też wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne, które następnie, na skutek ochłodzenia spalin kondensują na cząstkach sadzy. Ostatnio ten mechanizm staje się przedmiotem wielu badań, gdyż jak się wydaje występuje on powszechnie podczas emisji zanieczyszczeń z pojazdów samochodowych [15, 16]. Cząstki węgla pierwiastkowego, z uwagi na małe rozmiary, mogą wnikać głęboko do płuc, przenosząc tam zaadsorbowane substancje kancerogenne (np. WWA) i w ten sposób inicjować nowotwory płuc [17]. W szczególności takie kancerogenne działanie stwierdzono w przypadku cząstek sadzy, emitowanych z silników wysokoprężnych [17].

Celem pracy było zbadanie zawartości węgla organicznego i elementarnego w próbkach pyłu, PM<sub>2,5</sub> i PM<sub>10</sub>, pobieranych w różnych okresach na terenie silnie uprzemysłowionego miasta – Dąbrowy Górniczej, w Zabrze – mieście o typowej strukturze emisji dla miast Górnego Śląska, w typowym punkcie tła miejskiego we Wrocławiu i Diablej Górze – w punkcie gdzie prowadzony jest monitoring zanieczyszczenia środowiska na poziomie tła. Badania przeprowadzono z wykorzystaniem analizatora węgla firmy Behr Labor-Technik wykorzystującego technikę niedyspersyjnej spektrometrii w podczerwieni.

## 2. Metodyka

### 2.1. Obszar badań

Otoczenie punktu pomiarowego w Zabrze stanowią głównie bloki i domy mieszkalne, a także ogródki działkowe. Okoliczne mieszkania ogrzewane są z centralnej sieci ciepłowniczej

lub za pomocą kotłów grzewczych opalanych węglem. Odległość najbliższej intensywnie uczęszczanej drogi od punktu pomiarowego to około 300 m.

W obszarze, w którym zlokalizowany jest punkt pomiarowy we Wrocławiu głównymi źródłami emisji również są lokalne kotłownie oraz transport drogowy. Lokalizacja ta spełnia wymagania stawiane stacjom tła miejskiego, tj. reprezentuje atmosferę miejską, nie znajduje się w bezpośredniej bliskości ruchliwej drogi ani źródeł punktowych, lecz jest zlokalizowana w obszarze dzielnicy mieszkalnej otoczonej pasami zieleni.

Dąbrowa Górnicza jest najsilniej uprzemysłowionym miastem w Aglomeracji Górnośląskiej, a więc na punkt pomiarowy zlokalizowany w tym mieście, oprócz typowej emisji pyłu w punkcie tła miejskiego – komunalnej i drogowej, oddziaływała również emisja z zakładów przemysłowych (branże: hutnicza, wydobywcza, przetwórstwo węgla kamiennego, budowlana, meblowa, chemiczna, szklarska, motoryzacyjna, odzieżowa i przetwórstwo spożywcze).

W Diabłej Górze punkt pomiarowy zlokalizowany był na terenie Stacji Kompleksowego Monitoringu Środowiska PUSZCZA BORECKA, prowadzonej przez Instytut Ochrony Środowiska w Warszawie. Budynki stacji ogrzewane są przy pomocy grzejników elektrycznych. Na Stacji nie ma zatem żadnych źródeł emisji zanieczyszczeń powietrza. Najbliższym obiektem w rejonie Stacji jest leśniczówka Diabla Góra, położona około 350 m od punktu pomiarowego. W pobliżu nie ma żadnej drogi o istotnym znaczeniu ani zakładów przemysłowych

Rodzaj badanego pyłu (frakcję) i ilość próbek badanych w każdym z wytypowanych obszarów wskazano w tabeli 2.

## 2.2. Aparatura pomiarowa

Próbki pyłu pobierano na filtry kwarcowe (QMA Whatman), w każdym punkcie pomiarowym całodobowo:

- PM<sub>10</sub> – w Zabrze za pomocą sekwencyjnego pobornika typu EK firmy NILU, przy stałym przepływie 2,3 m<sup>3</sup>·h<sup>-1</sup>;
- PM<sub>10</sub> i PM<sub>2,5</sub> – w Dąbrowie Górniczej za pomocą odpowiednio pobornika Charlie HV firmy TCR TECORA i pobornika PNS3D-15 produkcji ATMOSERVICE; dla obu przepływ powietrza był stały i wynosił 2,3 m<sup>3</sup>·h<sup>-1</sup>;
- PM<sub>10</sub> – we Wrocławiu za pomocą pobornika Charlie HV firmy TCR TECORA, przy stałym przepływie 2,3 m<sup>3</sup>·h<sup>-1</sup>;
- PM<sub>10</sub> – w Diabłej Górze za pomocą wysokoobjętościowego pobornika Digitel firmy DIGITEL, przy stałym przepływie 30 m<sup>3</sup>·h<sup>-1</sup>.

Szczegółowy opis aparatury znajduje się, m.in. w pracach [18,19]. Daty pobierania próbek pyłu, a także stężenia PM<sub>10</sub> i PM<sub>2,5</sub> oraz warunki meteorologiczne w trakcie pomiarów przedstawiono w tabeli 2.

Przed poborem pyłu każdy filtr podlegał takiej samej procedurze przygotowawczej [19]. Masy pyłu wyznaczono grawimetrycznie (mikrowaga Mettler Toledo o dokładności 2 µg, ważenie i kondycjonowanie wykonano w laboratorium wagowym, przy stałej wilgotności 45 ± 5% i temperaturze powietrza 20 ± 2°C). Filtry przed analizą chemiczną przechowywano w szczelnych pojemnikach w chłodziarce.

Zawartość OC i EC w wybranych próbkach (filtr kwarcowy z pyłem) badano analizatorem węgla C50 IRF, niemieckiej firmy Behr. Analizator zbudowany jest z pieca na podczerwień IR (rura kwarcowa), pieca spalania końcowego, detektora CO<sub>2</sub> i układu sterującego procesem. Analizator zasilany jest azotem (firmy Messner, zawartość N<sub>2</sub> 99,999%). Ogrzanie próbki powoduje wydzielenie się z niej substancji organicznej, która w

analizatorze IRF jest utleniania tlenkiem miedzi (II) do dwutlenku węgla. Poprzez podgrzanie w atmosferze gazu obojętnego wydzielane są składniki organiczne (OC), natomiast bezpośrednie spalanie próbki w atmosferze tlenu pozawala na oznaczenie węgla elementarnego (EC).

Zawartość CO<sub>2</sub> w strumieniu gazu oznaczana jest za pomocą NDIR, przy długości fali 4,26 μm. Ilość CO<sub>2</sub> została wyznaczona poprzez odniesienie otrzymanego wyniku do krzywej kalibracyjnej (krzywa dziesięciopunktowa obejmująca cały zakres oznaczalności aparatu; kalibrację przeprowadzono z użyciem mieszaniny gazów z certyfikowaną zawartością CO<sub>2</sub>).

### 3. Wyniki

Stężenia węgla organicznego (OC) i elementarnego (EC) oraz stężenia pyłu, z którym OC i EC są związane, a także podstawowe parametry meteorologiczne zarejestrowane w dniach pobierania próbek przedstawiono w tabeli 2. W tabeli 3 pokazano ponadto stosunek stężenia węgla organicznego do stężenia węgla elementarnego (OC/EC) w próbkach pyłu PM<sub>10</sub> i PM<sub>2,5</sub> w czterech wybranych lokalizacjach Polski, na tle innych obszarów Europy i świata.

Analizując stężenia OC i EC związanych z PM<sub>10</sub> w sierpniu 2008 r. w Zabrze zauważyć można, że stężenie węgla organicznego było w każdym przypadku niższe niż stężenie węgla elementarnego; wartości średnie wynosiły odpowiednio: 0,91 i 1,72 μg·m<sup>-3</sup>. W Dąbrowie Górniczej wzajemne relacje stężeń OC i EC były różne w różnych dniach pomiarowych, jednak średnio stężenie OC (5,33 μg·m<sup>-3</sup>) było nieco wyższe od stężenia EC (4,81 μg·m<sup>-3</sup>). Średniokresowe stężenia OC i EC były wyraźnie wyższe na stanowisku w Dąbrowie Górniczej niż w Zabrze. Również rozpiętość stężeń OC i EC była znacznie większa w Dąbrowie Górniczej. Przykładowo wartość minimalna stężenia EC w Dąbrowie Górniczej wynosiła 2,47 μg·m<sup>-3</sup>, natomiast maksymalna aż 7,74 μg·m<sup>-3</sup>. Stężenia węgla elementarnego związanego z PM<sub>10</sub> w Zabrze wahały się natomiast w granicach od 0,68 μg·m<sup>-3</sup> do 2,8 μg·m<sup>-3</sup>. Z całą pewnością sytuacja taka spowodowana jest tym, że badania w obu miastach prowadzono w różnych okresach – w Zabrze w lecie, a w Dąbrowie Górniczej – w zimie. Powszechnie wiadomo, że związki węgla w powietrzu, zwłaszcza węgla elementarnego, pochodzą głównie ze spalania paliw kopalnych, a w sezonie zimowym intensywność spalania, zwłaszcza węgla kamiennego w różnego rodzaju paleniskach, wzrasta wielokrotnie w stosunku do sezonu letniego. Potwierdzają to również bardzo wysokie stężenia PM<sub>10</sub> w Dąbrowie Górniczej w okresie badań (tabela 2). W Zabrze stężenia OC i EC pomimo, że między sobą wykazują słabą liniową zależność (przy p < 0,05; r = 0,6) to nie są liniowo zależne od stężenia PM<sub>10</sub>. Ponadto udział EC i OC w PM<sub>10</sub> w Zabrze w lecie był niewielki (tabela 2). Może to świadczyć o tym, że ich stężenia w powietrzu nie są kształtowane przez te same źródła co stężenia PM<sub>10</sub>. W lecie, w Zabrze znaczną część masy PM<sub>10</sub> będą stanowiły glinokrzemiany i inne składniki mineralne. W Dąbrowie Górniczej natomiast stężenia OC i EC nie były ze sobą skorelowane liniowo, ale stężenia OC i EC były wyraźnie liniowo zależne od stężenia PM<sub>10</sub> (zwłaszcza EC i PM<sub>10</sub>; przy p < 0,05, r = 0,99). Wobec tego jest bardzo prawdopodobne, że w Dąbrowie Górniczej, OC i EC związane z PM<sub>10</sub> pochodzą z tych samych źródeł co pył, a więc głównie ze spalania paliw kopalnych.

Dodatkowo na stanowisku w Dąbrowie Górniczej, oprócz pomiaru frakcji PM<sub>10</sub>, mierzono frakcję pyłu drobnego – PM<sub>2,5</sub>. Zaobserwowano, że średnia zawartość węgla organicznego w pyle PM<sub>10</sub> (5,33 μg·m<sup>-3</sup>) stanowi ponad 100% większą wartość w porównaniu z zawartością węgla organicznego w pyle PM<sub>2,5</sub> (2,44 μg·m<sup>-3</sup>), natomiast średnia zawartość węgla elementarnego w obu frakcjach pyłu jest zbliżona (4,81 μg·m<sup>-3</sup> dla pyłu PM<sub>10</sub> i 4,12 μg·m<sup>-3</sup> dla pyłu PM<sub>2,5</sub>). W tym przypadku również powodem różnic w

stężeniach OC może być okres pomiarowy (PM<sub>2,5</sub> pobierano na wiosnę, w okresie o nieco innych warunkach meteorologicznych – tabela 2).

Tabela 2. Wyniki oznaczenia zawartości węgla organicznego OC i elementarnego EC oraz stosunku OC/EC w próbkach pyłu PM<sub>10</sub> i PM<sub>2,5</sub> w różnych lokalizacjach

Numer próbki	Data pomiaru	OC	EC	Stężenie pyłu	Temperatura	Ciśnienie	Opad
		µg·m <sup>-3</sup>	µg·m <sup>-3</sup>	µg·m <sup>-3</sup>	°C	hPa	mm
Zabrze– PM <sub>10</sub>							
1	2007-08-13	0,87	1,33	28,30	16,8	979,0	0,2
2	2007-08-14	1,34	2,08	45,50	18,6	983,0	1,6
3	2007-08-15	0,75	1,14	33,90	17,4	974,0	39,3
4	2007-08-16	0,94	2,75	4,60	10,2	974,0	15,8
5	2007-08-17	0,94	1,25	9,80	12,5	978,0	0,2
6	2007-08-18	0,40	0,67	24,30	15,7	982,0	0,0
7	2007-08-19	0,53	1,56	30,50	18,2	981,0	0,0
8	2007-08-20	1,78	2,36	20,80	17,2	980,0	0,0
9	2007-08-21	0,59	0,84	33,10	16,4	985,0	0,0
10	2007-08-22	0,87	2,80	35,90	-	-	-
11	2007-08-23	0,97	2,11	41,70	16,7	976,0	0,0
Średnio:		<b>0,91</b>	<b>1,72</b>	<b>28,04</b>	<b>16,0</b>	<b>979,2</b>	<b>5,7</b>
Dąbrowa Górnicza – PM <sub>10</sub>							
1	2007-11-16	2,61	2,96	36,39	-5,6	985,0	4,8
2	2007-11-21	13,51	7,74	198,92	-2,5	979,0	0,0
3	2007-11-26	0,77	2,47	15,09	-2,6	972,0	4,4
4	2007-12-07	4,28	4,54	55,33	0,1	978,0	0,0
5	2007-12-11	5,50	6,32	58,82	2,3	976,0	0,0
Średnio:		<b>5,33</b>	<b>4,81</b>	<b>72,91</b>	<b>-1,7</b>	<b>978,0</b>	<b>1,8</b>
Dąbrowa Górnicza – PM <sub>2,5</sub>							
1	2008-03-17	1,46	3,31	122,60	2,6	963,0	0,6
2	2008-03-22	1,93	4,57	33,25	2,2	951,0	0,0
3	2008-04-01	1,36	1,27	90,18	5,7	982,0	0,0
4	2008-04-06	2,16	2,12	44,24	6,1	964,0	0,2
5	2008-04-11	5,29	9,33	68,12	-	-	-
Średnio:		<b>2,44</b>	<b>4,12</b>	<b>71,68</b>	<b>4,2</b>	<b>965,0</b>	<b>0,2</b>
Wrocław– PM <sub>10</sub>							
1	2007-12-11	2,28	7,63	76,07	1,8	996,0	8,8
2	2007-12-21	3,38	9,76	57,15	-6,3	1014,0	0,0
3	2007-12-26	3,76	8,31	56,30	-4,5	1009,0	0,0
4	2007-12-31	3,04	8,99	47,42	-1,0	1005,0	2,6
5	2008-01-05	3,43	7,79	39,09	-3,6	999,0	0,0
6	2008-01-10	3,08	8,34	38,73	1,6	1001,0	0,4
Średnio:		<b>3,16</b>	<b>8,47</b>	<b>52,46</b>	<b>-2,0</b>	<b>1004,0</b>	<b>2,0</b>
Diabla Góra - PM <sub>10</sub>							
1	2007-10-18	2,76	2,21	6,20	6,7	994,4	1,6
2	2007-10-23	1,28	2,74	10,20	5,8	1009,5	-
3	2007-10-28	2,53	4,51	38,30	9,5	1007,1	-
4	2007-11-02	1,14	1,04	2,80	2,8	1004,6	-
5	2007-11-07	1,26	2,60	6,60	2,3	981,9	5,0
Średnio:		<b>1,79</b>	<b>2,62</b>	<b>12,82</b>	<b>5,4</b>	<b>999,5</b>	<b>3,3</b>

Wysokie stężenia OC związanego z  $PM_{10}$ , w stosunku do stężeń OC związanego z  $PM_{2,5}$  może również wynikać z różnego pochodzenia obu frakcji pyłu. Cząstki grubego pyłu, zwłaszcza w zimie, mogą być nośnikami wielu związków, również organicznych. Gruby pył z zaadsorbowanymi na swojej powierzchni związkami organicznymi może pochodzić np. ze źródeł komunikacyjnych [20, 21]. Gazowe związki (także organiczne) po zetknięciu się gorących spalin silnikowych z chłodniejszym powietrzem kondensują na powierzchni cząstek, często grubych cząstek obecnych w powietrzu na tej wysokości wskutek erozji okładzin, klocków hamulcowych, czy opon [22]. Warto zauważyć, że niemal identyczne stężenia EC związanego z  $PM_{10}$  i  $PM_{2,5}$  pozostają w zgodzie z powszechnie znanym powiązaniem EC z pierwotnymi źródłami emisji pyłu – procesami spalania paliw. Powinna to potwierdzić wyraźna liniowa zależność stężeń EC i  $PM_{2,5}$ . Brak wzajemnych korelacji pomiędzy  $PM_{2,5}$  i EC ( $p < 0,05$ ;  $r = 0,16$ ), w tym przypadku nie wyklucza jednak sensowności powyższych rozważań, a może wynikać z niewystarczającej ilości danych, która nie pozwala na przeprowadzenie wiarygodnej analizy statystycznej.

Stężenia węgla organicznego związanego z  $PM_{10}$  we Wrocławiu nie wykazywały znacznej zmienności dobowej, a obliczona wartość średnia wynosiła  $3,16 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ . Stężenia dobowe EC we Wrocławiu również były zbliżone i oscylowały w granicach 7,6 do  $9,8 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  z wartością średnią ponad dwukrotnie wyższą od średniego stężenia OC (tabela 2). Pomimo że stężenia  $PM_{10}$  w Dąbrowie Górniczej były o  $20 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  wyższe, niż mierzone również w zimowym okresie stężenia tej frakcji we Wrocławiu, to stężenia EC we Wrocławiu były znacznie wyższe. Niemal 16% średniego stężenia  $PM_{10}$  we Wrocławiu stanowi stężenie EC, a w Dąbrowie Górniczej udział ten wynosi ok. 6% (tyle samo co w lecie w Zabrze – tabela 2).

W przypadku Diablej Góry, średnie stężenia OC i EC w zimie była dużo niższe niż we Wrocławiu i Dąbrowie Górniczej. Jest to oczywiste biorąc pod uwagę fakt, że w okolicach punktu pomiarowego praktycznie nie występują źródła emisji pierwotnej pyłu. Wiedząc, że współczynnik korelacji między EC i  $PM_{10}$  w tym punkcie przekracza 0,9, a udział stężenia EC w stężeniu  $PM_{10}$  przekracza 20% można uznać, że 1/5 pyłu w tym punkcie pochodzi ze spalania paliw w odległych rejonach i/lub w pobliskiej leśniczówce (350 m). Pomimo, że punkt pomiarowy w Diablej Górze jest położony w obszarze o niskiej antropopresji, nie oddziałuje na niego bezpośrednio emisja komunikacyjna, przemysłowa, a i odległość od źródeł komunalnej emisji jest duża, stężenia zarówno OC i EC są tutaj w zimie około 2 razy wyższe niż w lecie w Zabrze. Sugeruje to, iż najważniejszym i jedynym godnym uwagi, w realizacji działań zmierzających do ograniczania emisji pyłu, w tym aerozolu węglowego, źródłem emisji pyłu jest energetyka zawodowa i komunalna oparta na spalaniu węgla. W żadnym bowiem punkcie pomiarowym na Śląsku, nawet w silnie uprzemysłowionej Dąbrowie Górniczej, ani też w punkcie tła regionalnego jak Diabla Góra, nie ma przesłanek do szukania bardziej znaczącego aniżeli emisja pierwotna ze spalania, źródła pyłu i EC. Dodatkowym argumentem potwierdzającym ten wniosek jest liniowa zależność między stężeniami EC i temperaturą powietrza (im niższa temperatura tym wyższe stężenia EC), która policzona wspólnie dla wszystkich miejsc (ze względu na ograniczoną liczbę danych), charakteryzuje się współczynnikiem korelacji liniowej na poziomie -0,7.

Warto zauważyć, że praktycznie we wszystkich rejonach świata, za wyjątkiem Polski, dominującą postacią węgla związanego z PM, zarówno  $PM_{10}$  jak i  $PM_{2,5}$ , jest węgiel organiczny, o czym świadczy wyższa od 1 wartość stosunku OC/EC (tabela 3). Jak przedstawiono na końcu tabeli 3, dla wszystkich Polskich miast objętych badaniem, wartość stosunku OC/EC nigdy nie przekraczała jedności, a jedynie dla Dąbrowy Górniczej wartość ta była relatywnie wysoka – 0,95. Tak znaczące różnice w badaniach wzajemnych relacji EC i OC między wynikami z innych rejonów a Polską mogą wzbudzić pewne wątpliwości

odnośnie metodyki badawczej, zwłaszcza techniki analitycznej, która jest niezwykle rzadko stosowana w tego typu badaniach (Tabela 3).

Tabela 3 Porównanie średnich stosunków OC i EC związanych z pyłem w różnych miejscach na świecie.

Miejsce badań	Typ miejsca	Okres badań	Frakcja pyłu	OC/EC	Metoda analizy	Źródło		
Santiago, Chile	Miejski, centrum	1991	PM <sub>10</sub>		Termiczno-optyczna	[23]		
K-puszcza, Węgry	Wiejski, tło	29.VII.- 19.VIII.1996	PM <sub>2,5</sub>	14,2	Automatyczny miernik węgla ACPM	[24]		
Paryż, Francja	Miejski, przy drodze	lato-jesień 1997	PM <sub>10</sub>	2,5	Termiczna/kulorymetria	[25]		
Basel, Szwajcaria	Miejski, tło	1.IV.1998 -31.III.1999	PM <sub>10</sub>	1,20	Termograficzna/IR	[26]		
	Miejski, przy drodze		PM <sub>10</sub>	1,02				
	Wiejski, tło		PM <sub>10</sub>	0,93 1,12				
Helsinki, Finlandia	Miejski, przy drodze	VII.2000 VII.2001	PM <sub>10</sub> PM <sub>2,5</sub>	3,2 2,5	Termiczno-optyczna, analizator węgla Sunset Laboratory	[27]		
Londyn, Birmingham, Wielka Brytania	Miejski, tło	IV.2000 -I.2002	PM <sub>10</sub> PM <sub>2,5</sub> PM <sub>2,5-10</sub>	1,4 1,2 2,7	Termiczna/detekcja IR analizator węgla Leco Instruments	[28]		
	Miejski, przy drodze		PM <sub>10</sub> PM <sub>2,5</sub> PM <sub>2,5-10</sub>	0,7 0,6 1,7				
Braganza, Portugalia	Wiejski, tło	VII.2002 -VII.2003	PM <sub>10</sub>	5,19*	Termiczno-optyczna, analizator węgla Sunset Laboratory	[29]		
Ispra, Włochy				4,26*				
Illmitz, Austria				5,51*				
Stara Lesna, Słowacja				5,40*				
Kosetice, Czechy				4,32*				
Langenbrügge, Niemcy				6,83*				
Kollumerwaard, Holandia				4,11*				
Mace Head, Irlandia				6,00*				
Penicuik, Wielka Brytania				3,00*				
Birkenes, Norwegia				9,24*				
Aspvreten, Szwecja				7,31*				
Virolahti, Finlandia				5,78*				
San Pietro Capofiume, Włochy				Miejski, tło			PM <sub>10</sub>	4,10*
Ghent, Belgia								2,30*
Amsterdam, Holandia	Miejski, przy drodze	lato 2005	PM <sub>2,5</sub>	2,8	Termiczno-optyczna, analizator węgla Sunset Laboratory	[30]		
		zima 2006		4,7				
Ghent, Belgia	Miejski, tło	lato 2004	PM <sub>2,5</sub>	3,5				
		zima 2005		4,4				
Barcelona, Hiszpania	Miejski, tło	lato 2004	PM <sub>2,5</sub>	2,6				
		zima 2004		3,1				
Lycksele, Szwecja	Miejski, willowy	Zima 2005/2006	PM <sub>10</sub>	3,1	Termiczno-optyczna, analizator węgla Sunset Laboratory	[31]		
Seul, Korea	Miejski, tło	13-22.VI.1994	PM <sub>10</sub> PM <sub>2,5</sub>	1,32* 1,32*	Termiczna z katalizą MnO <sub>2</sub> /FID	[32]		

Miejsce badań	Typ miejsca	Okres badań	Frakcja pyłu	OC/EC	Metoda analizy	Źródło
Kosan, wyspa Cheju, Korea	tło	20.VII.-10.VIII.1994	PM <sub>2,5</sub>	13,85*		
Xi'an, Chiny	Miejski	jesień 2003	PM <sub>2,5</sub>	3,3	Termiczno-optyczna, analizator węgla DRI 2001	[33]
		zima 2003	PM <sub>2,5</sub>	5,1		
Shenzen, Chiny	Miejski	lato 2004	PM <sub>2,5</sub>	3,4	Termiczno-optyczna, analizator węgla Sunset Laboratory	[34]
		zima 2004	PM <sub>2,5</sub>	1,6		
Taiyuan, Chiny	Miejski	Zima 2005/2006	PM <sub>2,5</sub>	7,0	Termiczno-optyczna, analizator węgla Sunset Laboratory	[35]
Kair, Egipt	Miejski, przemysłowy	21.II.-3.III.1999 29.X.-27.XI.1999	PM <sub>10</sub>	2,99*	Termiczno-optyczna	[36]
			PM <sub>2,5</sub>	1,24*		
	PM <sub>10</sub>		4,22*			
	PM <sub>2,5</sub>		2,64*			
	Miejski, przy drodze		PM <sub>10</sub>	2,39*		
			PM <sub>2,5</sub>	1,78*		
Miejski, tło	PM <sub>10</sub>	2,17*				
	PM <sub>2,5</sub>	1,24*				
Wiejski, tło	PM <sub>10</sub>	0,96*				
	PM <sub>2,5</sub>	1,41*				
Dąbrowa Górnicza, Polska	Miejski	17.III-11.IV.2008	PM <sub>2,5</sub>	<b>0,70</b>	Non-Dispersive Infrared Spectrometry	z tej pracy
		16.XI-11.XII.2007	PM <sub>10</sub>	<b>0,95</b>		
Wrocław, Polska	Miejski	11.XII.2007-10.I.2008	PM <sub>10</sub>	<b>0,37</b>	Non-Dispersive Infrared Spectrometry	z tej pracy
Zabrze, Polska	Miejski, tło	13.VIII-23.VIII.2008	PM <sub>10</sub>	<b>0,56</b>	Non-Dispersive Infrared Spectrometry	z tej pracy
Diabla Góra, Polska	Tło regionalne	18.X-07.XII.2007	PM <sub>10</sub>	<b>0,77</b>	Non-Dispersive Infrared Spectrometry	z tej pracy

\* Wartość obliczona jako stosunek średnich stężeń OC i EC podanych dla określonego okresu badań

Warto w tym miejscu przytoczyć wyniki badań uzyskane w trakcie prawie całorocznej serii pomiarów składu chemicznego pyłu w tych samych lokalizacjach (oprócz Zabrza), co przedstawione w niniejszej pracy, w okresie od 15 lipca 2007 do 15 kwietnia 2008 [19]. W przywołanej pracy analiza zawartości całkowitego węgla organicznego (TOC) i węgla elementarnego (sadzy) polegała na spaleniu odpowiednio przygotowanej próbki pyłu w elektrycznym piecu rurowym, kwarcowym, w temperaturze 1000°C, w strumieniu tlenu i na pomiarze stężenia powstałego CO<sub>2</sub> za pomocą analizatora węgla organicznego z przystawką do próbek stałych i z detektorem podczerwieni (NDIR). Wyznaczony w ten sposób stosunek OC/EC we Wrocławiu był wyraźnie niższy od 1 i średnio miał wartość 0,7, a w obszarze występowania dużych obiektów przemysłowych (Dąbrowa Górnicza) stosunek OC/EC był niemal równy 1 dla PM<sub>10</sub> i 1,1 dla PM<sub>2,5</sub>. W obszarze tła (Diabla Góra) stężenie EC prawie dwukrotnie przewyższało stężenie OC [19]. Porównanie tych wyników z wartościami OC/EC dla Zabrza, Dąbrowy Górniczej, Wrocławia i Diabiej Góry, przedstawionymi w tabeli 3, pozwala założyć, że ani technika analityczna, ani założone w niniejszej pracy, krótkie okresy pomiarowe nie spowodowały błędów w rozpoznaniu udziałów OC i EC w TC.



Wydaje się więc, że różnice między udziałami OC i EC w TC mierzonymi w Polsce i innych rejonach świata świadczą o tym, że wpływ pierwotnej emisji EC w Polsce na całkowite stężenie materii węglowej w powietrzu jest znacznie wyższy niż w innych obszarach, również krajach europejskich, takich jak Włochy, Austria, Czechy czy Słowacja. W obszarach, gdzie stosunek OC/EC jest bardzo wysoki, jak K-puszcza (Węgry), wyspa Cheju (Korea), czy Taiyuan (Chiny) spodziewać się można, że nie tylko udział pierwotnej emisji aerozolu organicznego w stężeniu TC w powietrzu jest wyższy niż w Polsce, ale przede wszystkim tzw. wtórny aerozol organiczny (SOA – *Secondary Organic Aerosol*), pochodzący z kondensacji mało lotnych związków organicznych, ma tam istotny – większy niż emisja pierwotna EC – udział w kształtowaniu OC/EC.

Trzeba podkreślić, że spośród wyszczególnionych w tabeli 3 obszarów, jedynie w miejscach, gdzie można podziwiać się silnego wpływu pierwotnej emisji sadzy do powietrza, a więc przy drogach w Bazylei (Szwajcaria), Londynie oraz Birmingham (Wielka Brytania), stosunek OC/EC przyjmował wartości mniejsze niż 1. Ważne jest także to, że, w miejscach, gdzie badano OC/EC i dla  $PM_{10}$  i dla  $PM_{2,5}$ , jego wartość dla frakcji pyłu drobnego jest niemal we wszystkich przypadkach niższa, niż dla frakcji cząstek mniejszych od  $10\ \mu m$  (Helsinki, Finlandia; Kair, Egipt; Londyn i Birmingham, Wielka Brytania); podobnie było w Dąbrowie Górniczej na przełomie 2007 i 2008 roku.

#### 4. Wnioski

We wszystkich lokalizacjach stwierdzono duży udział węgla elementarnego w całkowitym stężeniu węgla związanego z pyłem zawieszonym. Wskazuje to na jego znaczącą rolę w kształtowaniu wysokich stężeń  $PM_{10}$  i  $PM_{2,5}$ . Zarówno w obszarach zurbanizowanych, jak i w punkcie tła regionalnego stosunek OC/EC jest niższy od jedności. W obszarze występowania dużych obiektów przemysłowych w niektórych okresach badań można spodziewać się nieznaczącej dominacji formy organicznej węgla.

Stwierdzono, że udział obu form węgla zależy głównie od wpływu, zarówno dużych (elektrociepłownie, kotłownie) jak i małych, lokalnych (niska, rozproszona emisja ze spalania paliw), energetycznych źródeł emisji.

Ograniczenie emisji aerozolu węglowego, zwłaszcza EC, może w znaczący sposób przyczynić się do osiągnięcia, wymaganych prawem UE i Polskim, standardów jakości powietrza.

Wskazane jest prowadzenie badań EC i OC w trybie ciągłym, zwłaszcza w obszarach o wysokich stężeniach PM, w celu określenia racjonalnych scenariuszy i możliwości realizacji działań służących poprawie jakości powietrza i ograniczeniu narażenia populacji na nadmierne stężenia drobnego pyłu zawieszony i związanych z nim niebezpiecznych substancji.

#### Literatura

1. Heintzenberg J.: Fine particles in the global troposphere: A review. *Tellus*, 1989, 41, 149-160.
2. Carhvalho A., Pio C., Santos C., Alves C.: Particulate carbon in the atmosphere of a Finnish forest and a German anthropogenically influenced grassland. *Atmospheric Research*, 2006, 80, 133-150.
3. Watson, J.G., Chow J.C., Chen L.-W.A.: Summary of organic and elemental carbon/black analysis methods and intercomparisons. *Aerosol and Quality Research*, 2005, 5(1), 65-102.

4. Goldberg E. D.: Black carbon in the environment; John Wiley & Sons, 1985, Inc.: New York.
5. Okugaki T., Kitatsuji Y., Kasuno M., Yoshizumi A., Kubota H., Shibafuji Y., Maeda K., Yoshida Z., Kihara S.: Development of high performance electrochemical solvent extraction method. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2009, 629, 50–56.
6. Ohta S., Hori M., Yamagata S., Murao N.: Chemical characterization of atmospheric fine particles in Sapporo with determination of water content. *Atmospheric Environment*, 1998, 32, 1021–1025.
7. Chen Y., Sheng G., Bi X., Feng Y., Mai B., Fu J.: Emission factors for carbonaceous particles and polycyclic aromatic hydrocarbons from residential coal combustion in China. *Environmental Science & Technology*, 2005, 39, 1861–1867.
8. Gélinas Y., Prentice K.M., Baldock J.A., Hedges J.I.: An improved thermal oxidation method for the quantification of soot/graphitic black carbon in sediments and soils. *Environmental Science & Technology*, 2001, 35, 3519–3525.
9. Fung K., Chow J.C., Watson J.G.: Evaluation of OC/EC speciation by thermal manganese dioxide oxidation and the IMPROVE Method. *J. Air Waste Manage. Assoc.*, 2001, 52, 1333–1341.
10. Martins J.V., Artaxo P., Liousse C., Reid J.S., Hobbs P.V., Kaufman Y.J.: Effects of black carbon content, particle size, and mixing on light absorption by aerosols from biomass burning in Brazil. *J. Geophys. Res.*, 1998, 103, 32041–32050.
11. Taha G., Box G.P., Cohen D.D., Stelcer E.: Black Carbon Measurement using Laser Integrating Plate Method. *Aerosol Science and Technology*, 2007, 41, 266–276.
12. Horvath, H.: Atmospheric light absorption – a review. *Atmosph. Environ.*, 1993, 27A, 293–317.
13. Chylek P., Ramaswamy V., Srivastava V.: Graphitic carbon content of aerosols, clouds, and snow, and its climatic implication. *Sci. Total Environ.*, 1984, 37, 117–120.
14. Muhlbauer J., Dash J., Cadle S.H.: Atmospheric aerosol particles in the Detroit urban area. Wintertime sources and sinks. *Aerosol Sci. Technol.*, 1989, 10, 236–248.
15. Hien T.T., Thanh L.T., Kameda T., Takenaka N., Bandow H.: Distribution characteristics of polycyclic aromatic hydrocarbons with particle size in urban aerosols at the roadside in Ho Chi Minh City, Vietnam. *Atmosph. Environ.*, 2007, 41, 1575–1586.
16. Vasilakos C., Pateraki S., Veros D., Maggos T., Michopoulos J., Saraga D., Helmis C.G.: Temporal determination of heavy metals in PM<sub>2.5</sub> aerosols in a suburban site of Athens, Greece. *J. Atmosph. Chem.*, 2007, 57, 1–17.
17. Cuddihy R.C., Griffith W.C., McClellan, O.: Health risks for light duty diesel vehicles. *Environmental Science & Technology*, 1984, 18, 14–21.
18. Klejnowski K., Rogula-Kozłowska W., Krasa A.: Structure of atmospheric aerosol in Upper Silesia (Poland) – contribution of PM<sub>2.5</sub> to PM<sub>10</sub> in Zabrze, Katowice and Częstochowa in 2005–2007. *Archives of Environmental Protection*, 2009, 35, 3–13.
19. GIOŚ: Analiza stanu zanieczyszczenia powietrza pyłem PM<sub>10</sub> i PM<sub>2.5</sub> z uwzględnieniem składu chemicznego pyłu, w tym metali ciężkich i WWA, realizacja pracy na podstawie umowy GIOŚ-IETU, IPIŚ PAN, IMGW, OBIKŚ numer 19/2007/F, 2008.
20. Rogula-Kozłowska W., Pastuszka J., Talik E.: Influence of vehicular traffic on concentrations and particle surface composition of PM<sub>10</sub> and PM<sub>2.5</sub> in Zabrze, Poland, *Polish Journal of Environmental Studies*, 2008, 17, 91–100.

21. Ćwiklak K., Pastuszka J. S., Rogula-Kozłowska W.: The Influence of Traffic on Particulate-Matter Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in the Urban Atmosphere of Zabrze, Poland, *Polish J. Environ. Studies*, 2009, 18, 579-585.
22. Rogula-Kozłowska W.: Charakterystyka aerozolu pyłowego ze źródeł komunikacyjnych. Praca doktorska. Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki Politechniki Śląskiej w Gliwicach, maj 2009.
23. Didyk M.B., Simoneit B.R.T., Pezoa L.A., Riveros M.L., Flores A.A.: Urban aerosol particles of Santiago, Chile: organic content and molecular characterization. *Atmospheric Environment*, 2000, 34, 1167–1179.
24. Molnar A., Meszaros E., Hansson H.C., Karlsson H., Gelencser A., Kiss G.Y., Krivacsy Z.: The importance of organic and elemental carbon in the fine atmospheric aerosol particles. *Atmospheric Environment*, 1999, 33, 2745–2750.
25. Ruellan S., Cachier H.: Characterization of fresh particulate vehicular exhausts near a Paris high flow road. *Atmospheric Environment*, 2001, 35, 453–468.
26. Rösli M., Theis G., Künzli N., Staehelin J., Mathys P., Oglesby L., Camenzind M., Braun-Fahrländer C.: Temporal and spatial variation of the chemical compositions PM10 at urban and rural sites in the Basel area, Switzerland. *Atmospheric Environment*, 2001, 35, 3701–3713.
27. Viidanoja J., Sillanpää M., Laakia J., Kerminen V.-M., Hillamo R., Aarnio P., Koskentalo, T.: Organic and black carbon in PM2,5 and PM10: 1 year of data from an urban site in Helsinki, Finland. *Atmospheric Environment*, 2001, 28, 2493–2505.
28. Harrison R.M., Jones A.M., Lawrence R.G. (2004): Major component of PM10 and PM2.5 from roadside and urban background sites. *Atmosph. Environ.*, 2004, 38, 4531–4538.
29. Yttri K.E., Aas W., Bjerke A., Cape J.N., Cavalli F., Ceburnis D., Dye C., Emblico L., Facchini M.C., Forster C., Hanssen J.E., Hansson H.C., Jennings S.G., Maenhaut W., Putaud J.P., Torseth K.: Elemental and organic carbon in PM10: a one year measurement campaign within the European Monitoring and Evaluation Programme (EMEP). *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2007, 7, 5711–5725.
30. Viana M., Maenhaut W., ten Brink H.M., Chi W., Weijers E., Querol X., Alastuey A., Mikuska P., Vecera Z.: Comparative analysis of organic and elemental carbon concentrations in carbonaceous aerosols in three European cities. *Atmospheric Environment*, 2007, 41, 5972–5983.
31. Krecl P., Ström J., Johansson C.: Carbon content of atmospheric aerosols in a residential area during the wood combustion season in Sweden. *Atmospheric Environment*, 2007, 41, 6974–6985.
32. Kim Y.P., Moon K.-C., Lee J.H., Baik N.J.: Concentrations of carbonaceous species in particles at Seoul and Cheju in Korea. *Atmosph. Environ.*, 1999, 33, 2751–2758.
33. Cao J.J., Wu F., Chow J.C., Lee S.C., Li Y., Chen S.W., An Z.S., Fung K.K., Watson J.G., Zhu C.S., Liu S.X.: Characterization and source apportionment organic and elemental carbon during fall and winter of 2003 in Xi'an, China. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2005, 5, 3127–3137.
34. Niu Y., He L., Hu M., Zhang J., Zhao Y.: Pollution characteristics of atmospheric fine particles and their components in the atmosphere of Shenzhen in summer and in winter. *Science in China. Series B: Chemistry*, 2006, 49, 466–474.
35. Meng Z.Y., Jiang X.M., Yan P., Lin W.L., Zhang H.D., Wang Y.: Characteristics and sources of PM2.5 and carbonaceous species during winter in Taiyuan, China. *Atmospheric Environment*, 2007, 41, 6901–6908.

36. Abu-Allaban M., Gertler A.W., Lowenthal D.H.: A preliminary apportionment of the sources of ambient PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub>, and VOCs in Cairo. *Atmospheric Environment*, 2002, 36, 5549–5557.