



Ustalenie rodzaju oraz udziałów źródeł emisji pyłu PM₁₀ w stężeniach obserwowanych na wybranych stacjach pomiarowych Państwowego Monitoringu Środowiska w województwie małopolskim na podstawie charakterystyki fizykochemicznej pyłu zawieszonego PM₁₀ oraz modelowania receptorowego

Warszawa, wrzesień 2022

Zrealizowano zgodnie z umową z dnia 1 kwietnia 2022 roku na zlecenie Stowarzyszenia Krakowski Alarm Smogowy i Departamentu Środowiska Urzędu Marszałkowskiego Województwa Małopolskiego.

Zespół autorski:

<p>Politechnika Warszawska, Wydział Instalacji Budowlanych, Hydrotechniki i Inżynierii Środowiska</p>	<p>prof. dr hab. inż. Katarzyna Juda-Rezler dr inż. Magdalena Reizer dr inż. Katarzyna Maciejewska</p>	 <p>Wydział Instalacji Budowlanych, Hydrotechniki i Inżynierii Środowiska <small>POLITECHNIKA WARSZAWSKA</small></p>
<p>Instytut Podstaw Inżynierii Środowiska Polskiej Akademii Nauk</p>	<p>dr inż. Krzysztof Klejnowski dr Barbara Błaszczak dr inż. Barbara Mathews dr inż. Halina Pyta dr inż. Patrycja Rogula-Kopiec mgr Krzysztof Słaby lic. Monika Błaszczak mgr inż. Katarzyna Janoszka mgr Katarzyna Grygoyć</p>	

SPIS TREŚCI

WYKAZ POJĘĆ I SKRÓTÓW	4
1. CEL I ZAKRES OPRACOWANIA	6
2. METODYKA BADAŃ.....	7
2.1. OPIS MATERIAŁU BADAWCZEGO (FILTRY Z PM ₁₀ PRZEKAZANE PRZEZ GIOŚ)	7
2.2. METODY ANALIZY CHEMICZNEJ	9
2.2.1. Oznaczanie zawartości OC i EC w pyłe PM ₁₀	10
2.2.2. Oznaczanie zawartości anhydro-cukrów w pyłe PM ₁₀	11
2.2.3. Oznaczanie zawartości jonów rozpuszczalnych w wodzie związków w pyłe PM ₁₀	12
2.2.4. Oznaczanie zawartości pierwiastków śladowych w pyłe PM ₁₀	13
2.3. WERYFIKACJA I KONTROLA JAKOŚCI ZBIORU DANYCH	14
2.4. ANALIZY STATYSTYCZNE	14
2.5. OPIS MODELU RECEPTOROWEGO PMF.....	14
3. PREZENTACJA I INTERPRETACJA WYNIKÓW BADAŃ	17
3.1. NOWY TARG.....	17
3.1.1. Stężenia PM ₁₀	18
3.1.2. Porównanie składu pyłu PM ₁₀ w sezonie grzewczym i niegrzewczym.....	19
3.1.3. Identyfikacja źródeł pyłu PM ₁₀	25
3.1.4. Określenie udziałów źródeł pyłu w stężeniach PM ₁₀ w sezonie grzewczym i niegrzewczym....	30
3.2. ZABIERZÓW	32
3.2.1. Stężenia PM ₁₀	33
3.2.2. Porównanie składu pyłu PM ₁₀ w sezonie grzewczym i niegrzewczym.....	35
3.2.3. Identyfikacja źródeł pyłu PM ₁₀	40
3.2.4. Określenie udziałów źródeł pyłu w stężeniach PM ₁₀ w sezonie grzewczym i niegrzewczym....	45
3.3. PORÓWNANIE	49
3.3.1. Porównanie składu pyłu PM ₁₀ w Nowym Targu i Zabierzowie.....	49
3.3.2. Porównanie zidentyfikowanych źródeł pyłu PM ₁₀ w Nowym Targu i Zabierzowie.....	53
3.3.3. Epizody pyłowe w Nowym Targu i Zabierzowie.....	56
4. PODSUMOWANIE I WNIOSKI	59
5. STRESZCZENIE POPULARNONAUKOWE.....	61
LITERATURA.....	67
SPIS RYSUNKÓW	70
SPIS TABEL	72

WYKAZ POJĘĆ I SKRÓTÓW

EC – węgiel elementarny (z ang. *Elemental Carbon*)

GA – galaktozan (1,6-anhydro- β -D-galaktopiranoza; wzór sumaryczny: $C_6H_{10}O_5$)

HEAT – sezon grzewczy (1 października – 31 marca)

LG – lewoglukoza (1,6-anhydro- β -D-glukopiranoza; wzór sumaryczny: $C_6H_{10}O_5$)

MN – mannoza (1,6-anhydro- β -D-mannopiranoza; wzór sumaryczny: $C_6H_{10}O_5$)

NON-H – sezon niegrzewczy (1 kwietnia – 30 września)

NT_KB_BIOM – źródło PM_{10} zidentyfikowane przez model PMF w Nowym Targu: *Spalanie biomasy – sektor komunalno-bytowy*

NT_KB_W – źródło PM_{10} zidentyfikowane przez model PMF w Nowym Targu: *Spalanie węgla – sektor komunalno-bytowy*

NT_MIN+BUD+T – źródło PM_{10} zidentyfikowane przez model PMF w Nowym Targu: *Wietrzenie skał, procesy budowlane i transport (ścieranie)*

NT_SIA – źródło PM_{10} zidentyfikowane przez model PMF w Nowym Targu: *Aerozol wtórny*

NT_T_SPAL – źródło PM_{10} zidentyfikowane przez model PMF w Nowym Targu: *Spalanie paliw – transport*

OC – węgiel organiczny (z ang. *Organic Carbon*)

PM – pył zawieszony (z ang. *Particulate Matter*)

PM₁₀ – pył zawieszony o średnicy aerodynamicznej cząstek $< 10 \mu m$

PMF – dodatnia faktoryzacja macierzy (z ang. *Positive Matrix Factorization*)

POC – pierwotny węgiel organiczny (z ang. *Primary Organic Carbon*)

SIA – wtórne jony nieorganiczne (z ang. *Secondary Inorganic Aerosols*)

SOC – wtórny węgiel organiczny (z ang. *Secondary Organic Carbon*)

TEs – pierwiastki śladowe (z ang. *Trace Elements*)

TC – węgiel całkowity (z ang. *Total Carbon*)

ZAB_KB_BIOM – źródło PM_{10} zidentyfikowane przez model PMF w Zabierzowie: *Spalanie biomasy – sektor komunalno-bytowy*

ZAB_KB_W – źródło PM₁₀ zidentyfikowane przez model PMF w Zabierzowie: *Spalanie węgla – sektor komunalno-bytowy*

ZAB_MIN+BUD – źródło PM₁₀ zidentyfikowane przez model PMF w Zabierzowie: *Wietrzenie skał i procesy budowlane*

ZAB_MIN+T – źródło PM₁₀ zidentyfikowane przez model PMF w Zabierzowie: *Wietrzenie skał i transport (ścieranie)*

ZAB_SIA – źródło PM₁₀ zidentyfikowane przez model PMF w Zabierzowie: *Aerozol wtórny*

ZAB_T_SPAL – źródło PM₁₀ zidentyfikowane przez model PMF w Zabierzowie: *Spalanie paliw – transport*

ZAB_T_ZIM – źródło PM₁₀ zidentyfikowane przez model PMF w Zabierzowie: *Zimowe utrzymanie nawierzchni – transport*

1. CEL I ZAKRES OPRACOWANIA

Celem opracowania jest ustalenie rodzaju oraz udziałów źródeł emisji pyłu zawieszonego frakcji PM₁₀ w stężeniach obserwowanych na dwóch wybranych stacjach pomiarowych Państwowego Monitoringu Środowiska (PMŚ): Nowy Targ, Plac Słowackiego oraz Zabierzów, ul. Wapienna, w podziale na sezon grzewczy, obejmujący okres od października 2020 r. do marca 2021 r. oraz sezon niegrzewczy, obejmujący okres od kwietnia do września 2021 r.

Podstawą analiz były ciągłe grawimetryczne pomiary stężenia pyłu PM₁₀, prowadzone na obu stacjach należących do Głównego Inspektoratu Ochrony Środowiska (GIOŚ) i działających w sieci PMŚ. Dobowe próbki pyłu zostały udostępnione przez GIOŚ i następnie jako tzw. próbki składane (4-dobowe) były poddawane analizie chemicznej w celu określenia zawartości następujących składników:

- węgiel elementarny (EC), węgiel organiczny (OC) i węgiel całkowity (TC);
- jony nieorganiczne rozpuszczalne w wodzie: siarczanowy (SO₄²⁻), azotanowy (NO₃⁻), amonowy (NH₄⁺), potasowy (K⁺), chlorkowy (Cl⁻), sodowy (Na⁺), wapniowy (Ca²⁺), magnezowy (Mg²⁺);
- pierwiastki śladowe: glin (Al), arsen (As), bar (Ba), kadm (Cd), chrom (Cr), miedź (Cu), żelazo (Fe), potas (K), mangan (Mn), nikiel (Ni), ołów (Pb), stront (Sr), tytan (Ti), wanad (V), cynk (Zn);
- anhydro-cukry: lewoglukoza (LG), mannoza (MN), galaktoza (GA) w 8-dobowych składanych próbkach pyłu PM₁₀.

Uzyskane wyniki stężeń składników PM₁₀ poddano szeregowi analiz statystycznych, w tym przede wszystkim modelowaniu receptorowemu PMF (*Positive Matrix Factorization*), które na podstawie badania współzależności stężeń poszczególnych składników PM pozwala na wyodrębnienie szeregu źródeł pochodzenia tego pyłu.

Trzeba zaznaczyć, że pył jest zanieczyszczeniem zarówno pierwotnym, emitowanym bezpośrednio do atmosfery ze źródeł emisji, jak i wtórnym, powstającym w atmosferze w wyniku reakcji chemicznych. Pył, którego stężenia zmierzono w danym punkcie pomiarowym, zawiera zarówno cząstki pyłu pierwotnego jak i wtórnego. Ponadto w pyłe znajdują się cząstki aerozolu „świeżego”, pochodzącego z lokalnych źródeł emisji, jak i aerozolu „przetworzonego”, który pochodzi ze źródeł znajdujących się w dalszej odległości od stacji – i został przetransportowany w skali regionalnej, np. z obszaru danego województwa, albo z dalekich odległości, w tym transgranicznie.

2. METODYKA BADAŃ

2.1. OPIS MATERIAŁU BADAWCZEGO (FILTRY Z PM₁₀ PRZEKAZANE PRZEZ GIOŚ)

Materiał badawczy stanowiły próbki archiwalne PM₁₀, zgromadzone w latach 2020 i 2021, pochodzące z 2 stacji monitoringu jakości powietrza, obsługiwanych przez Wojewódzki Inspektorat Ochrony Środowiska (WIOŚ) w Krakowie, zlokalizowanych w województwie małopolskim w Nowym Targu i Zabierzowie. Analizami składu chemicznego objęto próbki z okresu październik 2020 – wrzesień 2021, celem uchwycenia całości sezonu grzewczego (październik 2020 – marzec 2021) i niegrzewczego (kwiecień – wrzesień 2021), a w konsekwencji możliwości analizowania zmienności sezonowej stężenia i składu chemicznego pyłu zawieszonego. Podstawowe informacje dotyczące stacji pomiarowych oraz ilości materiału badawczego przedstawiono w Tabeli 1.

Tabela 1. Ogólne informacje o stacjach pomiarowych wybranych do badań i materiale badawczym. Źródło: IPIŚ PAN; <https://powietrze.gios.gov.pl>.

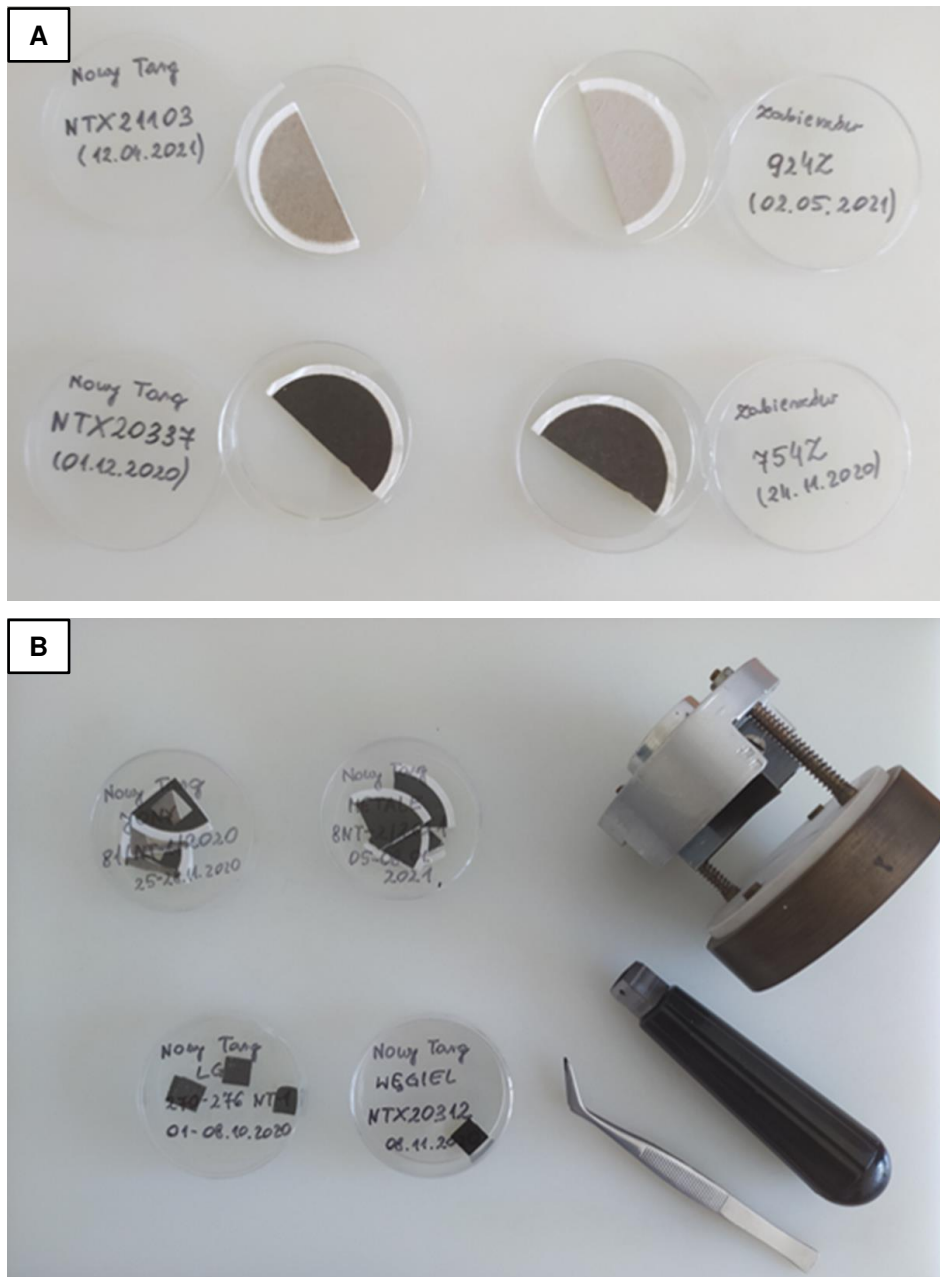
	Nowy Targ	Zabierzów
Adres	Nowy Targ, Plac Słowackiego	Zabierzów, ul. Wapienna
Współrzędne geograficzne (WGS84)	49.483597 N, 20.028992 E	50.116028 N, 19.800639 E
Wysokość n.p.m.	587 m	238 m
Kod krajowy stacji	MpNoTargPSło	MpZabieWapie
Kod międzynarodowy	PL0671A	PL0728A
Status	nieaktywna (21.03.2016–07.12.2021 r.)	aktywna (od 01.01.2019 r.)
Strefa	strefa małopolska	strefa małopolska
Typ stacji	tło miejskie	tło miejskie
Okres badań (ilość ważnych danych; pokrycie czasowe)	2020: (n = 357; 98%) 2021: (n = 361; 99%)	2020: (n = 364; 99%) 2021: (n = 350; 96%)
Ilość filtrów przekazanych przez WIOŚ	2020: n = 297 2021: n = 313	2020: n = 312 2021: n = 304
Ilość filtrów przeznaczonych do analiz składu chemicznego	Sezon grzewczy: n = 152 Sezon niegrzewczy: n = 184 Łącznie: n = 336	Sezon grzewczy: n = 154 Sezon niegrzewczy: n = 166 Łącznie: n = 320

Próbki pyłu pobierano w cyklu dobowym, za pomocą referencyjnych poborników nisko-przepływowych (PNS 15 firmy Atmoservice), o przepływie 2.3 m³/h, wyposażonych w głowice umożliwiające gromadzenie frakcji PM₁₀. Pył PM₁₀ pobierano na filtry z włókna kwarcowego o średnicy 47 mm. Stężenie masowe pyłu PM₁₀ wyznaczono metodą grawimetryczną, w laboratoriach WIOŚ, zgodnie z wymogami normy PN-EN 12341:2014-07: *Jakość powietrza atmosferycznego – Standardowa grawimetryczna metoda oznaczania frakcji masowej PM_{2,5} i PM₁₀ pyłu zawieszonego*. Na podstawie powyższej normy stężenie PM₁₀ (C) obliczane jest jako iloraz różnicy masy filtra obciążonego (m_k) i filtra nieobciążonego (m_p) oraz natężenia przepływu (V) wg Równania (1):

$$C = \frac{(m_k - m_p)}{V} \quad (1)$$

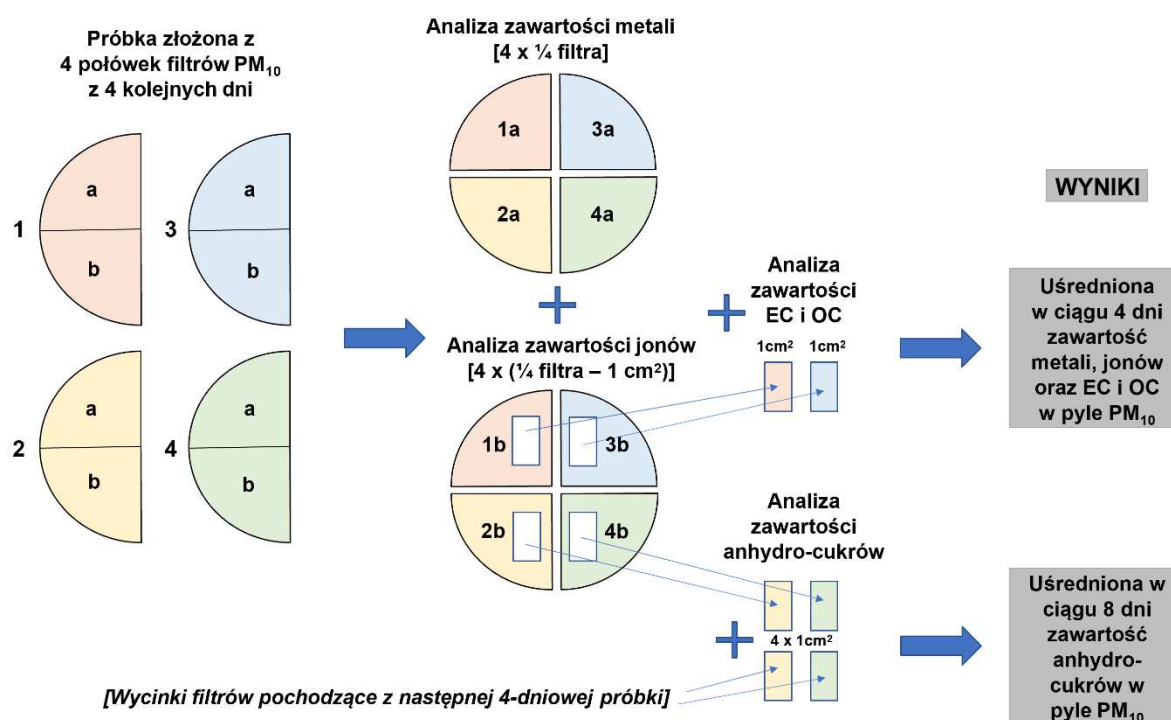
Wyniki pomiarów wyrażane są w $\mu\text{g}/\text{m}^3$, gdzie natężenie przepływu jest objętością powietrza pobraną w danym czasie próbkowania (tutaj: doba), w warunkach otoczenia, w pobliżu otworu wlotowego.

Zważone filtry z wybranych okresów pomiarowych dzielono na pół, a połówki filtrów umieszczano w opakowaniu zbiorczym. Łącznie przekazano 6 opakowań zbiorczych materiału badawczego, który został odebrany z siedziby WIOŚ Kraków i transportem własnym przewieziony do siedziby Instytutu Podstaw Inżynierii Środowiska Polskiej Akademii Nauk (IPIŚ PAN) w Zabrze. Dane dotyczące masy pyłu m (w mg) i objętości przepuszczonego powietrza V (w m^3) przesyłano drogą elektroniczną i gromadzono w wewnętrznej bazie danych IPIŚ PAN.



Rysunek 1. A) Wybrane próbki pyłu PM_{10} z Nowego Targu i Zabierzowa; B) Wybrane próbki przygotowane do analizy składu chemicznego. Fot.: K. Klejnowski, data wykonania: 24.03.2022 r.

Osoba przyjmująca filtry w pierwszej kolejności oceniała ich stan wizualny (Rys. 1). W dalszym etapie filtry przygotowywano do badań składu chemicznego. Każda z połówek filtrów była dzielona na dwie równe części (ćwiartki), które przekazywano do analiz, zgodnie ze schematem zaprezentowanym na Rys. 2. Próbką składana, złożona z pojedynczych ćwiartek z 4 kolejnych dni, stanowiła materiał do badania zawartości pierwiastków śladowych (łącznie: 15 pierwiastków): As, Al, Ba, Cd, Cr, Cu, Fe, K, Mn, Ni, Pb, Sr, Ti, V i Zn. Z pozostałych ćwiartek wycięto po 1 fragmencie o powierzchni 1.0 cm². Dwa z tych wycinków posłużyły do określenia zawartości węgla elementarnego (EC) i organicznego (OC) w pyłe PM₁₀ – analizowano próbki dobowe (co drugi dzień), przy czym stężenie EC i OC uśredniano w okresie 4 dni – analogicznym jak w przypadku pierwiastków śladowych. Pozostałe dwa wycinki składano z analogicznymi wycinkami z kolejnego okresu 4 dniowego, tak by uzyskać materiał potrzebny do oznaczania zawartości markerów spalania biomasy (LG, MN, GA). Próbką składana, złożona z 4 ćwiartek pomniejszonych o wycinek 1 cm², stanowiła materiał badawczy przeznaczony do analiz jonów rozpuszczalnych w wodzie: SO₄²⁻, NO₃⁻, NH₄⁺, K⁺, Cl⁻, Na⁺, Ca²⁺ i Mg²⁺.



Rysunek 2. Schemat składania próbek pyłu PM₁₀ przeznaczonych do oznaczeń składu chemicznego.

2.2. METODY ANALIZY CHEMICZNEJ

Wszystkie analizy składu chemicznego pyłu PM₁₀ zostały przeprowadzone w Laboratorium Centralnym IPIŚ PAN w Zabrze. Analizowano próbki składane 4-dniowe, poza oznaczaniem markerów spalania biomasy (LG, MN, GA), które odbywało się w uśrednieniu 8-dniowym. Stężenia masowe pyłu wyznaczano dla próbek dobowych, przy czym zostały one również uśrednione w okresach 4- i 8-dniowych, analogicznym jak dla próbek składanych.

2.2.1. Oznaczanie zawartości OC i EC w pyłe PM₁₀

Do analizy zawartości węgla OC i EC w PM₁₀ wykorzystano metodę termiczno-optyczną, uznaną przez *The National Institute for Occupational Safety and Health* (NIOSH) i zaleconą w Europie (Cavalli i in., 2010; Bautista i in., 2015). W badaniach zastosowano analizator węgla z detekcją FID – Model 4L Main Oven Assembly, którego producentem jest Sunset Laboratory Inc. Próbkę pyłu, w postaci wycinków z filtrów kwarcowych o powierzchni 1.0 cm², poddawane były analizie składającej się z dwóch etapów. Najpierw pod wpływem stopniowego ogrzewania próbki w strumieniu helu następowało uwolnienie z filtra frakcji organicznej (OC). W kolejnym etapie wycinek filtra ogrzewano w utleniającej mieszaninie helu z tlenem w celu uwolnienia węgla elementarnego (EC). Ogrzewanie badanych próbek przebiegało według parametrów określonych w wybranym protokole pomiarowym. Związki wydzielone z próbki podczas kolejnych etapów ogrzewania w piecu, w warunkach utleniających i przy obecności tlenu magnezu, ulegały przekształcaniu w stosunku stechiometrycznym do CO₂. Dwutlenek węgla wytwarzany podczas analizy był następnie redukowany w metanizatorze, w obecności wodoru i katalizatora niklowego, do metanu, którego ilość mierzono za pomocą detektora płomieniowo-jonizacyjnego (FID). Na podstawie prowadzonego podczas trwania analizy termicznej optycznego pomiaru transmitancji, za pomocą wiązki laserowej światła czerwonego (TOT – *Thermal Optical Transmittance*), wprowadzano poprawkę na oznaczone zawartości OC i EC. Ostatnim etapem procedury pomiarowej było włączenie pętli o stałej objętości, wykorzystywanej do wstrzykiwania zewnętrznego wzorca pod koniec każdej analizy, co pozwalało na zapewnienie optymalnych i stabilnych warunków pomiaru, zwiększając powtarzalność całej metody analitycznej.

Przy pomocy analizatora Sunset Laboratory możliwe jest przeprowadzanie pomiarów według kilku standardowych protokołów temperaturowych, różniących się od siebie wysokością progów temperaturowych, ich ilością oraz czasem trwania. W niniejszej pracy analizę przeprowadzono przy użyciu protokołu „EUSAAR_2” (Tab. 2), który został opracowany jako proponowana metoda standardowa dla europejskich stacji pomiarowych w ramach projektu EUSAAR (*European Supersites for Atmospheric Aerosol Research*).

Tabela 2. Parametry analizy węgla elementarnego (EC) i organicznego (OC) wg protokołu EUSAAR_2.

Faza / strumień gazu	Temperatura [°C]	Czas trwania [s]
He	200	120
He	300	150
He	450	180
He	650	180
He/O ₂	500	120
He/O ₂	550	120
He/O ₂	700	70
He/O ₂	850	80

W trakcie analizy stosowano gazy firmy Air Liquide. Parametry walidacyjne dla stosowanej metody są następujące:

- Niepewność całkowita pomiaru EC i OC w pyłe PM₁₀: 5%;

- Granica oznaczalności (LOQ) EC: 0.1 µg/cm²;
- Granica wykrywalności (LOD) EC: 0.1 µg/cm²;
- Granica oznaczalności (LOQ) OC: 0.94 µg/cm²;
- Granica wykrywalności (LOD) OC: 0.47 µg/cm².

Dodatkowo w ramach pracy wyznaczono stężenie poszczególnych frakcji węgla organicznego – OC1, OC2, OC3 i OC4, które wyrażają ilość OC uwolnioną z próbki w trakcie jej ogrzewania w strumieniu helu – odpowiednio przy krokach temperaturowych: 200°C, 300°C, 450°C i 650°C. Sumaryczne stężenie OC jest zdefiniowane jako:

$$OC = OC1 + OC2 + OC3 + OC4 + PC \quad (2)$$

gdzie *PC* – węgiel pirolityczny.

Z kolei całkowite stężenie węgla elementarnego stanowi sumę EC uwolnionej z filtra w atmosferze helowo-tlenowej, przy 4 krokach temperaturowych (500°C, 550°C, 700°C, 850°C), pomniejszonej o stężenie węgla pirolitycznego:

$$EC = (EC1 + EC2 + EC3 + EC4) - PC \quad (3)$$

Na podstawie określonych wartości EC i OC dokonano w dalszym etapie obliczeń pozwalających na rozdzielenie masy węgla organicznego na jego formę pierwotną (POC – *Primary Organic Carbon*) oraz wtórną (SOC – *Secondary Organic Carbon*). Wśród metod bezpośredniej analizy chemicznej brak jest sposobu na wyznaczenie zawartości POC i SOC, dlatego stosuje się metody obliczeniowe. W niniejszym opracowaniu wykorzystano metodę opracowaną przez Castro i in. (1999):

$$POC = EC \cdot (OC/EC)_{pri} \quad (4)$$

$$SOC = OC - POC \quad (5)$$

gdzie $(OC/EC)_{pri}$ to stosunek pierwotnego OC do EC, obliczany jako współczynnik kierunkowy w równaniu regresji liniowej wyznaczonej (oddzielnie dla każdej z lokalizacji) dla 10% próbek o najniższym stosunku OC/EC. Zgodnie z danymi literaturowymi (np. Castro i in., 1999; Pavuluri i in., 2011) wartość współczynnika determinacji dla takiego zakresu danych będzie reprezentować wpływ źródeł emisji pierwotnego węgla organicznego.

2.2.2. Oznaczanie zawartości anhydro-cukrów w pyłe PM₁₀

Do oznaczania anhydro-cukrów – lewoglukozanu (LG), mannozanu (MN) i galaktozanu (GA) – w pyłe PM₁₀ wykorzystano metodę chromatografii gazowej sprzężonej z detektorem spektrometrii mas. W pierwszej kolejności próbka aerozolu pobranego na filtr kwarcowy (próbka składana 8-dniowa) została umieszczona w fiolce z ciemnego szkła o pojemności 4 ml. Do próbki dodano 2 ml pirydyny (POCH, o kategorii czystości – czysty do analizy (cz.d.a.)) jako rozpuszczalnika i 50 µl czynnika derywatyzującego, który stanowi mieszanina N,O bis(trimetylsilyl)trifluoroacetamidu i trimetylochlorosilanu (BSTFA:TMCS, 99:1, Supelco). Po zamknięciu fiołka była wytrząsana przez 1 min., a następnie umieszczona w piecu w 40°C przez 30 min. Ekstrakt (1 ml), po przesączeniu przez filtr strzykawkowy (0.22 µm), analizowano przy użyciu chromatografu gazowego Thermo Scientific Trace 1300, sprzężonego z detektorem spektrometrii mas ISQ 7000 i wyposażonego w kolumnę TG 5MS (30 m; 0,25 mm).

Temperatura początkowa wynosiła 65°C i była utrzymywana przez 2 min., a następnie wzrastała z szybkością 6°C/min. do 200°C i dalej do 300°C z szybkością 25°C/min.

Parametry walidacyjne dla stosowanej metody są następujące:

- Granica oznaczalności (LOQ): 0.0165 µg/ml (LG), 0.0077 µg/ml (MN), 0.05 µg/ml (GA);
- Granica wykrywalności (LOD): 0.0496 µg/ml (LG), 0.0231 µg/ml (MN), 0.0183 µg/ml (GA);
- Niepewność całkowita pomiaru: 19%.

2.2.3. Oznaczanie zawartości jonów rozpuszczalnych w wodzie związków w pyłe PM₁₀

Oznaczanie jonów w próbkach pyłu PM₁₀, zdeponowanego na filtrach kwarcowych (próbki składane 4-dniowe), polegało na wyekstrahowaniu z cząstek pyłu, w wodzie dejonizowanej (10 cm³), anionów i kationów przy użyciu wytrząsarki (12 godzin) w chłodnym pokoju (≤ 18°C) przy 60 cyklach na minutę. Dodatkowo, przed procesem wytrząsania, próbki pyłu poddawano działaniu ultradźwięków przez 1 godzinę w łaźni wodnej (przy temperaturze ≤ 27°C). Po procesie wytrząsania uzyskane ekstrakty oczyszczano przy pomocy mikroporowych polieterosulfonowych filtrów strzykawkowych (PES).

Zawartość jonów w otrzymanych ekstraktach wodnych oznaczano metodą chromatografii jonowej z detekcją konduktometryczną. Do oznaczenia anionów (Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻) i kationów (Na⁺, NH₄⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺) wykorzystano chromatograf jonowy Dionex ICS-1100 (firmy Thermo Fisher Scientific, USA), wyposażony w detektory konduktometryczne, dwutłokowe pompy izokratyczne, supresor kationowy i anionowy (Dionex CDRS 600 i ADRS 600) oraz zawory iniekcyjne z pętlą o pojemności 25 µl.

Do obsługi chromatografu wykorzystywano dedykowane oprogramowanie Chromeleon®SE (wersja 7). Podczas analizy stosowano wyłącznie odczynniki o czystości, co najmniej cz.d.a., a roztwory do przygotowania krzywych kalibracyjnych oraz próbek kontrolnych wykonywano z wzorców (Sigma-Aldrich i AccuStandard) o znanej niepewności i stężeniu równym 1 g/l. Parametry walidacyjne dla stosowanej metody zestawiono w poniższej Tabeli (Tab. 3).

Tabela 3. Parametry walidacyjne dla oznaczania anionów i kationów metodą chromatografii jonowej.

Jon	Granica wykrywalności (LOD) [mg/l]	Granica oznaczalności (LOQ) [mg/l]	Niepewność rozszerzona [%]
Cl ⁻	0.072	0.095	7.77
NO ₃ ⁻	0.055	0.082	17.3
SO ₄ ²⁻	0.114	0.170	8.96
Na ⁺	0.012	0.014	9.75
NH ₄ ⁺	0.010	0.017	5.95
K ⁺	0.047	0.072	12.2
Mg ²⁺	0.024	0.082	7.10
Ca ²⁺	0.224	0.286	10.5

2.2.4. Oznaczanie zawartości pierwiastków śladowych w pyłe PM₁₀

Zawartość 12 pierwiastków śladowych – As, Cd, Ni, Pb, V, Mn, Cu, Sr, Ti, Ba, Zn i Cr – oznaczono metodą spektrometrii mas sprzężonej z plazmą wzbudzaną indukcyjnie (ICP-MS – z ang. *Inductively Coupled Plasma – Mass Spectrometry*), z wykorzystaniem spektrometru Elan 6100 DRC-e Perkin Elmer. Zawartość 3 pozostałych pierwiastków – Al, Fe i K oznaczano metodą atomowej spektrometrii emisyjnej ze wzbudzeniem w plazmie indukowanej (ICP-OES – z ang. *Inductively Coupled Plasma – Optical Emission Spectrometry*), na spektrometrze ICP-OES firmy Perkin Elmer AVIO 200.

Oznaczenie zawartości pierwiastków w próbkach PM₁₀ poprzedzała mineralizacja filtrów z pyłem. W tym celu ćwiartki filtrów z okresu 4 dni (4 ćwiartki) przenoszono do naczyń teflonowych i mineralizowano w mieszaninie kwasu azotowego o czystości cz.d.a. (kwas destylowany w destylarce laboratoryjnej, o stężeniu 65%) oraz nadtlenu wodoru (o stężeniu 30% i wysokiej czystości, Emsure ISO, MERCK). Mineralizację przeprowadzono przy użyciu mineralizatora mikrofalowego MULTIWAVE 5000 firmy Anton Paar. Łączny czas mineralizacji wynosił 60 minut. Po mineralizacji i ostygnięciu prób, zmineralizowane roztwory przenoszono za pomocą lejków do kolb miarowych o pojemności 50 ml i uzupełniano wodą destylowaną (Hydrolab) do kreski.

Niezależnie od metody, zarówno w trakcie analiz, jak i podczas walidacji wyników, wykorzystywano certyfikowane wzorce (Fluka Analytical, Merck – ICP-MS; LGC, ULTRA Scientific – ICP-OES) i gazy, odczynniki o wysokiej czystości (suprapur) oraz certyfikowane materiały referencyjne (NIST SRM 1648a). Wartości parametrów walidacyjnych określonych dla poszczególnych pierwiastków zestawiono w poniższej tabeli (Tab. 4).

Tabela 4. Parametry walidacyjne dla oznaczania pierwiastków śladowych metodą ICP-MS i ICP-OES.

Pierwiastek	Granica wykrywalności (LOD) [mg/l]	Granica oznaczalności (LOQ) [mg/l]	Niepewność rozszerzona [%]
Al	42.2	2.11	18.0
As	0.22	0.011	14.7
Ba	0.36	0.018	10.2
Cd	0.02	0.001	8.0
Cr	2.0	0.1	10.6
Cu	4.2	0.21	9.5
Fe	37.6	1.88	17.0
K	33.4	1.67	19.0
Mn	0.18	0.009	7.3
Ni	0.12	0.006	18.2
Pb	0.44	0.022	17.7
Sr	0.16	0.008	15.0
Ti	0.74	0.037	18.0
V	0.5	0.025	9.9
Zn	3.2	0.16	14.8

2.3. WERYFIKACJA I KONTROLA JAKOŚCI ZBIORU DANYCH

Dane dotyczące składu chemicznego pyłu, przeznaczone do dalszych analiz modelem PMF, zostały zweryfikowane i sprawdzone w celu wykrycia potencjalnych błędów grubych. Wykonano w tym celu następujące kroki:

- Obliczono podstawowe statystyki opisowe (średnia, odchylenie standardowe, wartości minimalne i maksymalne, mediana, wartości percentyli 25. i 75.) dla stężeń masowych PM₁₀ oraz dla stężeń każdego z oznaczonych składników.
- Dla wszystkich zmiennych wygenerowano wykresy pudełkowe oraz wykresy przebiegu zmienności stężeń w czasie i dokonano ich analizy wizualnej.
- Przeprowadzono testy (test kwartylowy oraz Z-score) pozwalające wykryć obecność obserwacji odstających (potencjalnie błędnych).

Sprawdzono także poziom kompletności zbioru danych oraz udziały wyników poniżej poziomu oznaczalności (BDL) danego składnika.

2.4. ANALIZY STATYSTYCZNE

W opracowaniu wykorzystano standardowe miary i testy statystyczne. Wszystkie wartości średnie obliczano jako średnią arytmetyczną.

W celu określenia, czy występujące różnice wartości średnich (np. pomiędzy okresami grzewczym a niegrzewczym) są istotne statystycznie zastosowano test U Manna-Whitneya, z krytycznym poziomem ufności p wynoszącym 0.05 (5%). Jeżeli $p > 0.05$ należy uznać, że badane ciągi nie różnią się istotnie pod względem wartości średniej, w przeciwnym przypadku różnicę średnich przyjmuje się za istotną statystycznie.

Korelacje stężeń poszczególnych składników badano wykorzystując współczynnik korelacji liniowej r Pearsona, którego istotność określano również dla krytycznego poziomu ufności $p = 0.05$. Współczynnik r przyjmuje wartości z przedziału [-1; 1]. Znak określa kierunek zależności (dodatni oznacza korelację wprost, tj. wzrost wartości jednej zmiennej powiązany ze wzrostem drugiej zmiennej, zaś ujemny – korelację odwrotną, czyli wzrost wartości jednej zmiennej powiązany ze spadkiem drugiej). Im wartość r bliższa 1 lub -1, tym siła związku pomiędzy zmiennymi jest większa.

2.5. OPIS MODELU RECEPTOROWEGO PMF

W celu identyfikacji źródeł pochodzenia pyłu PM₁₀ w badanych lokalizacjach i określenia ich udziałów w zmierzonych całkowitych stężeniach PM₁₀ wykorzystano oprogramowanie EPA PMF 5.0, opracowane przez Amerykańską Agencję Ochrony Środowiska (US EPA). Oprogramowanie to jest implementacją modelu receptorowego dodatniej faktoryzacji macierzy (PMF – Positive Matrix Factorization), szeroko stosowanego w badaniach jakości powietrza do identyfikacji źródeł różnych frakcji pyłu zawieszonego (np. Belis i in., 2020; Hopke i in., 2020).

PMF jest wielowymiarowym modelem analizy czynnikowej, pozwalającym na oszacowanie profili źródeł pyłu oraz ich udziału w całkowitym stężeniu PM. Rozwiązanie uzyskiwane jest ważoną metodą najmniejszych kwadratów, przy założeniu nieujemności udziału źródeł uzyskiwanych w procesie optymalizacji (Paatero i Tapper, 1994). Obliczenia wykonywane są na podstawie stężeń poszczególnych składników chemicznych pyłu, które są

ważone ich oszacowaną niepewnością pomiarową. Procedura modelowania PMF oparta jest na dekompozycji macierzy danych pomiarowych (X) na dwie macierze G (udziały czynników) i F (profile czynników), generowane przez analizę czynnikową, które wyjaśniają prawie całą wariancję macierzy X oraz macierz E , stanowiącą część wariancji niewyjaśnionej przez model, zgodnie z Równaniem (6) (Paatero i Tapper, 1994):

$$X = G \cdot F + E \quad (6)$$

gdzie:

X – macierz danych pomiarowych o wymiarach n próbek \times m substancji chemicznych,

G – macierz udziałów czynników o wymiarach n próbek \times p źródeł,

F – macierz profili czynników o wymiarach m substancji chemicznych \times p źródeł,

E – macierz błędów resztowych o wymiarach n próbek \times m substancji chemicznych.

Równanie bilansu masy (Równ. 6) jest rozwiązywane w PMF poprzez minimalizację funkcji celu Q , zgodnie z Równaniem (7) (Paatero, 1997):

$$Q = \left\| \frac{X - G \cdot F}{\sigma} \right\|_F^2 \quad (7)$$

gdzie:

σ – macierz oszacowanych niepewności danych pomiarowych.

Dane wejściowe do modelu PMF zostały przygotowane zgodnie z procedurą zaproponowaną przez Polissara i in. (1998). Stężenia składników pyłu poniżej granicy wykrywalności (DL) zastąpiono wartościami wynoszącymi 1/2 DL i ustalono ich niepewności na poziomie 5/6 wartości DL. Niepewności (σ_{ij}) zmierzonych stężeń poszczególnych składników PM obliczono na podstawie metody opracowanej przez Zabalzę i in. (2006), zgodnie z Równaniami (8) i (9):

$$\sigma_{ij} = 0.2x_{ij} + \frac{2}{3}(DL_j); \quad DL_j < x_{ij} < 3DL_j \quad (8)$$

$$\sigma_{ij} = 0.1x_{ij} + \frac{2}{3}(DL_j); \quad x_{ij} > 3DL_j \quad (9)$$

gdzie:

x_{ij} – stężenie substancji j w próbce i ,

DL_j – granica wykrywalności substancji j ,

0.2 i 0.1 – współczynniki empiryczne według Zabalzy i in. (2006).

W celu oddzielenia zmiennych, które zachowały istotny sygnał od tych zdominowanych przez szum zastosowano kryterium sygnału do szumu (S/N, Signal/Noise) zaproponowane przez Paatero i Hopke (2003). Składniki PM, dla których $S/N > 2$, zostały zdefiniowane jako „silne zmienne” i wprowadzone do modelu PMF bez żadnych modyfikacji, natomiast składniki, dla których S/N zawiera się w przedziale od 0.2 do 2, zostały sklasyfikowane jako „słabe zmienne”, zawierające zbliżony poziom sygnału i szumu, i wprowadzone do modelu ze zwiększoną niepewnością. Zmienne, dla których obserwowana jest przewaga szumu nad sygnałem ($S/N < 0.2$), uznano za „złe zmienne” i usunięto z dalszych analiz. Do danych

wejściowych zastosowano również kryterium udziału danych poniżej granicy wykrywalności (np. Cesari i in., 2018), usuwając z analiz składniki pyłu, dla których ponad 50% wartości stanowiły stężenia poniżej DL. W celu rozróżnienia pierwotnych i wtórnych źródeł pyłu do modelu PMF zamiast stężeń OC zostały wprowadzone stężenia POC i SOC. Na podstawie kryterium S/N 5 zmiennych: **Cu i V w Nowym Targu oraz Cr, Cu i V w Zabierzowie uznano za „złe zmienne” i usunięto z dalszych analiz.** Były to również zmienne charakteryzujące się największym udziałem stężeń poniżej granicy wykrywalności. Ostatecznie, dla Nowego Targu wykorzystano 26 zmiennych wejściowych: EC, POC, SOC, NO_3^- , SO_4^{2-} , NH_4^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , As, Cd, Ni, Pb, Mn, Sr, Ti, Ba, Zn, Cr, Al, Fe, LG, MN i GA, z których wszystkie uznano za „silne zmienne”, z wyjątkiem As, Al, Fe i SOC, które wprowadzono do modelu jako „słabe zmienne”. W przypadku Zabierzowa wykorzystano 25 zmiennych wejściowych: EC, POC, SOC, NO_3^- , SO_4^{2-} , NH_4^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , As, Cd, Ni, Pb, Mn, Sr, Ti, Ba, Zn, Al, Fe, LG, MN i GA, z których wszystkie uznano za „silne zmienne”, z wyjątkiem As („słaba zmienna”).

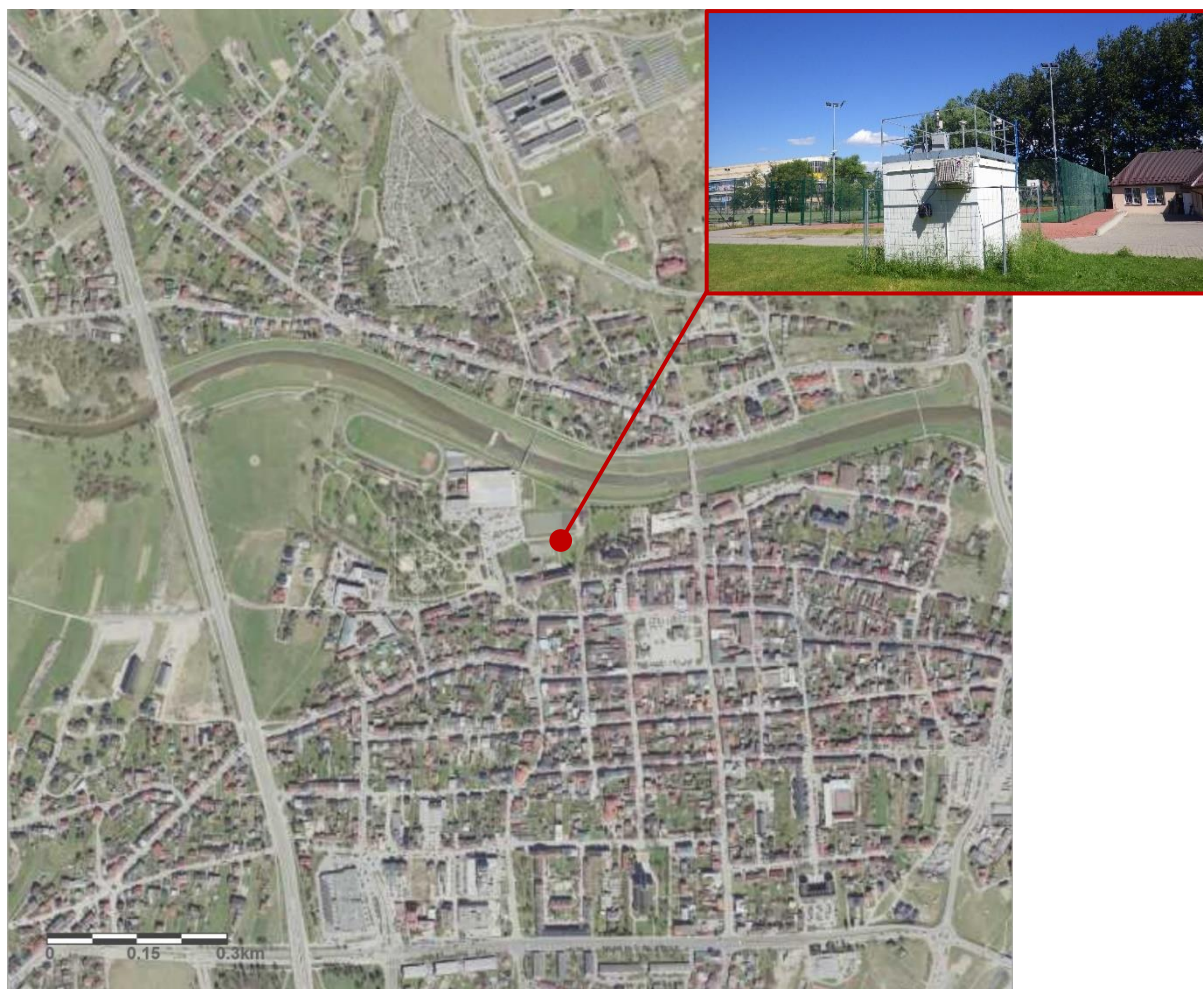
Model PMF, podobnie jak inne modele receptorowe, nie posiada tylko jednego, definitywnego rozwiązania. Wykorzystanie tego modelu pozwala na eksplorację różnych wariantów rozwiązań w celu znalezienia rozwiązania stabilnego i jednocześnie umożliwiającego fizyczną interpretację. Z tego powodu nie zakłada się z góry określonej liczby czy rodzaju źródeł, jakie należy zidentyfikować. Uruchamiając model, każdorazowo proponuje się liczbę wynikowych źródeł, które ma on wyodrębnić. Po uzyskaniu wyniku należy przeanalizować, czy taki podział znajduje uzasadnienie fizyczne i umożliwia przypisanie każdego określonego czynnika do konkretnego typu źródła emisji. W przypadku wątpliwości, uruchamia się model ponownie z inną zadaną liczbą wynikowych źródeł i ponawia próbę interpretacji. Należy pamiętać, że metoda ta bazuje na obliczeniach statystycznych i niekiedy rozkłady stężeń poszczególnych składników pyłu układają się w taki sposób, że niemożliwym jest wyodrębnienie oczekiwanych źródeł emisji, nawet przy znacznym zwiększeniu zadanej na początku liczby oczekiwanych źródeł. **W niniejszym opracowaniu przetestowano szereg rozwiązań, z zadaną liczbą wynikowych źródeł od 3 do 10.** W celu zbadania jakości otrzymanego rozwiązania zastosowano kilka kryteriów, w tym wyodrębnienie realistycznych profili źródeł pyłu, rozkład przeskalowanych reszt oszacowanych przez model oraz porównanie masy składników PM otrzymanej z modelu i pomiarów. W celu ustalenia, czy dane rozwiązanie jest stabilne, przeprowadzono tzw. analizę bootstrap (BS), będącą metodą szacowania rozkładu błędów estymacji za pomocą wielokrotnego losowania ze zwracaniem próby, która pozwala na ocenę niepewności udziału każdej zmiennej w wyznaczonych czynnikach (źródłach PM). Metoda ta polega na losowym wyborze z oryginalnej macierzy wyników zadanej liczby rzędów danych i tworzeniu nowych danych wejściowych, o takiej samej liczbie próbek i analizowanych substancji, które następnie poddawane są dekompozycji na macierze **G** i **F**. Każdy nowo uzyskany czynnik BS przypisany jest do oryginalnego czynnika, jeśli istnieje pomiędzy nimi korelacja na założonym poziomie. W przeciwnym razie uznaje się dany czynnik za nieodwzorowany. Proces ten jest powtarzany określoną, założoną przez użytkownika, ilość razy. Analiza bootstrap została przeprowadzona dla 100 powtórzeń i minimalnej wartości korelacji wynoszącej 0.6.

3. PREZENTACJA I INTERPRETACJA WYNIKÓW BADAŃ

3.1. NOWY TARG

W Nowym Targu pomiary stężenia pyłu zawieszonego PM₁₀ prowadzono w punkcie pomiarowym zlokalizowanym na Placu Słowackiego (kod krajowy stacji: MpNoTargPSlo; kod międzynarodowy: PL0671A) (Rys. 3). Stacja należy do Głównego Inspektoratu Ochrony Środowiska. Pomiary na stacji zostały zakończone 5 grudnia 2021 roku.

W najbliższym otoczeniu stacji pomiarowej, w odległości do 150 m, znajduje się plac zabaw (bezpośrednie sąsiedztwo stacji), boisko Orlik, zespół szkół ponadpodstawowych, Miejska Hala Lodowa o pojemności trybun ok. 3000 miejsc, z przylegającym parkingiem mieszczącym około 110 samochodów, a także park miejski i rzeka Dunajec. Około 150 m w kierunku wschodnim od stacji powstał także dwupoziomowy parking Park & Ride mieszczący 113 samochodów, a część prac budowlanych tego obiektu przypadła na okres analizowany w niniejszym opracowaniu. W dalszej odległości znajduje się zabudowa mieszkaniowa (Rys. 3). W odległości ok. 600 m od stacji zlokalizowana jest droga krajowa nr 47, będąca fragmentem tzw. Zakopianki, a także droga krajowa nr 49.



*Rysunek 3. Lokalizacja stacji pomiarowej w Nowym Targu, Plac Słowackiego (N: 49.483597, E: 20.028992).
Źródło: <https://powietrze.gios.gov.pl>; <https://mapy.geoportal.gov.pl>.*

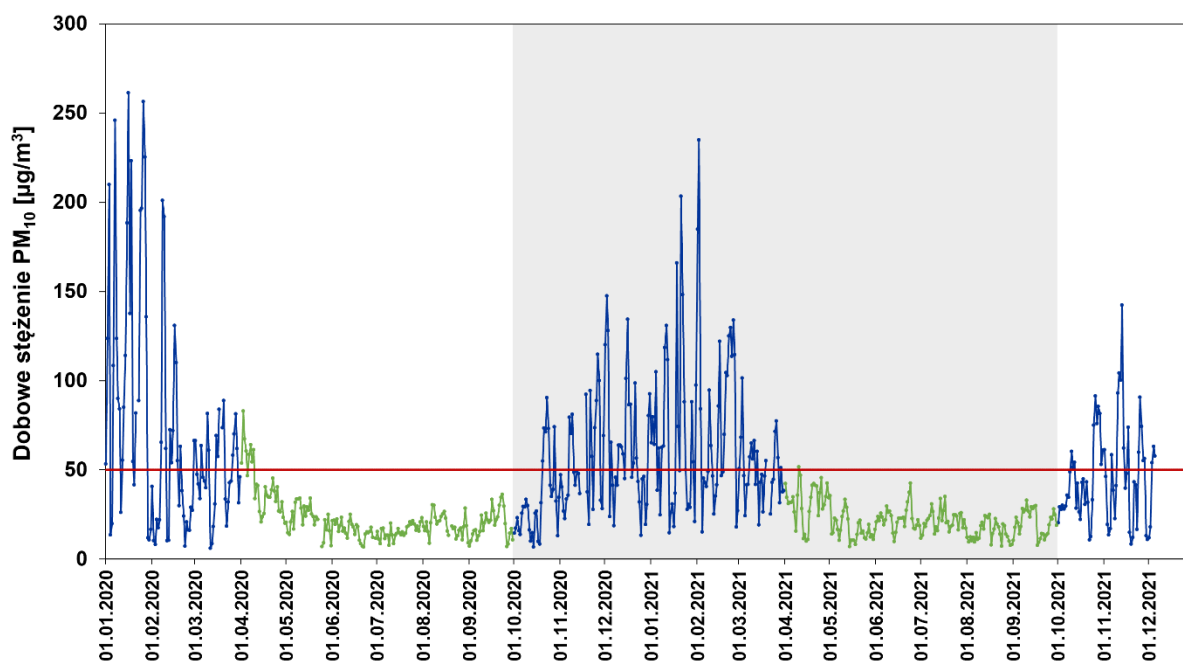
3.1.1. Stężenia PM₁₀

W Tab. 5 przedstawiono statystyki opisowe dla średnich dobowych stężeń pyłu PM₁₀, rejestrowanych w punkcie pomiarowym w Nowym Targu (Plac Słowackiego) w okresie od 01.01.2020 do 05.12.2021, natomiast na Rys. 4 przedstawiono przebieg dobowych stężeń PM₁₀ w tym okresie.

Tabela 5. Statystyki opisowe dobowych stężeń pyłu PM₁₀ w Nowym Targu.

	2020	2021*	Sezon grzewczy 2020/2021**	Sezon niegrzewczy 2021***
Liczba danych pomiarowych [-]	357	337	177	183
Pokrycie danych [%]	97.5	92.3	97.3	100.0
Stężenie minimalne [µg/m ³]	5.8	6.8	6.5	6.8
Stężenie maksymalne [µg/m ³]	261.4	234.9	234.9	51.4
Stężenie średnie [µg/m ³]	41.8	37.9	58.4	21.4
Mediana [µg/m ³]	26.5	26.7	47.0	20.5
Odchylenie standardowe [µg/m ³]	42.2	32.4	38.6	9.1
Liczba dni > LV ₂₄ [-]****	90	73	80	1

* Pomiary na stacji w Nowym Targu zostały zakończone 05.12.2021; ** Sezon grzewczy 2020/2021: 01.10.2020 – 31.03.2021; *** Sezon niegrzewczy 2021: 01.04.2021 – 30.09.2021; **** Liczba dni >LV_{24h} – liczba dni z przekroczeniem dobowego poziomu dopuszczalnego PM₁₀



Rysunek 4. Przebieg dobowych stężeń PM₁₀ [µg/m³] w Nowym Targu w okresie 01.01.2020 – 05.12.2021. Stężenia w okresie grzewczym (1 października – 31 marca) i niegrzewczym (1 kwietnia – 30 września) zaznaczono odpowiednio kolorem granatowym i zielonym, czerwona linia wskazuje dobowy poziom dopuszczalny dla stężeń pyłu PM₁₀ [50 µg/m³]. Kolorem szarym zaznaczono okres, w którym analizowano skład chemiczny PM₁₀.

Zarówno w 2020, jak i 2021 roku, uzyskano wymagany Rozporządzeniem Ministra Klimatu i Środowiska z dnia 11 grudnia 2020 r. w sprawie dokonywania oceny poziomów substancji w powietrzu (Dz. U. 2020, poz. 2279) stopień kompletności danych w ciągu pomiarowym (>90%).

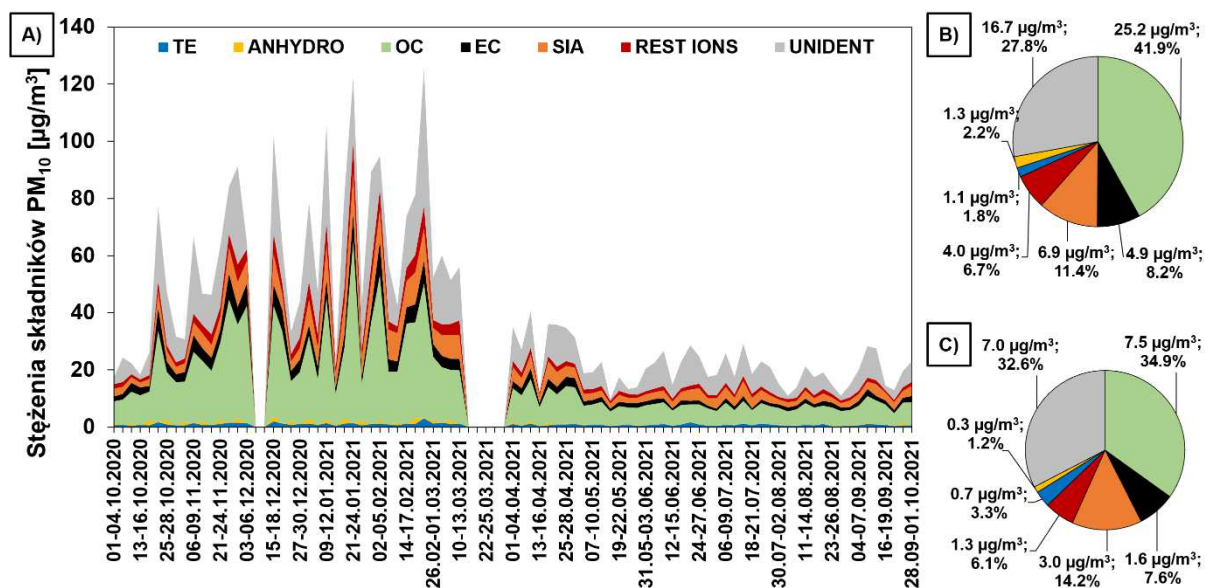
Średnie roczne stężenie PM₁₀ w 2020 roku w Nowym Targu wyniosło 41.8 µg/m³, przekraczając poziom dopuszczalny dla średniorocznego stężenia PM₁₀ (40 µg/m³) zgodny z Rozporządzeniem Ministra Środowiska z dnia 24 sierpnia 2012 r. w sprawie poziomów niektórych substancji w powietrzu (tekst jednolity – Dz.U. 2021, poz. 845). W analizowanym roku odnotowano łącznie 90 dni z dobowymi stężeniami PM₁₀ wyższymi od poziomu dopuszczalnego dla średniodobowego stężenia PM₁₀, wynoszącego 50 µg/m³, znacznie przekraczając dopuszczalną maksymalną liczbę dni z przekroczeniem tego poziomu, tj. 35 dni w roku kalendarzowym (Rozp. MŚ z dn. 24 sierpnia 2012 r., tekst jednolity – Dz.U. 2021, poz. 845). Stężenia PM₁₀ w 2020 r. wykazywały wyraźną zmienność sezonową (Rys. 4), z wyższymi stężeniami w okresie jesienno-zimowym. Najwyższe dobowe stężenie PM₁₀ (261.4 µg/m³) zaobserwowano 16 stycznia, natomiast najniższe (5.8 µg/m³) 11 marca (Tab. 5).

W roku 2021 obserwowano niższe dobowe stężenia PM₁₀ (Tab. 5). Średnie roczne stężenie PM₁₀ wyniosło 37.9 µg/m³ i nie przekroczyło poziomu dopuszczalnego dla średniorocznego stężenia PM₁₀ (40 µg/m³). W porównaniu z rokiem poprzednim odnotowano mniej dni z dobowymi stężeniami PM₁₀ wyższymi od poziomu dopuszczalnego dla stężenia średniodobowego (50 µg/m³) – było to łącznie 73 dni, co w dalszym ciągu stanowi ponad 2-krotne przekroczenie dopuszczalnej częstości przekroczeń. Stężenia PM₁₀ w 2021 r. również wykazywały wyraźną zmienność sezonową (Rys. 4). Najwyższe dobowe stężenie PM₁₀ (234.9 µg/m³) zaobserwowano 2 lutego, natomiast najniższe (6.8 µg/m³) 14 maja.

Stwierdzono występowanie wyraźnych różnic pomiędzy stężeniami PM₁₀ w sezonie grzewczym 2021/2020 (01.10.2020 – 31.03.2021) i niegrzewczym 2021 (01.04 – 30.09.2021) (Rys. 4). Średnie stężenie PM₁₀ w sezonie grzewczym (58.4 µg/m³) było blisko 3-krotnie wyższe niż w sezonie niegrzewczym (21.4 µg/m³), a dobowe stężenia PM₁₀ przyjmowały wartości z przedziału 6.5 – 234.9 µg/m³ (sezon grzewczy) oraz 6.8 – 51.4 µg/m³ (sezon niegrzewczy). Stężenia PM₁₀ wykazywały także znacznie większy rozrzut wokół wartości średniej w sezonie grzewczym, z odchyleniem standardowym wynoszącym 38.6 µg/m³, wobec 9.1 µg/m³ w sezonie niegrzewczym. W sezonie grzewczym 2020/2021 odnotowano łącznie 80 dni z przekroczeniem poziomu dopuszczalnego dla średniodobowego stężenia PM₁₀ (50 µg/m³), podczas gdy w sezonie niegrzewczym 2021 zanotowano 1 taki dzień (Tab. 5).

3.1.2. Porównanie składu pyłu PM₁₀ w sezonie grzewczym i niegrzewczym

Przebieg dobowych stężeń składników pyłu zawieszonego PM₁₀ w Nowym Targu w całym analizowanym okresie (01.10.2020 – 30.09.2021) oraz ich średnie bezwzględne (stężenia) i względne (%) udziały w masie pyłu zawieszonego PM₁₀ przedstawiono na Rys. 5.



Rysunek 5. Przebieg dobowych stężeń składników PM_{10} [$\mu\text{g}/\text{m}^3$] (A) w Nowym Targu oraz średnie stężenia [$\mu\text{g}/\text{m}^3$] i udziały [%] poszczególnych składników w sezonie grzewczym (01.10.2020 – 31.03.2021) (B) i niegrzewczym (01.04.2021 – 30.09.2021) (C). TE – pierwiastki śladowe, ANHYDRO – anhydro-cukry (lewoglukozan, mannozan, galaktozan), OC – węgiel organiczny, EC – węgiel elementarny, SIA – wtórne jony nieorganiczne (SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+), REST IONS – pozostałe jony (Cl^- , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}), UNIDENT – nieoznaczone składniki.

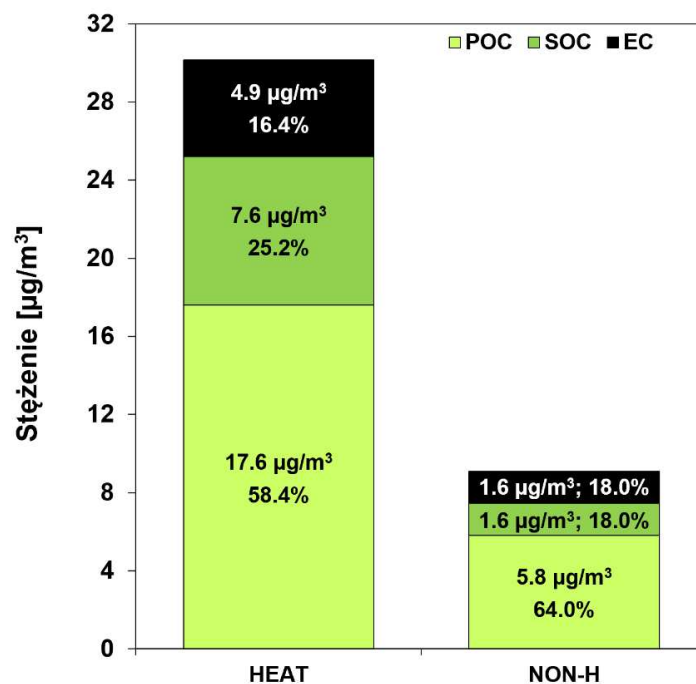
Głównym składnikiem pyłu PM_{10} w Nowym Targu był węgiel organiczny (OC), ze średnim udziałem w całym analizowanym okresie wynoszącym 39.8%. Drugim w kolejności składnikiem PM_{10} , ze średnim udziałem na poziomie 12.3%, były wtórne jony nieorganiczne (SIA – z ang. *Secondary Inorganic Aerosols*; suma SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+). Udział pozostałych składników PM_{10} był znacznie mniejszy: węgiel elementarny (EC) stanowił ok. 8%, jony nieorganiczne inne niż SIA (Cl^- , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) – ok. 6.5%, suma 15 badanych pierwiastków – ok. 2.2%, a suma anhydro-cukrów – ok. 1.9% masy PM_{10} . Około 30% masy PM_{10} pozostało nieoznaczone, obejmując związki nieanalizowane w tym opracowaniu, a także wodę związaną z cząstkami pyłu.

Stężenia poszczególnych składników PM_{10} wykazywały wyraźną zmienność sezonową (Rys. 5), ze statystycznie istotnie wyższymi stężeniami wszystkich składników obserwowanymi w sezonie grzewczym. W przypadku udziału składników w całkowitej masie PM_{10} zmiany sezonowe uzależnione były od składnika. W sezonie grzewczym statystycznie istotny wzrost udziału w masie PM_{10} zaobserwowano w przypadku OC (41.9% i 34.9%, odpowiednio w sezonie grzewczym i niegrzewczym) i anhydro-cukrów (2.2% i 1.2%). Z kolei w sezonie niegrzewczym statystycznie istotnie wzrastał udział SIA (14.2% i 11.4%, odpowiednio w sezonie niegrzewczym i grzewczym) oraz sumy pierwiastków śladowych (3.3% i 1.8%). W przypadku EC i jonów innych niż SIA udziały w masie PM_{10} w obu sezonach nie wykazały statystycznie istotnych różnic.

Materia węglowa

Stężenia węgla organicznego (OC), w podziale na pierwotny (POC) i wtórny (SOC) węgiel organiczny, oraz węgla elementarnego (EC), wraz z ich udziałami w węglu całkowitym ($\text{TC} = \text{OC} + \text{EC}$) w sezonie grzewczym 2020/2021 i niegrzewczym 2021 w Nowym Targu

przedstawiono na Rys. 6. Dla ciągów stężeń poszczególnych wskaźników materii węglowej nie stwierdzono występowania wartości odstających.



Rysunek 6. Stężenia [µg/m³] pierwotnego węgla organicznego (POC), wtórnego węgla organicznego (SOC) i węgla elementarnego (EC) i ich udziały [%] w węglu całkowitym (TC) w sezonie grzewczym (HEAT) i niegrzewczym (NON-H) w Nowym Targu.

Średnie stężenie TC w sezonie grzewczym 2020/2021 wynosiło $30.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ i było ponad 3-krotnie wyższe niż w sezonie niegrzewczym 2021 ($9.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$). Średni udział TC w masie PM_{10} w całym analizowanym okresie wynosił 47.8%. W sezonie grzewczym udział ten wrażał do 50.1%, zaś w sezonie niegrzewczym był statystycznie istotnie niższy i wynosił 42.5% (Rys. 6). O wartości udziału TC w całkowitej masie PM_{10} decydowały przede wszystkim zmiany udziału węgla organicznego. Udział OC w węglu całkowitym osiągał zbliżone wartości średnie w obu sezonach – 82.0% w sezonie niegrzewczym i 83.6% w sezonie grzewczym. Udział EC w TC również kształtował się na podobnym poziomie – 18.0% w sezonie grzewczym i 16.4% w sezonie niegrzewczym. W przypadku udziałów zarówno OC, jak i EC w węglu całkowitym nie zaobserwowano statystycznie istotnych różnic w obu sezonach. Stężenia poszczególnych związków węglowych wykazywały silną zmienność sezonową, ze statystycznie istotnie wyższymi wartościami w sezonie grzewczym, w którym obserwowano blisko 3.5-krotnie wyższe stężenia OC oraz ponad 3-krotnie wyższe stężenia EC.

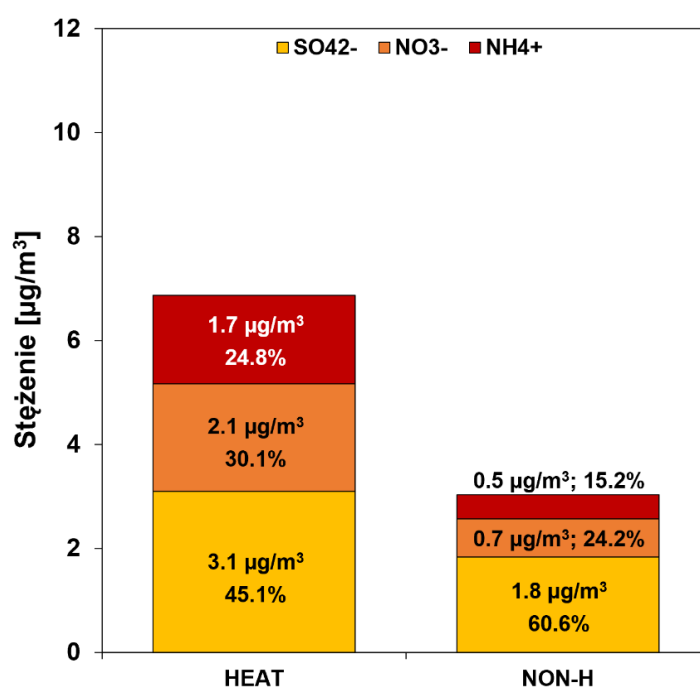
Nie zaobserwowano statystycznie istotnych zmian sezonowych stosunku stężeń węgla organicznego do węgla elementarnego (OC/EC), który zmieniał się od 3.95 do 8.08 (średnio 5.07) w sezonie grzewczym oraz od 3.50 do 7.60 (średnio 4.80) w sezonie niegrzewczym.

Stężenia POC w całym okresie pomiarowym zmieniały się w szerokim zakresie – od 2.5 do $43.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Średnie stężenie POC wynosiło $11.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (72% masy OC i 60% masy TC), wzrastając w sezonie grzewczym do $17.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (70% masy OC i 58% masy TC). Średnie stężenie POC w sezonie niegrzewczym było statystycznie istotnie niższe i wynosiło $5.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (78% masy OC i 64% masy TC). Zawartość POC w TC była ponad 2-krotnie i ponad 3-krotnie wyższa niż zawartość SOC, odpowiednio w sezonie grzewczym i niegrzewczym. Stężenia SOC

w całym okresie pomiarowym wahały się od 0.0 do 28.6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Średnie stężenie SOC wynosiło 4.3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (28% masy OC i 23% masy TC), wzrastając w sezonie grzewczym do 7.6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (30% masy OC i 25% masy TC). Średnie stężenie SOC w sezonie niegrzewczym było statystycznie istotnie niższe i wynosiło 1.6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (22% masy OC i 18% masy TC).

Wtórne jony nieorganiczne

Stężenia wtórnych jonów nieorganicznych (SIA): SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ , wraz z ich udziałami w sumie SIA w sezonie grzewczym 2020/2021 i niegrzewczym 2021 w Nowym Targu przedstawiono na Rys. 7. Dla ciągów stężeń poszczególnych wtórnych jonów nieorganicznych nie stwierdzono występowania wartości odstających.



Rysunek 7. Stężenia [$\mu\text{g}/\text{m}^3$] jonów: SO_4^{2-} , NO_3^- i NH_4^+ i ich udziały [%] w sumie wtórnych jonów nieorganicznych (SIA) w sezonie grzewczym (HEAT) i niegrzewczym (NON-H) w Nowym Targu.

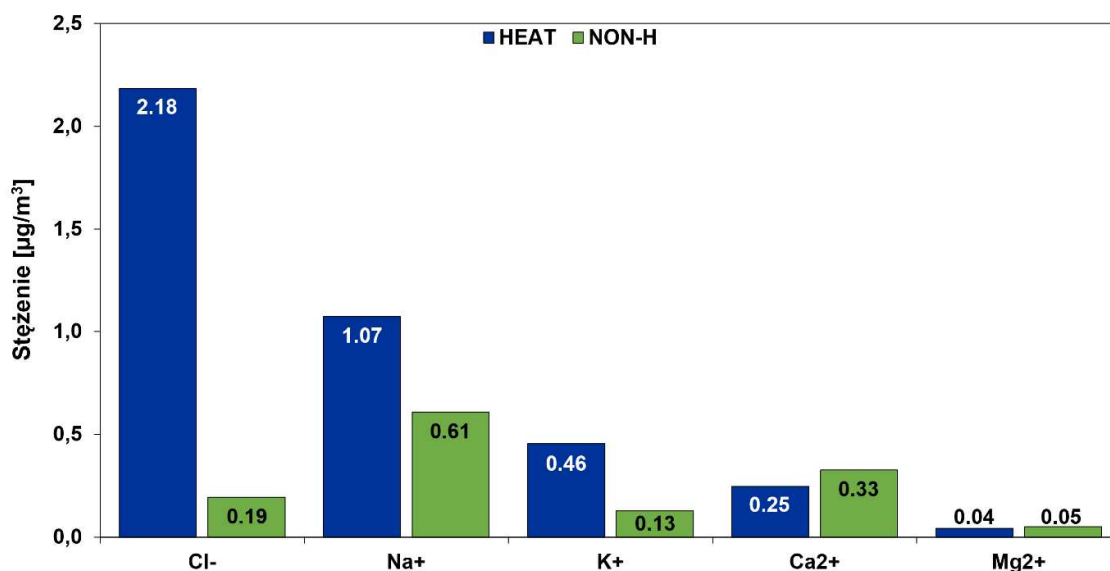
Średnie stężenie SIA w sezonie grzewczym 2020/2021 wynosiło 6.9 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ i było ponad 2-krotnie wyższe niż w sezonie niegrzewczym 2021 (3.0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$). Największym średnim udziałem w SIA w całym okresie pomiarowym charakteryzowały się jony SO_4^{2-} (2.4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$; 51% masy SIA), następnie jony NO_3^- (1.3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$; 28.0%), zaś najmniejszą zawartość w SIA wykazywały jony NH_4^+ (1.0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$; 21%). Stężenia wszystkich wtórnych jonów nieorganicznych wykazywały silną zmienność sezonową, ze statystycznie istotnie wyższymi wartościami w sezonie grzewczym, w którym obserwowano ponad 1.5-krotnie wyższe stężenia SO_4^{2-} , 3-krotnie wyższe stężenia NO_3^- oraz blisko 3.5-krotnie wyższe stężenia NH_4^+ .

Udział SO_4^{2-} w SIA w sezonie niegrzewczym wzrastał do blisko 61%, przy statystycznie istotnie niższym udziale w sezonie grzewczym (45%). Z kolei udziały NO_3^- i NH_4^+ w SIA były statystycznie istotnie wyższe w sezonie grzewczym, wzrastając odpowiednio do 30% i 25%.

Całkowity udział zanieczyszczeń wtórnych (SOC + SIA) w masie PM_{10} pozostaje na zbliżonym poziomie, niezależnie od pory roku, przyjmując wartości od 22% w sezonie niegrzewczym do 24% w sezonie grzewczym, przy średniej wartości w całym okresie pomiarowym – 23.4%.

Pozostałe jony nieorganiczne

Stężenia pozostałych jonów nieorganicznych: chlorkowego (Cl^-), potasowego (K^+), sodowego (Na^+), wapniowego (Ca^{2+}) i magnezowego (Mg^{2+}) w sezonie grzewczym 2020/2021 i niegrzewczym 2021 w Nowym Targu przedstawiono na Rys. 8. Dla ciągów stężeń poszczególnych jonów nie stwierdzono występowania wartości odstających.



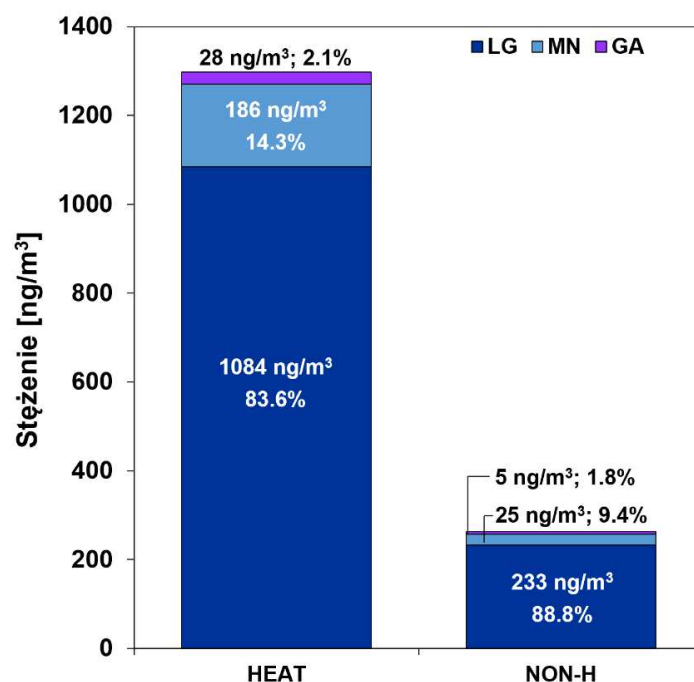
Rysunek 8. Stężenia [$\mu\text{g}/\text{m}^3$] jonów: Cl^- , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} i Mg^{2+} w sezonie grzewczym (HEAT) i niegrzewczym (NON-H) w Nowym Targu.

Na podstawie średnich stężeń w całym analizowanym okresie pomiarowym, pozostałe jony nieorganiczne można uporządkować w następującej kolejności: Cl^- ($1.09 \mu\text{g}/\text{m}^3$) > Na^+ ($0.82 \mu\text{g}/\text{m}^3$) > Ca^{2+} ($0.29 \mu\text{g}/\text{m}^3$) > K^+ ($0.28 \mu\text{g}/\text{m}^3$) > Mg^{2+} ($0.05 \mu\text{g}/\text{m}^3$).

Stężenia Cl^- , Na^+ i K^+ wykazywały silną zmienność sezonową, ze statystycznie istotnie wyższymi wartościami w sezonie grzewczym, w którym obserwowano blisko 11.5-krotnie wyższe stężenia Cl^- , ponad 1.5-krotnie wyższe stężenia Na^+ oraz ponad 3.5-krotnie wyższe stężenia K^+ . Natomiast stężenia Ca^{2+} i Mg^{2+} były statystycznie istotnie wyższe w sezonie niegrzewczym, wzrastając o około 30% w porównaniu z sezonem grzewczym.

Anhydro-cukry

Stężenia anhydro-cukrów: lewoglukozy, mannozy i galaktozy, wraz z ich udziałami w sumie anhydro-cukrów w sezonie grzewczym 2020/2021 i niegrzewczym 2021 w Nowym Targu przedstawiono na Rys. 9. Dla ciągów stężeń poszczególnych anhydro-cukrów nie stwierdzono występowania wartości odstających.



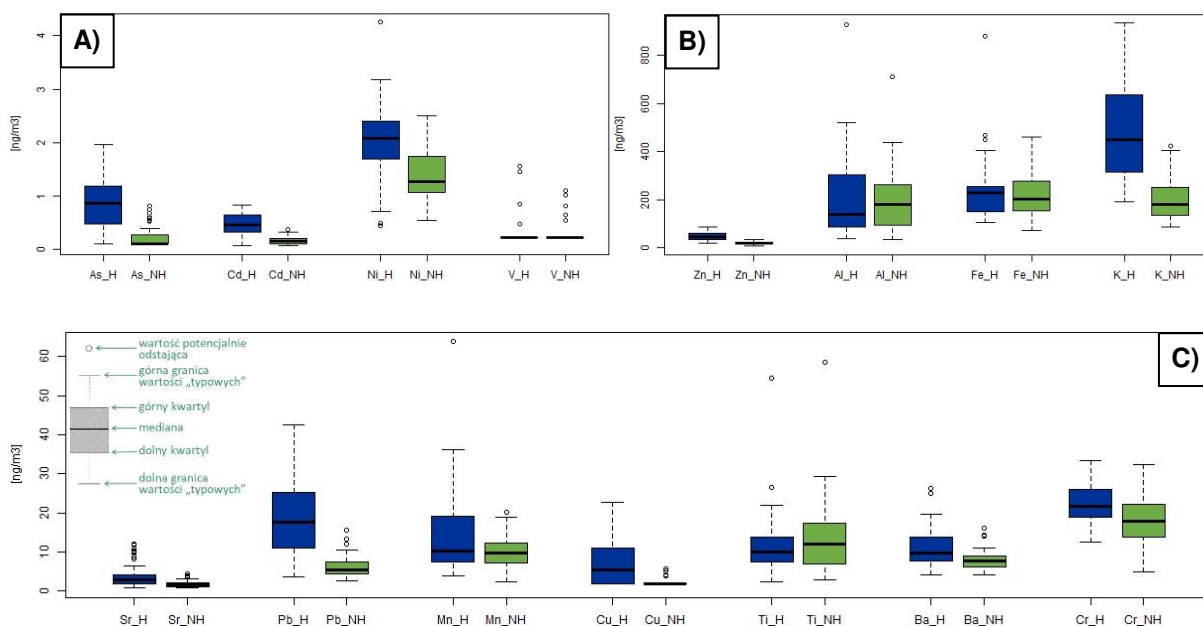
Rysunek 9. Stężenia [$\mu\text{g}/\text{m}^3$] lewoglukozy (LG), mannozy (MN) i galaktozy (GA) i ich udziały [%] w sumie anhydro-cukrów w sezonie grzewczym (HEAT) i niegrzewczym (NON-H) w Nowym Targu.

Średnie stężenie sumy anhydro-cukrów w sezonie grzewczym 2020/2021 wynosiło $1298 \text{ ng}/\text{m}^3$ i było blisko 5-krotnie wyższe niż w sezonie niegrzewczym 2021 ($263 \text{ ng}/\text{m}^3$). Największym średnim udziałem w całym okresie pomiarowym charakteryzował się lewoglukoza ($618 \text{ ng}/\text{m}^3$; 85% masy anhydro-cukrów), następnie mannoza ($98 \text{ ng}/\text{m}^3$; 13%), zaś najmniejszym – galaktoza ($15 \text{ ng}/\text{m}^3$; 2%). Stężenia wszystkich związków wykazywały silną zmienność sezonową, ze statystycznie istotnie wyższymi wartościami w sezonie grzewczym, w którym obserwowano ponad 4.5-krotnie wyższe stężenia lewoglukozy, ponad 7-krotnie wyższe stężenia mannozy oraz ponad 5-krotnie wyższe stężenia galaktozy.

W przypadku lewoglukozy i mannozy różnice pomiędzy średnimi udziałami w sezonach były statystycznie nieistotne. Z kolei udział galaktozy był statystycznie istotnie wyższy w sezonie grzewczym (2.1% i 1.8%, odpowiednio w sezonie grzewczym i niegrzewczym).

Pierwiastki śladowe

Rozkłady stężeń poszczególnych pierwiastków śladowych w sezonie grzewczym 2020/2021 i niegrzewczym 2021 w Nowym Targu przedstawiono w postaci wykresów pudełkowych na Rys. 10. Pierwiastki te pogrupowano ze względu na zakres obserwowanych stężeń dla większej przejrzystości grafik.



Rysunek 10. Rozkład stężeń [ng/m³] pierwiastków śladowych w sezonie grzewczym (H) i nie grzewczym (NH) w Nowym Targu: A): arsen (As), kadm (Cd), nikiel (Ni), wanad (V); B): cynk (Zn), glin (Al), żelazo (Fe), potas (K); C): stront (Sr), ołów (Pb), mangan (Mn), miedź (Cu), tytan (Ti), bar (Ba), chrom (Cr).

Analiza rozkładów stężeń poszczególnych pierwiastków śladowych wykazała, że dla niektórych z nich obserwowane były poziomy, które można zakwalifikować jako wartości odstające (potencjalnie błędne). Niemniej jednak, metody wykrywania wartości odstających opierają się o założenie o normalności rozkładu, które w przypadku zanieczyszczeń powietrza często nie jest spełnione, ze względu na występowanie tzw. epizodów smogowych charakteryzujących się bardzo wysokimi stężeniami pyłu zawieszonego. W analizowanym okresie, potencjalnie odstające stężenia niektórych pierwiastków śladowych były obserwowane albo w trakcie epizodów smogowych, albo występowały dla kilku pierwiastków w tym samym czasie, wskazując na krótkotrwałe nasilenie oddziaływania jednego ze źródeł emisji PM. W związku z tym, dla ciągów stężeń poszczególnych pierwiastków śladowych przyjęto brak występowania wartości odstających w rozumieniu błędów grubych.

Spośród analizowanych pierwiastków śladowych najwyższe średnie stężenia zaobserwowano w przypadku K (330 ng/m³), Fe (231 ng/m³) i Al (202 ng/m³), natomiast najniższe – w przypadku As (0.5 ng/m³), Cd (0.3 ng/m³) i V (0.3 ng/m³).

Pierwiastki można podzielić na 2 grupy w zależności od charakteru zmian sezonowych ich stężeń. Pierwsza grupa pierwiastków, obejmująca As, Ba, Cd, Cr, Cu, K, Ni, Pb, Sr, Zn, charakteryzuje się statystycznie istotnie wyższymi średnimi stężeniami w sezonie grzewczym. Dla pozostałych pierwiastków (Al, Fe, Mn, Ti, V) nie stwierdzono występowania statystycznie istotnych różnic pomiędzy analizowanymi sezonami.

3.1.3. Identyfikacja źródeł pyłu PM₁₀

W wyniku modelowania receptorowego z wykorzystaniem modelu PMF w Nowym Targu wyznaczono 5 typów źródeł pyłu PM₁₀, których profile przedstawiono w Tab. 6. Jest to najbardziej optymalne rozwiązanie, reprezentujące wiarygodną fizyczną interpretację zidentyfikowanych źródeł. Jest to jednocześnie rozwiązanie, dla którego prawie wszystkie

zmienne wykazywały symetryczny rozkład skalowanych reszt, oszacowanych przez model PMF, mieszczących się w przedziale -3 a $+3$. Uzyskano również bardzo silną korelację pomiędzy odtworzonym przez model i zmierzonym stężeniem pyłu ($R^2 = 0.96$). Analiza bootstrap wykazała, że wszystkie czynniki BS były przypisane do oryginalnych czynników w zakresie od 82% do 97% przypadków, spełniając zalecane przez przewodnik EPA PMF kryterium minimalnej ogólnej odtwarzalności czynników, wynoszące 80%. W przypadku wszystkich zidentyfikowanych źródeł nie zanotowano nieodwzorowanych czynników BS. Wskazuje to, że otrzymano dobrze zdefiniowane rozwiązanie PMF.

Tabela 6. Profile źródeł pyłu PM₁₀ w Nowym Targu zidentyfikowanych w analizie PMF.

Źródło	Akronim	Główne składniki*	Średni udział w PM ₁₀ [%]
Spalanie węgla – sektor komunalno-bytowy	NT_KB_W	Cl ⁻ , NH ₄ ⁺ , SOC, NO ₃ ⁻ , As, K ⁺	40.5
Spalanie biomasy – sektor komunalno-bytowy	NT_KB_BIOM	LG, GA, MN	9.8
Spalanie paliw – transport	NT_T_SPAL	POC, EC, Cd, Pb, Zn	21.0
Wietrzenie skał, procesy budowlane i transport (ścieranie)	NT_MIN+BUD+T	Ca ²⁺ , Mg ²⁺ , Mn, Al, Fe, Ti, Ba, Cr, Sr, Na ⁺ , NO ₃ ⁻	14.6
Aerozol wtórny	NT_SIA	SO ₄ ²⁻ , NH ₄ ⁺	14.1

* W tabeli uwzględniono składniki pyłu, dla których przynajmniej 30% masy składnika było związane z danym typem źródła.

Spalanie węgla – sektor komunalno-bytowy

Profil tego źródła, o największym udziale w całkowitym stężeniu PM₁₀ (40.5%), charakteryzowany jest przez znaczną część masy następujących składników pyłu: Cl⁻ (71% masy Cl⁻), NH₄⁺ (60%), SOC (44%), NO₃⁻ (36%), As (35%) oraz K⁺ (31%).

Wymienione substancje są przypisywane w literaturze do spalania węgla w instalacjach małej mocy w sektorze komunalno-bytowym (np. Juda-Rezler i in., 2020; Reizer i in., 2021). Choć rozpuszczalne w wodzie jony K⁺ i Cl⁻ są substancjami emitowanymi w znacznych ilościach ze spalania drewna, słomy i odpadów rolniczych (np. Nava i in., 2015), w licznych publikacjach naukowych podkreślono, że jony te mogą pochodzić także z procesów spalania węgla (np. Wu i in., 2016; Liu i in., 2017; Błaszczak i in., 2017; 2020). Należy podkreślić, że polski węgiel kamienny charakteryzuje się dużą zawartością chloru (Šyc i in. 2011; Mazurek i in., 2021). Nie można jednoznacznie wykluczyć, czy występujące w profilu tego źródła jony K⁺ i Cl⁻ mogą pochodzić w jakimś stopniu ze współspalania węgla i biomasy w instalacjach sektora komunalno-bytowego, jednak duża zawartość arsenu wskazuje na wyraźną dominację pyłu pochodzącego ze spalania węgla (np. Nava i in., 2015; Zhao i Luo, 2018). Poza wpływem źródeł sektora komunalno-bytowego zlokalizowanych na terenie miasta, w profilu źródła widoczne są także wysokie udziały wtórnych jonów nieorganicznych (60% masy NH₄⁺, 36% masy NO₃⁻), a także SOC (44% masy SOC), co wskazuje na istotny udział regionalnego transportu przetransformowanego aerozolu spoza obszaru miasta. Wtórny aerozol nieorganiczny powstaje w atmosferze w wyniku reakcji fotochemicznych z pierwotnych prekursorów gazowych (NO_x, SO₂, NH₃), emitowanych z różnych sektorów działalności człowieka (spalanie węgla, biomasy, emisja spalin samochodowych), natomiast wtórny aerozol

organiczny w wyniku utleniania lotnych związków organicznych (Seinfeld i Pandis, 2016). Należy podkreślić, że tworzenie aerozolu wtórnego SIA przebiega stosunkowo wolno – w przedziale godzin i dni (Seinfeld i Pandis, 2016) i w związku z tym, że może być on transportowany z dalekich odległości, wiązać go można zatem także z napływem zanieczyszczeń w skali ponadregionalnej. Warto podkreślić, że w warunkach ograniczonej dyspersji zanieczyszczeń powietrza (np. słaby wiatr lub cisza, wysokie ciśnienie atmosferyczne, inwersja termiczna) aerozol emitowany lokalnie może dłużej pozostawać w niewielkiej odległości od źródła emisji i ulegać opisanym transformacjom, przyczyniając się do powstawania materii wtórnej obserwowanej w profilu omawianego źródła. W wyniku powyższego wnioskowania, **źródło to zidentyfikowano jako pył pochodzący przede wszystkim ze spalania węgla w sektorze komunalno-bytowym, zarówno w źródłach lokalnych jak i bardziej odległych/regionalnych (NT_KB_W).**

Interpretację wyników modelowania receptorowego potwierdzają silne i istotne statystycznie korelacje składników PM₁₀ w sezonie grzewczym w porównaniu do sezonu niegrzewczego. Najsilniejsze zależności, o współczynniku r przekraczającym 0.850, zaobserwowano w sezonie grzewczym pomiędzy stężeniami pierwiastków As i K. Duża współzmienność tych składników może zatem wskazywać, że spalanie węgla i biomasy ma podobną dynamikę w czasie, dyktowaną najpewniej zmianami temperatury powietrza i potrzebą ogrzewania gospodarstw domowych, możliwe także, że paliwa te są w pewnym stopniu współspalane. W sezonie niegrzewczym korelacje pomiędzy wymienionymi pierwiastkami znacznie spadają, z uwagi na spadek intensywności emisji ze źródeł spalania paliw, co w konsekwencji skutkuje niższymi stężeniami zanieczyszczeń w powietrzu atmosferycznym.

W sezonie grzewczym zaobserwowano także silne korelacje pomiędzy jonem Cl⁻ a SOC i jonami SIA (odpowiednio 0.8 i 0.7–0.9), a także jonami SIA a pierwiastkami As oraz K ($r = 0.6 - 0.8$), co potwierdza sugerowaną obecność w powietrzu aerozolu przetworzonego, a co za tym idzie możliwe oddziaływanie źródeł odległych. Należy zaznaczyć, że wskazanie odległych obszarów źródłowych zanieczyszczeń pyłowych jest możliwe, ale wymaga zastosowania dodatkowych narzędzi badawczych.

Spalanie biomasy – sektor komunalno-bytowy

Profil źródła odpowiadający za ok. 10% stężenia PM₁₀ zidentyfikowano jako **spalanie biomasy w sektorze komunalno-bytowym (NT_KB_BIOM)**. Związany jest on z największą częścią masy anhydro-cukrów: lewoglukozy (69% masy lewoglukozy), galaktozy (57%) oraz mannozy (53%). Udział pozostałych substancji w profilu nie przekracza 20% masy każdego składnika PM.

Podczas spalania biomasy w temperaturze powyżej 300 °C, w wyniku dekompozycji celulozy powstaje lewoglukoza (1,6-anhydro-β-D-glukopiranoza), natomiast jego izomery mannoza (1,6-anhydro-β-D-mannopiranoza) i galaktoza (1,6-anhydro-β-D-galaktopiranoza) są produktami spalania hemicelulozy. Z uwagi na stabilność w środowisku i odporność na utlenianie fotochemiczne tych związków, są one powszechnie uznawane za markery spalania biomasy (np. Janoszka i Czaplicka, 2022). Dodatkowo, stosunek stężeń lewoglukozy i mannozy (6.4) oraz stężeń lewoglukozy i sumy mannozy i galaktozy (5.2) wskazuje, że w Nowym Targu cukry proste są najprawdopodobniej emitowane ze spalania drewna iglastego (Fabbri i in., 2009). Przy czym należy podkreślić, że w sezonie grzewczym spalane

jest głównie drewno i/lub pelet drzewny, natomiast obecność czynnika w sezonie niegrzewczym może wskazywać na spalanie odpadów zielonych.

Jak wspomniano wyżej, analiza korelacji stężeń poszczególnych składników pyłu wskazuje na dużą współzmienność stężeń substancji pochodzących ze spalania biomasy oraz węgla. Świadczy to o bardzo podobnej zmienności aktywności tych dwóch źródeł w czasie, a zatem wnioskować można, że spalanie biomasy związane jest, podobnie jak źródło NT_KB_W, z sektorem komunalno-bytowym.

Spalanie paliw – transport

W profilu tego źródła występuje znaczna część masy następujących składników pyłu: POC (40% masy POC), EC (40%), Cd (37%), Pb (34%) oraz Zn (31%). Źródło charakteryzuje się drugim największym udziałem w całkowitym stężeniu PM₁₀ (21%).

Znaczny udział pierwotnej materii węglowej (EC i POC) w profilu tego źródła wskazuje na lokalny charakter pochodzenia pyłu. Obecność węgla elementarnego oraz pierwotnego węgla organicznego wiązana jest z procesami spalania paliw płynnych w silnikach samochodowych (np. Amato i in., 2016, Cesari i in., 2018). Węgiel EC emitowany jest w większych ilościach ze spalania oleju napędowego, zaś OC – benzyny (Pant i in., 2013). Pierwiastki obecne w profilu źródła (Cd, Pb, Zn) mogą być uwalniane podczas spalania paliwa i oleju silnikowego, w procesach zachodzących w reaktorze katalitycznym, a także w wyniku korozji elementów silnika (Pant i in., 2013). W związku z powyższym, **źródło to zidentyfikowano jako źródło „świeżego” aerozolu, obejmujące emisje z lokalnego spalania paliw płynnych w sektorze transportu (NT_T_SPAL).**

Przebieg stężeń źródła w ciągu roku wskazuje na jego aktywność zarówno w sezonie grzewczym jak i niegrzewczym (patrz rozdział 3.1.4), co potwierdza jego związek z sektorem transportu. Wyższe stężenia obserwowane w sezonie grzewczym mogą mieć związek z większym nasileniem ruchu samochodowego w tym okresie, spowodowanym wzmożonym ruchem turystycznym w rejonie Podhala, znanego jako ważny ośrodek sportów zimowych, a także z mniej korzystnymi warunkami meteorologicznymi i drogowymi (np. niższe temperatury, opady śniegu, śliska nawierzchnia, zatory drogowe), powodującymi większe emisje jednostkowe z poszczególnych pojazdów.

W okresie grzewczym zaobserwowano silniejsze korelacje pomiędzy pierwiastkami Pb, Cd i Zn a EC i POC, niż pomiędzy tymi pierwiastkami a SOC, co sugeruje znaczny udział lokalnych źródeł spalania paliw ciekłych (ruch samochodowy). W sezonie niegrzewczym istotne i silne korelacje występują pomiędzy Pb a EC i POC, nie wykazano natomiast związku tego pierwiastka z SOC, co wskazuje na jego lokalne pochodzenie w tym okresie.

Wietrzenie skał, procesy budowlane i transport (ścieranie)

W profilu tego źródła, odpowiedzialnego za 14.6% całkowitego stężenia PM₁₀, występuje znaczna część masy następujących składników pyłu: Ca²⁺ (68% masy Ca²⁺), Mg²⁺ (66%), Mn (65%), Al (62%), Fe (62%), Ti (60%), Ba (43%), Cr (41%), Sr (34%), Na⁺ (34%) oraz NO₃⁻ (33%).

Czynnik ten charakteryzowany jest obecnością składników pyłu powszechnie występujących w skorupie ziemskiej i dostających się do atmosfery w wyniku wietrzenia skał. Ca²⁺, Mg²⁺, Mn, Al, Fe, Ti oraz Sr są szeroko uznawane za markery pyłu mineralnego (np.

Belis i in. 2013; Banerjee i in. 2015). Jednocześnie, wapń i magnez są jednymi z komponentów asfaltu, stosowanymi jako markery pyłu związanego z pracami budowlanymi (np. Cesari i in., 2018). Wysoki procent masy Ca^{2+} i Mg^{2+} w tym czynniku (odpowiednio 68% i 66% stężenia) może być zatem związany również z pyłem emitowanym podczas prac remontowo-budowlanych na terenie miasta. W profilu źródła występują również składniki związane z emisjami z sektora transportu: Mn, Ba, Cr, Ni, a także mniejsza masa Ni (21% masy Ni) i Zn (18% masy Zn). Pierwiastki te mogą być emitowane ze ścierania dróg, okładzin i klocków hamulcowych oraz opon (np. Pant i Harrison, 2013; Banerjee i in., 2015), a także ze spalania paliw i smarów, reaktorów katalitycznych, filtrów cząstek stałych czy korozji silnika (Pant i Harrison, 2013). Dodatkowo, w profilu źródła obserwowany jest niewielki udział EC (17% masy EC) i POC (17% masy POC), których emisja, jak już wcześniej wspomniano, związana jest z procesem niecałkowitego spalania paliw kopalnych i materiałów organicznych. Jednym z głównych zanieczyszczeń powietrza emitowanych z pojazdów są tlenki azotu (NO_x), które następnie ulegają utlenieniu do wtórnego jonu nieorganicznego NO_3^- . Obecność jonu Na^+ w profilu źródła z jednej strony może wynikać z faktu, że sód jest składnikiem skorupy ziemskiej i podobnie jak pozostałe składniki jest składową pyłu mineralnego, z drugiej zaś strony może być związana ze stosowaniem chemicznych środków odładzających do utrzymania dróg w okresie zimowym (np. Lough i in., 2005). W związku z powyższym, **czynnik ten można zidentyfikować jako źródło mieszane, składające się z pyłu mineralnego ze znacznym udziałem pyłu pochodzącego z prac budowlano-remontowych i/lub pyłu ze ścierania nawierzchni i części pojazdów (NT_MIN+BUD+T).**

Silny związek między jonami Ca^{2+} i Mg^{2+} ($r = 0.91$) potwierdza identyfikację źródła zawierającego pył mineralny i/lub budowlany. W sezonie niegrzewczym korelacja między jonami Ca^{2+} i Mg^{2+} nieco się osłabia ($r = 0.79$), jednak silne zależności pozostają między Ca^{2+} i Mg^{2+} a pierwiastkami związanymi z emisjami z transportu drogowego, takimi jak Mn i Fe, co świadczy o współwystępowaniu pyłu mineralnego oraz drogowego.

Aerozol wtórny

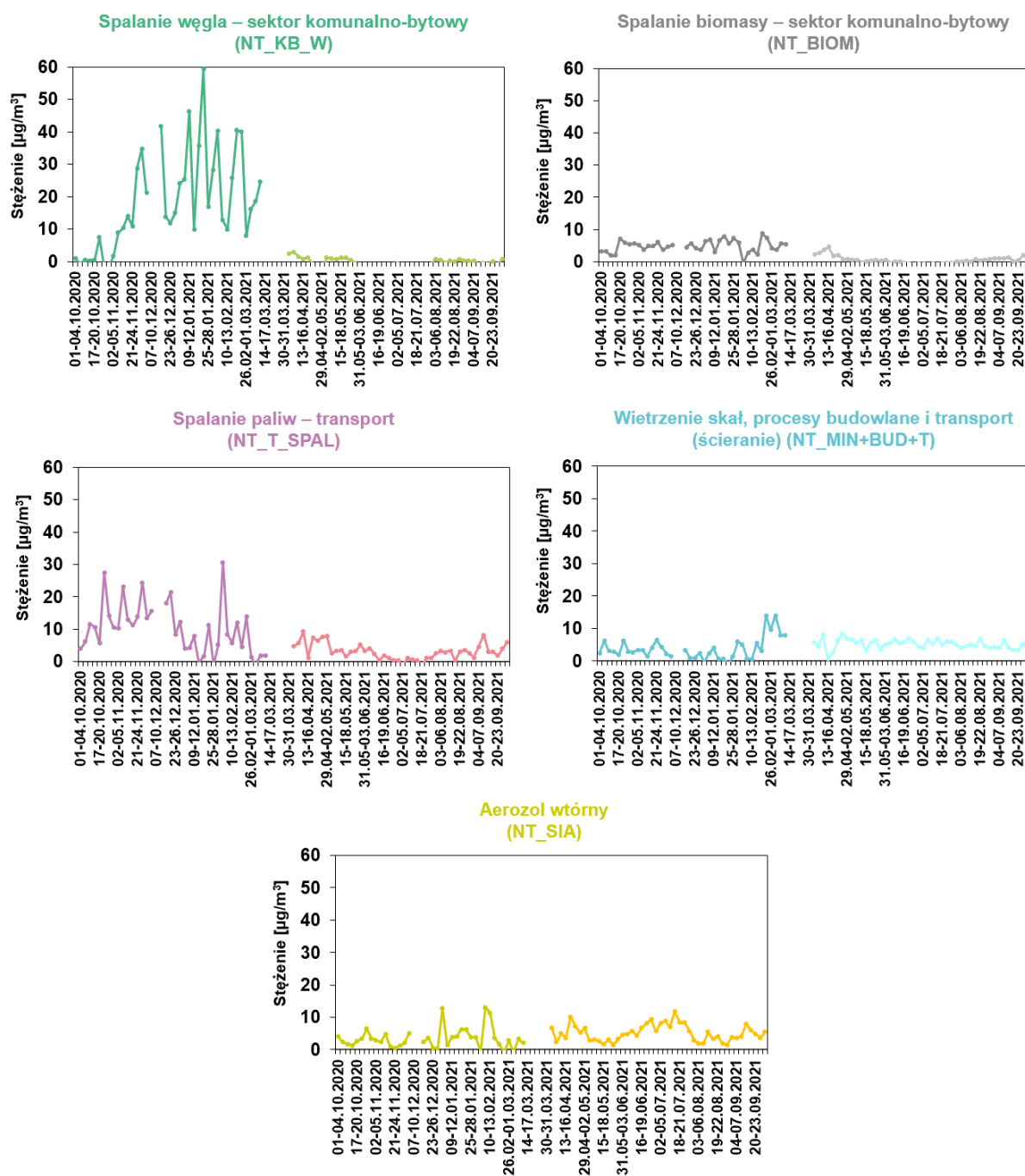
Profil tego źródła odpowiada za ok. 14% stężenia PM_{10} i charakteryzowany jest znaczną częścią masy następujących składników pyłu: SO_4^{2-} (48% masy SO_4^{2-}) oraz NH_4^+ (38%).

Źródło to zidentyfikowano jako aerozol wtórny (NT_SIA), ze względu na wysoki udział wtórnych jonów nieorganicznych SO_4^{2-} i NH_4^+ , powstających w wyniku reakcji fotochemicznych z udziałem prekursorów gazowych (SO_2 i NH_3). Obecność tych dwóch składników wskazuje na występowanie SIA głównie w postaci siarczanu amonu $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Potwierdza to również bardzo silna korelacja pomiędzy jonami SO_4^{2-} oraz NH_4^+ ($r = 0.88$ oraz $r = 0.96$, odpowiednio w sezonie grzewczym i niegrzewczym). Czynnikiem ten zawiera również istotny udział wtórnego węgla organicznego SOC (25% masy SOC), co może wskazywać na podobne procesy chemiczne prowadzące do powstania siarczanu amonu i wtórnego aerozolu organicznego (np. Waked i in., 2014), czego dowodzą również silne związki między SOC a jonami SIA ($r = 0.7 - 0.8$), zwłaszcza w sezonie niegrzewczym. W sezonie niegrzewczym korelacja między SOC a jonami SIA nieco się osłabia ($r = 0.50 - 0.55$), ale pozostaje statystycznie istotna. Profil chemiczny źródła obejmuje również kilka innych składników pyłu, spośród których największy udział mają Ni (27% masy Ni) i Pb (25% masy Pb) – pierwiastki związane z emisjami antropogenicznymi. Może to wskazywać na spalanie paliw stałych, zarówno z procesów spalania w sektorze komunalno-bytowym, jak i w procesach

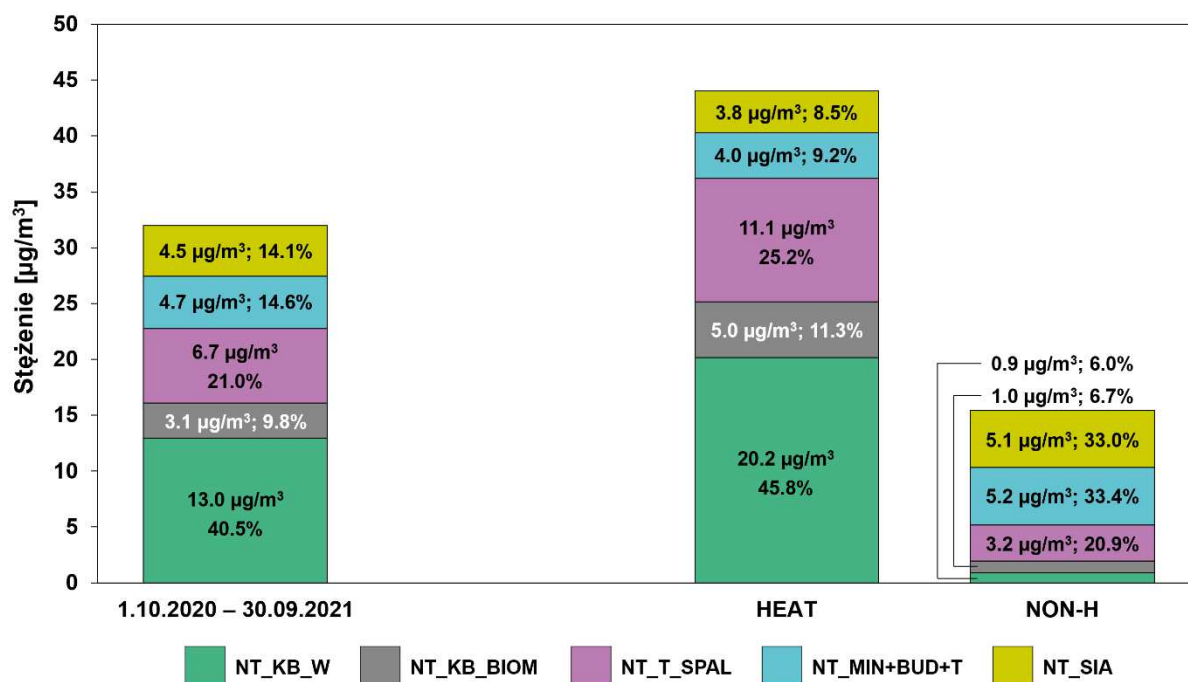
wysokotemperaturowych – jako regionalne i ponadregionalne, w tym transgraniczne, źródła pierwotne przyczyniające się do tworzenia SIA i SOC.

3.1.4. Określenie udziałów źródeł pyłu w stężeniach PM₁₀ w sezonie grzewczym i niegrzewczym

Przebieg dobowych stężeń zidentyfikowanych źródeł PM₁₀ w Nowym Targu oraz porównanie średnich stężeń i udziałów poszczególnych źródeł w trakcie sezonu grzewczego i niegrzewczego przedstawiono odpowiednio na Rys. 11 i 12.



Rysunek 11. Przebieg stężeń [$\mu\text{g}/\text{m}^3$] zidentyfikowanych źródeł PM₁₀ w Nowym Targu w okresie 1.10.2020 – 30.09.2021. Ciemne i jasne kolory linii oznaczają odpowiednio okres grzewczy (1.10.2020 – 31.03.2021) i niegrzewczy (1.04.2021 – 30.09.2021).



Rysunek 12. Stężenia [µg/m³] zidentyfikowanych źródeł pyłu i ich udziały [%] w całkowitym zidentyfikowanym stężeniu PM₁₀ w Nowym Targu w całym okresie pomiarowym oraz w sezonie grzewczym (HEAT) i niegrzewczym (NON-H).

W całym okresie pomiarowym głównymi zidentyfikowanymi źródłami PM₁₀ w Nowym Targu były czynniki związane ze spalaniem paliw stałych w sektorze komunalno-bytowym, tj. *Spalanie węgla – sektor komunalno-bytowy* (NT_KB_W) oraz *Spalanie biomasy – sektor komunalno-bytowy* (NT_KB_BIOM) (Rys. 12). Stanowiły one łącznie ponad 50% całkowitej masy PM₁₀ (średnie stężenie wynoszące 16.1 µg/m³). Sumaryczne stężenie PM₁₀ związane z tymi źródłami wykazywało wyraźną zmienność sezonową, ze statystycznie istotnie wyższymi poziomami w sezonie grzewczym – 25.2 µg/m³ (57.1% PM₁₀) w porównaniu z sezonem niegrzewczym – 1.9 µg/m³ (12.7% PM₁₀). Wynika to przede wszystkim z wyższych emisji ze spalania paliw kopalnych i biomasy, a także niekorzystnych warunków meteorologicznych w okresie jesienno-zimowym.

W sezonie grzewczym najwyższe stężenia PM₁₀, osiągające maksymalnie 60 µg/m³, związane były ze źródłem NT_KB_W. Jego oddziaływanie w okresie niegrzewczym było znacznie mniejsze, ze stężeniami oscylującymi w granicach 0–1 µg/m³, sporadycznie przekraczając 2–3 µg/m³ (kwiecień) (Rys. 11). Średnie stężenie PM₁₀ związane z tym źródłem w okresie grzewczym (20.2 µg/m³, 45.8% PM₁₀) było ponad 20-krotnie wyższe w porównaniu z sezonem niegrzewczym (0.9 µg/m³, 6.0% PM₁₀). Znacznie słabiej zarysowaną zmienność sezonową zaobserwowano dla drugiego największego źródła PM₁₀ w Nowym Targu – NT_T_SPAL. W przypadku tego źródła stężenia w sezonie grzewczym osiągały maksymalne wartości wynoszące 30 µg/m³, natomiast w okresie niegrzewczym zarejestrowano niższy spadek stężeń w porównaniu ze źródłem NT_KB_W. Stężenia w tym czasie wahały się w granicach 1–3 µg/m³, sporadycznie dochodząc do ok. 9 µg/m³ (Rys. 11). Średnie stężenie PM₁₀ związane z tym źródłem w sezonie grzewczym (11.1 µg/m³, 25.2% PM₁₀) było nieco ponad 3-krotnie wyższe niż w sezonie niegrzewczym (3.2 µg/m³, 20.9% PM₁₀). Zbliżony udział procentowy źródła w masie PM₁₀ w całym roku wskazuje, iż jest to źródło aktywne niezależnie od pory roku, co potwierdza jego interpretację jako związanego ze spalaniem paliw płynnych

w sektorze transportu.. Wyższe stężenia obserwowane w sezonie grzewczym mogą wynikać z nasilenia ruchu turystycznego w okresie zimowym oraz z mniej korzystnych warunków meteorologicznych i drogowych przyczyniających się do zwiększonych emisji. Najniższe, spośród trzech źródeł związanych ze spalaniem, stężenia PM₁₀ w sezonie grzewczym związane były ze spalaniem biomasy w sektorze komunalno-bytowym (NT_KB_BIOM), z maksymalnymi wartościami ok. 9 µg/m³. W sezonie niegrzewczym stężenia oscylowały w granicach 0–1 µg/m³, sporadycznie osiągając wyższe wartości (kwiecień, wrzesień), z maksimum wynoszącym 4.6 µg/m³ (Rys. 11). Średnie stężenie PM₁₀ związane z tym źródłem w sezonie grzewczym (5.0 µg/m³, 11.3% PM₁₀) było 5-krotnie wyższe w porównaniu z sezonem niegrzewczym (1.0 µg/m³, 6.7% PM₁₀).

Stężenia dwóch pozostałych źródeł PM₁₀ (NT_SIA, NT_MIN+BUD+T) charakteryzowały się odmiennym przebiegiem w ciągu roku, ze statystycznie istotnie wyższymi stężeniami w sezonie niegrzewczym. Źródła te odpowiadały za odpowiednio 14.1% oraz 14.6% masy PM₁₀ w całym okresie pomiarowym. Stężenia aerozolu wtórnego (NT_SIA) w sezonie niegrzewczym oscylowały wokół 5 – 8 µg/m³, z wartością maksymalną wynoszącą 11.7 µg/m³. Z kolei w sezonie grzewczym stężenia wahały się w granicach 1 – 4 µg/m³, sporadycznie przekraczając wartość 10 µg/m³ (Rys. 11). Średni udział stężeń związanych z tym źródłem w całkowitym stężeniu PM₁₀ w sezonie niegrzewczym (33.0%; 5.1 µg/m³) był blisko 4-krotnie wyższy niż w sezonie grzewczym (8.5%; 3.8 µg/m³) (Rys. 12). Stężenia źródła NT_MIN+BUD+T w sezonie niegrzewczym oscylowały wokół 5 – 7 µg/m³, z wartością maksymalną wynoszącą 8.4 µg/m³. Z kolei w sezonie grzewczym stężenia wahały się w granicach 2 – 4 µg/m³ (Rys. 11). Maksymalne stężenia (13 µg/m³) obserwowane były pod koniec lutego i na początku marca 2021, co może być związane z obecnością jonu Na⁺ w profilu źródła i zimowym utrzymaniem dróg (Rozdział 3.1.3). Średni udział stężeń związanych z tym źródłem w całkowitym stężeniu PM₁₀ w sezonie niegrzewczym (33.4%; 5.2 µg/m³) był ponad 3.5-krotnie wyższy niż w sezonie grzewczym (9.2%; 4.0 µg/m³) (Rys. 12).

3.2. ZABIERZÓW

W Zabierzowie pomiary stężenia pyłu zawieszonego PM₁₀ prowadzono w punkcie pomiarowym zlokalizowanym przy ul. Wapiennej (kod krajowy stacji: MpZabieWapie; kod międzynarodowy: PL0728A) (Rys. 13). Stacja należy do Głównego Inspektoratu Ochrony Środowiska – pomiary zostały uruchomione 1 stycznia 2019 roku.

W najbliższym otoczeniu stacji pomiarowej, w odległości do 150 m, znajduje się sklep z niewielkim parkingiem (bezpośrednie sąsiedztwo stacji), rynek miejski, ośrodek sportowo-rekreacyjny, tory kolejowe, a także parking Park & Ride. W dalszej odległości znajduje się zabudowa mieszkaniowa i pola uprawne (Rys. 13). W odległości ok. 300 m od stacji zlokalizowana jest droga krajowa nr 79, a dalej autostrada A4 i droga ekspresowa S52 (ok. 3 km od stacji), a także Międzynarodowy Port Lotniczy Kraków – Balice (ok. 4 km od stacji). W odległości ok. 750 m od stacji znajduje się Las Zabierzowski o powierzchni ok. 5 km², wchodzący w skład Tenczyńskiego Parku Krajobrazowego.



Rysunek 13. Lokalizacja stacji pomiarowej w Zabierzowie, ul. Wapienna (N: 50.116028, E: 19.800639).
 Źródło: <https://powietrze.gios.gov.pl>; <https://mapy.geoportal.gov.pl>.

3.2.1. Stężenia PM₁₀

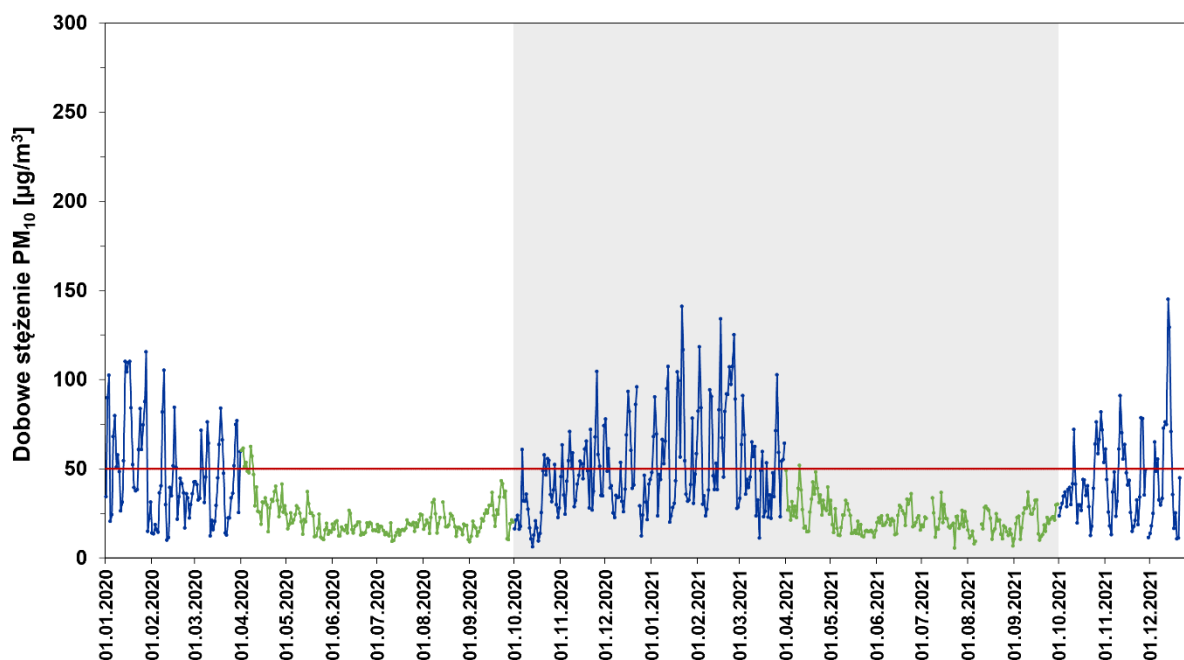
W Tab. 7 przedstawiono statystyki opisowe dla średnich dobowych stężeń pyłu PM₁₀, rejestrowanych w punkcie pomiarowym w Zabierzowie (ul. Wapienna) w okresie od 01.01.2020 do 31.12.2021, natomiast na Rys. 14 przedstawiono przebieg dobowych stężeń PM₁₀ w tym okresie.

Tabela 7. Statystyki opisowe dobowych stężeń pyłu PM₁₀ w Zabierzowie.

	2020	2021	Sezon grzewczy 2020/2021*	Sezon niegrzewczy 2021**
Liczba danych pomiarowych [-]	364	350	181	177
Pokrycie danych [%]	99.5	95.9	99.5	96.7
Stężenie minimalne [µg/m ³]	6.1	5.5	6.1	5.5
Stężenie maksymalne [µg/m ³]	115.5	145.0	140.9	51.8
Stężenie średnie [µg/m ³]	33.4	36.4	50.3	21.8
Mediana [µg/m ³]	25.6	27.8	45.3	21.1
Odchylenie standardowe [µg/m ³]	21.8	25.8	27.1	8.2
Liczba dni > LV ₂₄ [-]***	69	73	76	1

* Sezon grzewczy 2020/2021: 01.10.2020 – 31.03.2021; ** Sezon niegrzewczy 2021: 01.04.2021 – 30.09.2021;

*** Liczba dni >LV_{24h} – liczba dni z przekroczeniem dobowego poziomu dopuszczalnego PM₁₀



Rysunek 14. Przebieg dobowych stężeń PM_{10} [$\mu\text{g}/\text{m}^3$] w Zabierzowie w okresie 01.01.2020 – 31.12.2021. Stężenia w okresie grzewczym (1 października – 31 marca) i niegrzewczym (1 kwietnia – 30 września) zaznaczono odpowiednio kolorem granatowym i zielonym, czerwona linia wskazuje dobowy poziom dopuszczalny dla stężeń pyłu PM_{10} [$50 \mu\text{g}/\text{m}^3$]. Kolorem szarym zaznaczono okres, w którym analizowano skład chemiczny PM_{10} .

W obu analizowanych latach uzyskano wymagany Rozporządzeniem Ministra Klimatu i Środowiska z dnia 11 grudnia 2020 r. w sprawie dokonywania oceny poziomów substancji w powietrzu (Dz. U. 2020, poz. 2279) stopień kompletności danych w ciągu pomiarowym (>90%).

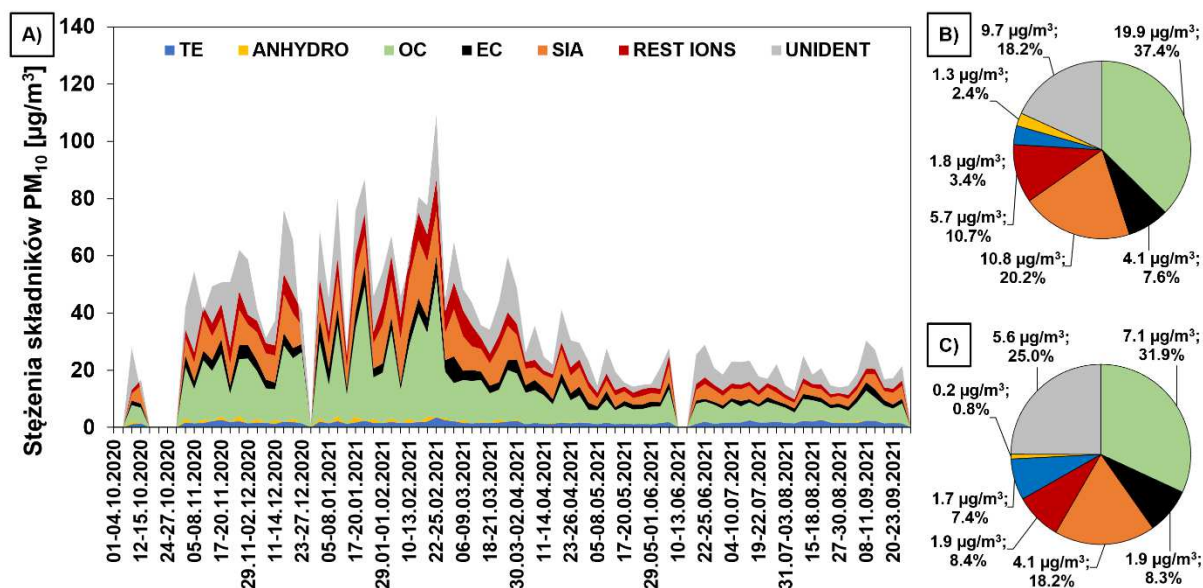
Średnie roczne stężenie PM_{10} w 2020 roku w Zabierzowie wyniosło $33.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ i nie przekroczyło poziomu dopuszczalnego dla średniorocznego stężenia PM_{10} ($40 \mu\text{g}/\text{m}^3$) zgodnego z Rozporządzeniem Ministra Środowiska z dnia 24 sierpnia 2012 r. w sprawie poziomów niektórych substancji w powietrzu (tekst jednolity – Dz.U. 2021, poz. 845). W analizowanym roku odnotowano łącznie 69 dni z dobowymi stężeniami PM_{10} wyższymi od poziomu dopuszczalnego dla średniodobowego stężenia PM_{10} , wynoszącego $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$, znacznie przekraczając dopuszczalną liczbę dni z przekroczeniem tego poziomu, tj. maksymalnie 35 dni w roku kalendarzowym (Rozp. MŚ z dn. 24 sierpnia 2012 r., tekst jednolity – Dz.U. 2021, poz. 845). Stężenia PM_{10} w 2020 r. wykazywały wyraźną zmienność sezonową (Rys. 14), z wyższymi stężeniami w okresie jesienno-zimowym. Najwyższe dobowe stężenie PM_{10} ($115.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$) zaobserwowano 28 stycznia, natomiast najniższe ($6.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$) 13 października (Tab. 7).

W roku 2021 obserwowano wyższe dobowe stężenia PM_{10} (Tab. 7). Średnie roczne stężenie PM_{10} wyniosło $36.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ i, podobnie jak w roku poprzednim, nie przekroczyło poziomu dopuszczalnego dla średniorocznego stężenia PM_{10} ($40 \mu\text{g}/\text{m}^3$). Odnotowano również więcej dni z dobowymi stężeniami PM_{10} wyższymi od poziomu dopuszczalnego dla stężenia średniodobowego ($50 \mu\text{g}/\text{m}^3$) – łącznie 73 przypadków przekroczeń. Stężenia PM_{10} w 2021 r. również wykazywały wyraźną zmienność sezonową (Rys. 14). Najwyższe dobowe stężenie PM_{10} ($145.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$) zaobserwowano 13 grudnia, natomiast najniższe ($5.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$) 23 lipca.

Stwierdzono występowanie wyraźnych różnic pomiędzy stężeniami PM₁₀ w sezonie grzewczym 2021/2020 (01.10.2020 – 31.03.2021) i niegrzewczym 2021 (01.04 – 30.09.2021) (Rys. 14). Średnie stężenie PM₁₀ w sezonie grzewczym (50.3 µg/m³) było ponad 2-krotnie wyższe niż w sezonie niegrzewczym (21.8 µg/m³), a dobowe stężenia PM₁₀ przyjmowały wartości z przedziału 6.1 – 140.9 µg/m³ (sezon grzewczy) oraz 5.5 – 51.8 µg/m³ (sezon niegrzewczy). Stężenia PM₁₀ wykazywały także znacznie większy rozrzut wokół wartości średniej, z odchyleniem standardowym wynoszącym 27.1 µg/m³, wobec 8.2 µg/m³ w sezonie niegrzewczym. W sezonie grzewczym 2020/2021 odnotowano łącznie 76 dni z przekroczeniem poziomu dopuszczalnego dla średniodobowego stężenia PM₁₀ (50 µg/m³), podczas gdy w sezonie niegrzewczym 2021 zanotowano 1 taki dzień (Tab. 7).

3.2.2. Porównanie składu pyłu PM₁₀ w sezonie grzewczym i niegrzewczym

Przebieg dobowych stężeń składników pyłu zawieszonego PM₁₀ w Zabierzowie w całym analizowanym okresie (01.10.2020 – 30.09.2021) oraz ich średnie bezwzględne (stężenia) i względne (%) udziały w masie pyłu zawieszonego PM₁₀ przedstawiono na Rys. 15.



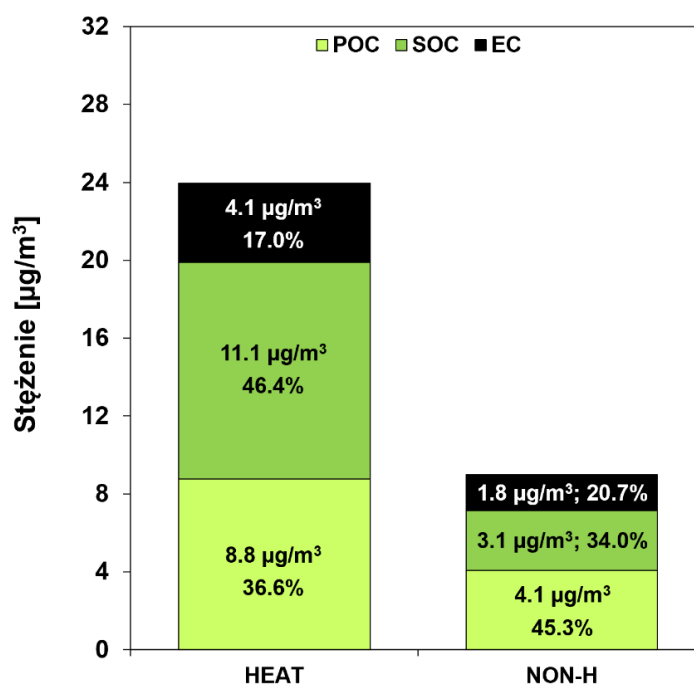
Rysunek 15. Przebieg dobowych stężeń składników PM₁₀ [µg/m³] (A) w Zabierzowie oraz średnie stężenia [µg/m³] i udziały [%] poszczególnych składników w sezonie grzewczym (01.10.2020 – 31.03.2021) (B) i niegrzewczym (1.04.2021 – 30.09.2021) (C). TE – pierwiastki śladowe, ANHYDRO – anhydro-cukry (lewoglukoza, mannoza, galaktoza), OC – węgiel organiczny, EC – węgiel elementarny, SIA – wtórne jony nieorganiczne (SO₄²⁻, NO₃⁻, NH₄⁺), REST IONS – pozostałe jony (Cl⁻, Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺), UNIDENT – nieoznaczone składniki.

Głównym składnikiem pyłu PM₁₀ w Zabierzowie był węgiel organiczny (OC), ze średnim udziałem w całym analizowanym okresie wynoszącym 35.6%. Drugim w kolejności składnikiem PM₁₀, ze średnim udziałem na poziomie 19.6%, były wtórne jony nieorganiczne (SIA; suma SO₄²⁻, NO₃⁻, NH₄⁺). Udział pozostałych składników PM₁₀ był znacznie mniejszy: jony nieorganiczne inne niż SIA (Cl⁻, Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺) stanowiły ok. 10.0%, węgiel elementarny (EC) – ok. 7.6%, suma 15 badanych pierwiastków – ok. 4.7%, a suma anhydro-cukrów – ok. 1.9% masy PM₁₀. Około 20.5% masy PM₁₀ pozostało nieoznaczone, obejmując związki nieanalizowane w tym opracowaniu, a także wodę związaną z cząstkami pyłu.

Stężenia poszczególnych składników PM₁₀ wykazywały wyraźną zmienność sezonową (Rys. 15), ze statystycznie istotnie wyższymi stężeniami wszystkich składników obserwowanymi w sezonie grzewczym, z wyjątkiem sumy 15 analizowanych pierwiastków śladowych. W przypadku udziału składników w całkowitej masie PM₁₀ zmiany sezonowe uzależnione były od składnika. W sezonie grzewczym statystycznie istotny wzrost udziału w masie PM₁₀ zaobserwowano w przypadku OC (37.4% i 31.9%, odpowiednio w sezonie grzewczym i niegrzewczym), jonów innych niż SIA (10.7% i 8.4%) i anhydro-cukrów (2.4% i 0.8%). Z kolei w sezonie niegrzewczym statystycznie istotnie wzrastał udział sumy pierwiastków śladowych (7.4% i 3.4%, odpowiednio w sezonie niegrzewczym i grzewczym). W przypadku EC i jonów SIA udziały w masie PM₁₀ w obu sezonach nie wykazały statystycznie istotnych różnic.

Materia węglowa

Stężenia węgla organicznego (OC) w podziale na pierwotny (POC) i wtórny (SOC) węgiel organiczny oraz węgla elementarnego (EC), wraz z ich udziałami w węglu całkowitym (TC = OC + EC) w sezonie grzewczym 2020/2021 i niegrzewczym 2021 w Zabierzowie przedstawiono na Rys. 16. Dla ciągów stężeń poszczególnych wskaźników materii węglowej nie stwierdzono występowania wartości odstających.



Rysunek 16. Stężenia [µg/m³] pierwotnego węgla organicznego (POC), wtórnego węgla organicznego (SOC) i węgla elementarnego (EC) i ich udziały [%] w węglu całkowitym (TC) w sezonie grzewczym (HEAT) i niegrzewczym (NON-H) w Zabierzowie.

Średnie stężenie TC w sezonie grzewczym 2020/2021 wynosiło 24.0 µg/m³ i było ponad 2.5-krotnie wyższe niż w sezonie niegrzewczym 2021 (9.0 µg/m³). Średni udział TC w masie PM₁₀ w całym analizowanym okresie wynosił 43.5%. W sezonie grzewczym udział ten wrażał do 45.0%, w sezonie niegrzewczym zaś był statystycznie istotnie niższy i wynosił 40.2% (Rys. 16). O wartości udziału TC w całkowitej masie PM₁₀ decydowały przede wszystkim zmiany udziału węgla organicznego. Udział OC w węglu całkowitym w sezonie grzewczym (83.0%) był statystycznie istotnie wyższy niż w sezonie niegrzewczym (79.3%). Z kolei udział EC w

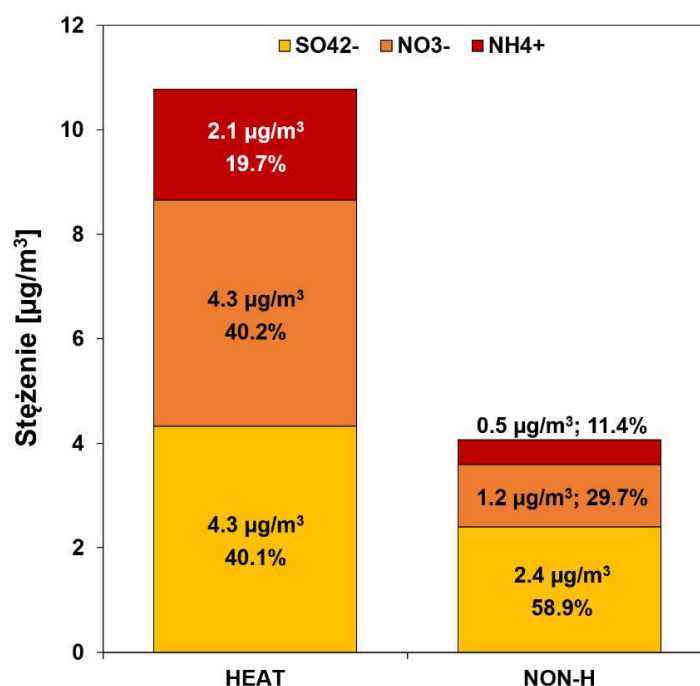
TC był statystycznie istotnie wyższy w sezonie niegrzewczym (20.7% i 17.0%, odpowiednio w sezonie niegrzewczym i grzewczym). Stężenia poszczególnych związków węglowych wykazywały silną zmienność sezonową, ze statystycznie istotnie wyższymi wartościami w sezonie grzewczym, w którym obserwowano ponad 2.5-krotnie wyższe stężenia OC oraz ponad 2-krotnie wyższe stężenia EC.

Stosunek stężeń węgla organicznego do węgla elementarnego (OC/EC) charakteryzował się statystycznie istotnie wyższymi wartościami w sezonie grzewczym. Stosunek OC/EC zmieniał się od 1.43 do 9.01 (średnio 4.95) w sezonie grzewczym oraz od 1.85 do 7.60 (średnio 4.10) w sezonie niegrzewczym.

Stężenia POC w całym okresie pomiarowym zmieniały się w szerokim zakresie – od 2.0 do 16.7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Średnie stężenie POC wynosiło 6.3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (48% masy OC i 39% masy TC), wzrastając w sezonie grzewczym do 8.8 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (44% masy OC i 37% masy TC). Średnie stężenie POC w sezonie niegrzewczym było statystycznie istotnie niższe i wynosiło 4.1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (57% masy OC i 45% masy TC). Zawartość POC w TC była niższa w sezonie grzewczym niż zawartość SOC, natomiast w sezonie niegrzewczym – wyższa. Stężenia SOC w całym okresie pomiarowym wahały się od 0.0 do 32.4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Średnie stężenie SOC wynosiło 6.9 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (52% masy OC i 43% masy TC), wzrastając w sezonie grzewczym do 11.1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (56% masy OC i 46% masy TC). Średnie stężenie SOC w sezonie niegrzewczym było statystycznie istotnie niższe i wynosiło 3.1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (43% masy OC i 34% masy TC).

Wtórne jony nieorganiczne

Stężenia wtórnych jonów nieorganicznych (SIA): SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ , wraz z ich udziałami w sumie SIA w sezonie grzewczym 2020/2021 i niegrzewczym 2021 w Zabierzowie przedstawiono na Rys. 17. Dla ciągów stężeń poszczególnych wtórnych jonów nieorganicznych nie stwierdzono występowania wartości odstających.



Rysunek 17. Stężenia [$\mu\text{g}/\text{m}^3$] jonów SO_4^{2-} , NO_3^- i NH_4^+ i ich udziały [%] w sumie wtórnych jonów nieorganicznych (SIA) w sezonie grzewczym (HEAT) i niegrzewczym (NON-H) w Zabierzowie.

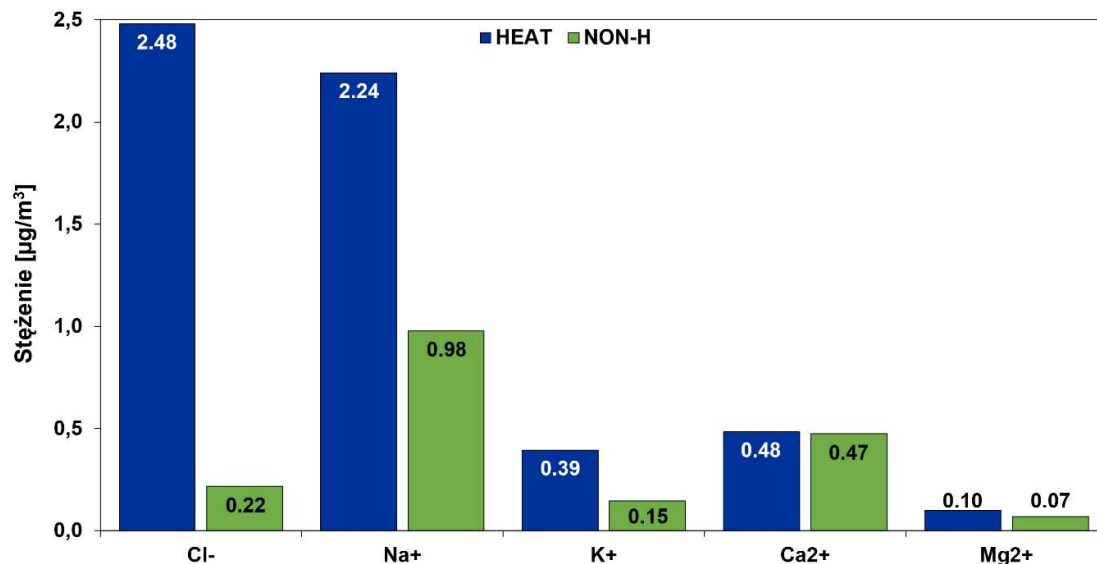
Średnie stężenie SIA w sezonie grzewczym 2020/2021 wynosiło $10.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ i było ponad 2.5-krotnie wyższe niż w sezonie niegrzewczym 2021 ($4.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$). Największym średnim udziałem w SIA w całym okresie pomiarowym charakteryzowały się jony SO_4^{2-} ($3.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$; 46% masy SIA), następnie jony NO_3^- ($2.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$; 37.0% masy SIA), zaś najmniejszą zawartość w SIA wykazywały jony NH_4^+ ($1.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$; 17% masy SIA). Stężenia wszystkich wtórnych jonów nieorganicznych wykazywały silną zmienność sezonową, ze statystycznie istotnie wyższymi wartościami w sezonie grzewczym, w którym obserwowano ponad 1.5-krotnie wyższe stężenia SO_4^{2-} , 3.5-krotnie wyższe stężenia NO_3^- oraz ponad 4-krotnie wyższe stężenia NH_4^+ .

Udział SO_4^{2-} w SIA w sezonie niegrzewczym wzrastał do blisko 59%, przy statystycznie istotnie niższym udziale w sezonie niegrzewczym (40%). Z kolei udziały NO_3^- i NH_4^+ w SIA były statystycznie istotnie wyższe w sezonie grzewczym, wzrastając odpowiednio do 40% i blisko 20%.

Całkowity udział zanieczyszczeń wtórnych (SOC + SIA) w masie PM_{10} przyjmował wartości od 32% w sezonie niegrzewczym do 41% w sezonie grzewczym, przy średniej wartości w całym okresie pomiarowym – 38.2%.

Pozostałe jony nieorganiczne

Stężenia pozostałych jonów nieorganicznych: chlorkowego (Cl^-), potasowego (K^+), sodowego (Na^+), wapniowego (Ca^{2+}) i magnezowego (Mg^{2+}) w sezonie grzewczym 2020/2021 i niegrzewczym 2021 w Zabierzowie przedstawiono na Rys. 18. Dla ciągów stężeń poszczególnych jonów nie stwierdzono występowania wartości odstających.



Rysunek 18. Stężenia [$\mu\text{g}/\text{m}^3$] jonów: Cl^- , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} i Mg^{2+} w sezonie grzewczym (HEAT) i niegrzewczym (NON-H) w Zabierzowie.

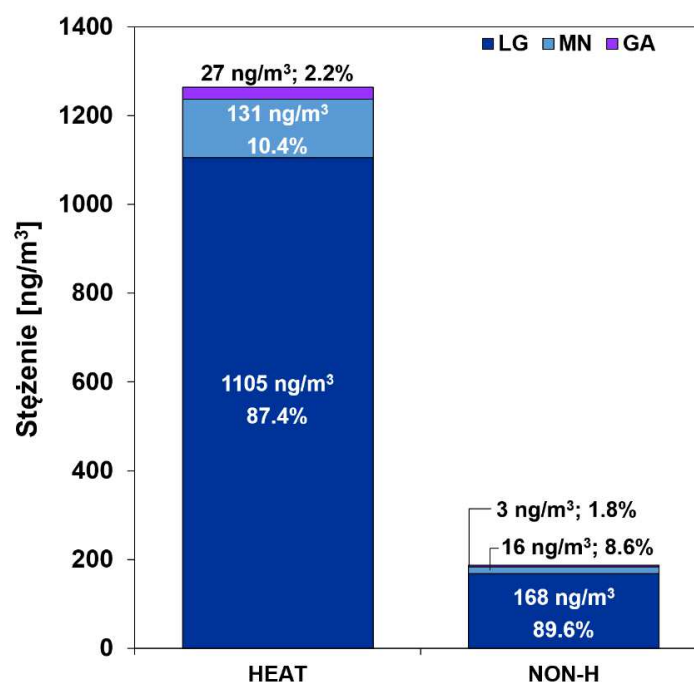
Na podstawie średnich stężeń w całym analizowanym okresie pomiarowym, pozostałe jony nieorganiczne można uporządkować w następującej kolejności: Na^+ ($1.58 \mu\text{g}/\text{m}^3$) > Cl^- ($1.29 \mu\text{g}/\text{m}^3$) > Ca^{2+} ($0.48 \mu\text{g}/\text{m}^3$) > K^+ ($0.26 \mu\text{g}/\text{m}^3$) > Mg^{2+} ($0.08 \mu\text{g}/\text{m}^3$).

Stężenia wszystkich jonów, poza Ca^{2+} , wykazywały silną zmienność sezonową, ze statystycznie istotnie wyższymi wartościami w sezonie grzewczym, w którym obserwowano

ponad 11-krotnie wyższe stężenia Cl^- , ponad 2-krotnie wyższe stężenia Na^+ , ponad 2.5-krotnie wyższe stężenia K^+ oraz blisko 1.5-krotnie wyższe stężenia Mg^{2+} . Z kolei stężenia Ca^{2+} były w obu sezonach na zbliżonym poziomie (różnica statystycznie nieistotna).

Anhydro-cukry

Stężenia anhydro-cukrów: lewoglukozy, mannozy i galaktozy, wraz z ich udziałami w sumie anhydro-cukrów w sezonie grzewczym 2020/2021 i niegrzewczym 2021 w Zabierzowie przedstawiono na Rys. 19. Dla ciągów stężeń poszczególnych anhydro-cukrów nie stwierdzono występowania wartości odstających.

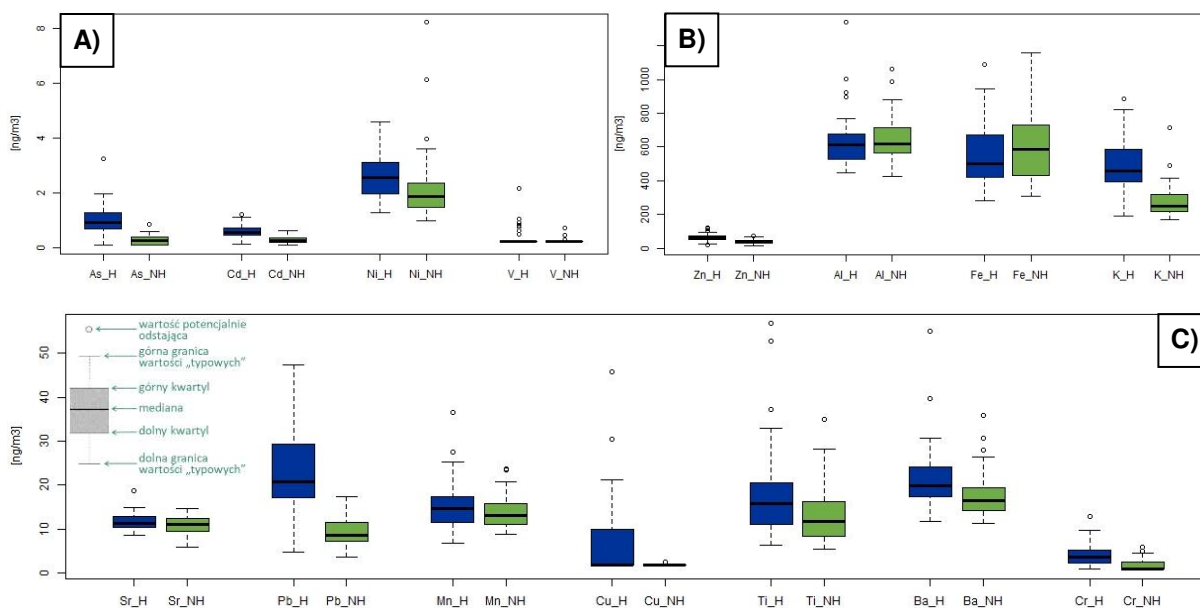


Rysunek 19. Stężenia [$\mu\text{g}/\text{m}^3$] lewoglukozy (LG), mannozy (MN) i galaktozy (GA) i ich udziały [%] w sumie anhydro-cukrów w sezonie grzewczym (HEAT) i niegrzewczym (NON-H) w Zabierzowie.

Średnie stężenie sumy anhydro-cukrów w sezonie grzewczym 2020/2021 wynosiło $1264 \text{ ng}/\text{m}^3$ i było ponad 6.5-krotnie wyższe niż w sezonie niegrzewczym 2021 ($187 \text{ ng}/\text{m}^3$). Największym średnim udziałem w całym okresie pomiarowym charakteryzował się lewoglukoza ($613 \text{ ng}/\text{m}^3$; 88% masy anhydro-cukrów), następnie mannoza ($71 \text{ ng}/\text{m}^3$; 10%), zaś najmniejszym – galaktoza ($15 \text{ ng}/\text{m}^3$; 2%). Stężenia wszystkich związków wykazywały silną zmienność sezonową, ze statystycznie istotnie wyższymi wartościami w sezonie grzewczym, w którym obserwowano ponad 6.5-krotnie wyższe stężenia lewoglukozy, ponad 8-krotnie wyższe stężenia mannozy oraz 9-krotnie wyższe stężenia galaktozy. W przypadku wszystkich anhydro-cukrów różnice pomiędzy średnimi udziałami w obu sezonach były statystycznie nieistotne.

Pierwiastki śladowe

Rozkłady stężeń poszczególnych pierwiastków śladowych w sezonie grzewczym 2020/2021 i niegrzewczym 2021 w Zabierzowie przedstawiono w postaci wykresów pudełkowych na Rys. 20. Pierwiastki te pogrupowano ze względu na zakres obserwowanych stężeń dla większej przejrzystości grafik.



Rysunek 20. Rozkład stężeń [ng/m³] pierwiastków śladowych w sezonie grzewczym (H) i nie grzewczym (NH) w Zabierzowie: A): arsen (As), kadm (Cd), nikiel (Ni), wanad (V); B): cynk (Zn), glin (Al), żelazo (Fe), potas (K); C): stront (Sr), ołów (Pb), mangan (Mn), miedź (Cu), tytan (Ti), bar (Ba), chrom (Cr).

Podobnie jak w przypadku Nowego Targu, analiza rozkładów stężeń poszczególnych pierwiastków śladowych w Zabierzowie wykazała, że dla niektórych z nich obserwowane były poziomy, które można zakwalifikować jako wartości odstające (potencjalnie błędne). Analogiczna jak dla Nowego Targu droga wnioskowania doprowadziła jednak i w tym przypadku do konkluzji, iż dla ciągów stężeń poszczególnych pierwiastków śladowych w Zabierzowie przyjęto brak występowania wartości odstających w rozumieniu błędów grubych.

Spośród analizowanych pierwiastków śladowych najwyższe średnie stężenia zaobserwowano w przypadku Al (645 ng/m³), Fe (574 ng/m³) i K (378 ng/m³), natomiast najniższe – w przypadku As (0.6 ng/m³), Cd (0.4 ng/m³) i V (0.3 ng/m³).

Pierwiastki można podzielić na 2 grupy w zależności od charakteru zmian sezonowych ich stężeń. Pierwsza grupa pierwiastków, obejmująca As, Ba, Cd, Cr, Cu, K, Ni, Pb, Ti, Zn, charakteryzuje się statystycznie istotnie wyższymi średnimi stężeniami w sezonie grzewczym. Dla pozostałych pierwiastków (Al, Fe, Mn, Sr, V) nie stwierdzono statystycznie istotnych różnic pomiędzy analizowanymi sezonami.

3.2.3. Identyfikacja źródeł pyłu PM₁₀

W wyniku modelowania receptorowego z wykorzystaniem modelu PMF w Zabierzowie wyznaczono 7 typów źródeł pyłu PM₁₀, których profile przedstawiono w Tab. 8. Jest to najbardziej optymalne rozwiązanie, reprezentujące wiarygodną fizyczną interpretację zidentyfikowanych źródeł. Jest to jednocześnie rozwiązanie, dla którego prawie wszystkie zmienne wykazywały symetryczny rozkład skalowanych reszt oszacowanych przez model PMF, mieszczących się w przedziale -3 a +3. Uzyskano również bardzo silną korelację pomiędzy odtworzonym przez model i zmierzonym stężeniem pyłu ($R^2 = 0.91$). Analiza bootstrap wykazała, że wszystkie czynniki BS były przypisane do oryginalnych czynników w zakresie od 84% do 99% przypadków, spełniając zalecane przez przewodnik EPA PMF kryterium minimalnej ogólnej odtwarzalności czynników, wynoszące 80%. W przypadku

wszystkich zidentyfikowanych źródeł nie zanotowano nieodwzorowanych czynników BS. Wskazuje to, że otrzymano dobrze zdefiniowane rozwiązanie PMF.

Tabela 8. Źródła pyłu PM₁₀ w Zabierzowie zidentyfikowane w analizie PMF.

Źródło	Akronim	Główne składniki*	Średni udział w PM ₁₀ [%]
Spalanie węgla – sektor komunalno-bytowy	ZAB_KB_W	SOC, Cl ⁻ , NH ₄ ⁺ , As	32.6
Spalanie biomasy – sektor komunalno-bytowy	ZAB_KB_BIOM	LG, GA, MN	11.2
Spalanie paliw – transport	ZAB_T_SPAL	EC, POC	13.9
Wietrzenie skał i procesy budowlane	ZAB_MIN+BUD	Ca ²⁺ , Mg ²⁺ , Ti, Mn, Fe	12.4
Wietrzenie skał i transport (ścieranie)	ZAB_MIN+T	Sr, Al, Ba, Fe, Ni	12.2
Aerozol wtórny	ZAB_SIA	NH ₄ ⁺ , SO ₄ ²⁻ , NO ₃ ⁻	9.2
Zimowe utrzymanie nawierzchni – transport	ZAB_T_ZIM	Na ⁺	8.5

* W tabeli uwzględniono składniki pyłu, dla których przynajmniej 30% masy składnika było związane z danym typem źródła.

Spalanie węgla – sektor komunalno-bytowy

Profil tego źródła charakteryzowany jest przez znaczną część masy następujących składników pyłu: SOC (65% masy SOC), Cl⁻ (58%), NH₄⁺ (37%) oraz As (36%).

Wymienione składniki pyłu, w tym przede wszystkim jony Cl⁻ i As, a także obecne w profilu źródła w mniejszej ilości Pb (25% masy Pb) i K⁺ (23% masy K⁺), są przypisywane w literaturze do spalania zarówno węgla, jak i biomasy, w instalacjach małej mocy w sektorze komunalno-bytowym (np. Wu i in., 2016; Błaszczak i in., 2017; 2020). Należy podkreślić, że polski węgiel kamienny charakteryzuje się dużą zawartością chloru (Šyc i in. 2011; Mazurek i in., 2021). Bardzo silna korelacja K⁺ z jonami Cl⁻ ($r = 0.85$) może sugerować obecność soli KCl w powietrzu w Zabierzowie. Nie można jednoznacznie wykluczyć, czy występujące w profilu tego źródła jony K⁺ i Cl⁻ mogą pochodzić w jakimś stopniu ze współspalania węgla i biomasy w instalacjach sektora komunalno-bytowego, jednak duża zawartość arsenu wskazuje na wyraźną dominację pyłu pochodzącego ze spalania węgla (np. Nava i in., 2015; Zhao i Luo, 2018). Poza wpływem źródeł sektora komunalno-bytowego zlokalizowanych na terenie miasta, w profilu źródła widoczny jest także wysoki udział wtórnego węgla organicznego SOC (65% masy SOC) oraz wtórnego jonu nieorganicznego NH₄⁺ (37% masy NH₄⁺), co wskazuje na znaczny udział regionalnego transportu przetransformowanego aerozolu spoza obszaru miasta. Wtórny aerozol nieorganiczny powstaje w atmosferze w wyniku reakcji fotochemicznych z pierwotnych prekursorów gazowych (w tym przypadku NH₃), natomiast wtórny aerozol organiczny w wyniku utleniania lotnych związków organicznych, a tworzenie aerozolu wtórnego przebiega stosunkowo wolno – w przedziale godzin i dni (Seinfeld i Pandis, 2016). Należy podkreślić, że tworzenie aerozolu wtórnego SIA przebiega stosunkowo wolno – w przedziale godzin i dni (Seinfeld i Pandis, 2016) i w związku z tym może być on transportowany z dalekich odległości, co można wiązać z napływem zanieczyszczeń w skali ponadregionalnej. Warto podkreślić, że w warunkach ograniczonej dyspersji zanieczyszczeń powietrza (np. słaby wiatr lub cisza, wysokie ciśnienie atmosferyczne, inwersja termiczna) aerozol emitowany

lokalnie może dłużej pozostawać w niewielkiej odległości od źródła emisji i ulegać opisanym transformacjom, przyczyniając się do powstawania materii wtórnej obserwowanej w profilu omawianego źródła. W wyniku powyższego wnioskowania, **źródło to zidentyfikowano jako pył pochodzący przede wszystkim ze spalania węgla w sektorze komunalno-bytowym, zarówno w źródłach odległych (regionalnych), jak i lokalnych (ZAB_KB_W).**

Interpretację wyników modelowania receptorowego potwierdzają silne i istotne statystycznie korelacje składników PM₁₀ w sezonie grzewczym w porównaniu do sezonu niegrzewczego. W sezonie grzewczym silne zależności ($r = 0.5 - 0.7$) występują pomiędzy markerami spalania węgla i biomasy (Cl⁻, K⁺, As, Pb). Duża współzmiennność tych składników może zatem wskazywać, że spalanie węgla i biomasy ma podobną dynamikę w czasie, dyktowaną najpewniej zmianami temperatury powietrza i potrzebą ogrzewania gospodarstw domowych; możliwe także, że paliwa te są w pewnym stopniu współspalane. Z kolei wysokie korelacje ($r = 0.6 - 0.7$) pomiędzy SOC i NH₄⁺ a markerami spalania węgla i biomasy, potwierdzają sugerowaną obecność w powietrzu aerozolu przetworzonego, a co za tym idzie możliwe oddziaływanie źródeł odległych. Należy zaznaczyć, że wskazanie odległych obszarów źródłowych zanieczyszczeń pyłowych jest możliwe, ale wymaga zastosowania dodatkowych narzędzi badawczych. Wzmocnieniem tezy o obecności aerozolu przetworzonego są znacznie silniejsze korelacje stężeń Cl⁻ i As z SOC niż z POC. W sezonie niegrzewczym korelacje pomiędzy powyższymi składnikami PM znacznie spadają i dodatkowo są statystycznie nieistotne.

Spalanie biomasy – sektor komunalno-bytowy

Profil **źródła zidentyfikowanego jako spalanie biomasy w sektorze komunalno-bytowym (ZAB_KB_BIOM)** związany jest z największą częścią masy anhydro-cukrów: mannozanu (67% masy mannozanu), galaktozanu (66%) oraz lewoglukoza (66%). Udział pozostałych substancji w profilu nie przekracza 20% masy każdego składnika PM.

Podczas spalania biomasy w temperaturze powyżej 300 °C, w wyniku dekompozycji celulozy powstaje lewoglukoza (1,6-anhydro-β-D-glukopiranoza), natomiast jego izomery mannozan (1,6-anhydro-β-D-mannopiranoza) i galaktozan (1,6-anhydro-β-D-galaktopiranoza) są produktami spalania hemicelulozy. Z uwagi na stabilność w środowisku i odporność na utlenianie fotochemiczne tych związków, są one powszechnie uznawane za markery spalania biomasy (np. Janoszka i Czaplicka, 2022). Dodatkowo, stosunek stężeń lewoglukozy i mannozanu (8.7) oraz stężeń lewoglukozy i sumy mannozanu i galaktozanu (7.2) wskazuje, że w Zabierzowie cukry proste są najprawdopodobniej emitowane ze jednoczesnego spalania drewna iglastego i liściastego (Fabbri i in., 2009). Przy czym należy podkreślić, że w sezonie grzewczym spalane jest głównie drewno i/lub pelet drzewny, natomiast obecność czynnika w sezonie niegrzewczym może wskazywać na spalanie odpadów zielonych.

Jak wspomniano wyżej, analiza korelacji stężeń poszczególnych składników pyłu wskazuje na dużą współzmiennność stężeń substancji pochodzących ze spalania biomasy oraz węgla. Świadczy to o bardzo podobnej zmienności aktywności tych dwóch źródeł w czasie, a zatem wnioskować można, że spalanie biomasy związane jest, podobnie jak źródło ZAB_KB_W, z sektorem komunalno-bytowym.

Spalanie paliw – transport

W profilu tego źródła dominuje znaczna część masy pierwotnej materii węglowej: EC (37% masy EC) i POC (32%). Wśród pozostałych substancji, największy udział w profilu ma Pb (około 20% masy Pb). Źródło charakteryzuje się drugim największym udziałem w całkowitym stężeniu PM₁₀ (13.9%).

Znaczny udział pierwotnej materii węglowej (EC i POC) w profilu tego źródła wskazuje na lokalny charakter pochodzenia pyłu. Obecność węgla elementarnego oraz pierwotnego węgla organicznego wiązana jest z procesami spalania paliw płynnych w silnikach samochodowych (np. Amato i in., 2016, Cesari i in., 2018). Węgiel EC emitowany jest w większych ilościach ze spalania oleju napędowego, zaś OC – benzyny (Pant i in., 2013). Znaczny udział pierwotnej materii węglowej wskazuje na lokalne pochodzenie pyłu. Obecny w profilu pierwiastek Pb jest powszechnie występującym w literaturze markerem emisji związanych z transportem drogowym, zarówno ze spalania paliw płynnych (oleju napędowego, benzyny, oleju smarowego), jak i ze ścierania i korozji okładzin i klocków hamulcowych oraz elementów silnika (np. Banerjee i in., 2015, Amato i in., 2016). W związku z powyższym, **źródło to zidentyfikowano jako źródło „świeżego” aerozolu, obejmujące emisje z lokalnego spalania paliw płynnych w sektorze transportu (ZAB_T_SPAL).**

Przebieg stężeń źródła w ciągu roku wskazuje na jego aktywność zarówno w sezonie grzewczym jak i niegrzewczym (patrz rozdział 3.2.4), co potwierdza jego związek z sektorem transportu. Wyższe stężenia obserwowane w sezonie grzewczym mogą wynikać z większego nasilenia ruchu samochodowego w tym okresie, a także z mniej korzystnych warunków meteorologicznych i drogowych (np. niższe temperatury, opady śniegu, śliska nawierzchnia, zatory drogowe), powodujących większe emisje jednostkowe z poszczególnych pojazdów.

Zarówno w okresie grzewczym jak i niegrzewczym zaobserwowano silniejsze korelacje pomiędzy Pb a EC i POC, niż pomiędzy Pb a SOC, co potwierdza znaczny udział lokalnych źródeł spalania paliw ciekłych (ruch samochodowy).

Wietrzenie skał i procesy budowlane

W profilu tego źródła występuje znaczna część masy następujących składników pyłu: Ca²⁺ (66% masy Ca²⁺), Mg²⁺ (48%), Ti (42%), Mn (38%) oraz Fe (32%).

Czynnik ten charakteryzowany jest obecnością składników pyłu powszechnie występujących w skorupie ziemskiej i uwalnianych do atmosfery w wyniku wietrzenia skał. Ca²⁺, Mg²⁺, Ti, Mn i Fe są szeroko uznawane za markery pyłu mineralnego (np. Belis i in. 2013; Banerjee i in. 2015). Jednocześnie, wapń i magnez są jednymi z komponentów asfaltu stosowanymi jako markery pyłu związanego z pracami budowlanymi (np. Cesari i in., 2018). Wysoki procent masy Ca²⁺ i Mg²⁺ w tym czynniku (odpowiednio 66% i 48% stężenia) może być zatem związany również z pyłem emitowanym podczas prac remontowo-budowlanych na terenie miasta. Dodatkowo, w profilu źródła obserwowany jest znaczący udział wtórnego węgla organicznego (28% masy SOC), co może wskazywać na częściowy napływ przetransformowanego aerozolu z dalszych odległości. W związku z powyższym, **czynnik ten można zidentyfikować jako źródło mieszane, składające się z pyłu mineralnego z zauważalnym udziałem pyłu pochodzącego z prac budowlano-remontowych (ZAB_MIN+BUD).**

W sezonie niegrzewczym najwyższe korelacje występują w Zabierzowie dla jonów Ca^{2+} i Mg^{2+} ($r = 0.90$), co wskazuje na występowanie źródła emisji pyłu mineralnego i/lub budowlanego. Stężenia tych jonów pozostają w silnym związku ($r = 0.84$) także w sezonie grzewczym, gdzie dodatkowo korelują silnie także z poziomami Mn i Ti, wchodzącymi w skład pyłu mineralnego.

Wietrzenie skał i transport (ścieranie)

W profilu tego źródła występuje znaczna część masy następujących składników pyłu: Sr (44% masy Sr), Al (41%), Ba (40%), Fe (37%) oraz Ni (33%).

Czynnik ten charakteryzowany jest obecnością składników pyłu powszechnie występujących w skorupie ziemskiej i dostających się do atmosfery w wyniku wietrzenia skał. Sr, Al, Fe oraz Mn są szeroko uznawane za markery pyłu mineralnego (np. Belis i in. 2013; Banerjee i in. 2015). W profilu źródła występują również składniki związane z emisjami z sektora transportu: Ba i Ni, a także mniejsza masa Ni (27% masy Ni), Cd (23%), Zn (21%) i Pb (17%). Pierwiastki te mogą być emitowane ze ścierania dróg, okładzin i klocków hamulcowych oraz opon, a także ze spalania paliw i smarów (np. Pant i Harrison, 2013; Banerjee i in., 2015). Obecność jonu Na^+ (26% masy Na^+) w profilu źródła z jednej strony może wynikać z faktu, że sód jest składnikiem skorupy ziemskiej i podobnie jak pozostałe składniki jest składową pyłu mineralnego, z drugiej zaś strony może być związana ze stosowaniem chemicznych środków odładzających do utrzymania dróg w okresie zimowym (np. Lough i in., 2005). Jednak brak w profilu źródła zarówno Cl^- , jak i jonu NO_3^- wyklucza udział tych środków w tym czynniku. W związku z powyższym, **czynnik ten można zidentyfikować jako źródło mieszane, składające się z pyłu mineralnego ze znacznym udziałem pyłu drogowego (ZAB_MIN+T).**

Aerozol wtórny

W profilu tego źródła dominuje znaczna część masy wtórnych jonów nieorganicznych SIA: NH_4^+ (35% masy NH_4^+), SO_4^{2-} (35%) oraz mniejsza część masy NO_3^- (20%). Udział pozostałych substancji w profilu nie przekracza 20% masy każdego składnika PM.

Źródło to zidentyfikowano jako aerozol wtórny (ZAB_SIA), ze względu na wysoki udział jonów SIA, powstających w wyniku reakcji fotochemicznych z udziałem prekursorów gazowych (SO_2 , NO_x i NH_3). Obecność tych składników może wskazywać na występowanie SIA głównie w postaci siarczanu amonu $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, wodorosiarczanu amonu $(\text{NH}_4\text{HSO}_4)$ oraz azotanu amonu (NH_4NO_3) . Potwierdza to również bardzo silna korelacja pomiędzy poszczególnymi jonami SIA ($r = 0.72 - 0.85$) w sezonie grzewczym. W sezonie niegrzewczym silna pozostaje jedynie korelacja pary jonów NH_4^+ i SO_4^{2-} , ($r = 0.83$), co może mieć związek z inną dynamiką przemian fotochemicznych poszczególnych gazowych prekursorów SIA, które to reakcje w różnym stopniu zależą od warunków meteorologicznych, w tym zwłaszcza temperatury, wilgotności względnej i natężenia promieniowania słonecznego. Profil chemiczny źródła obejmuje również wiele innych składników pyłu związanych z emisjami antropogenicznymi (anhydro-cukry, As, Cd, Ni, Pb, K^+) oraz z pyłem mineralnym (Sr, Al, Ti), jednak ich udział w profilu nie przekracza 15% masy każdego elementu. Może natomiast wskazywać na spalanie paliw stałych, zarówno w procesach spalania w sektorze komunalno-bytowym, jak i w procesach wysokotemperaturowych, a także pył mineralny – jako regionalne i ponadregionalne, w tym transgraniczne, źródła pierwotne przyczyniające się do tworzenia SIA.

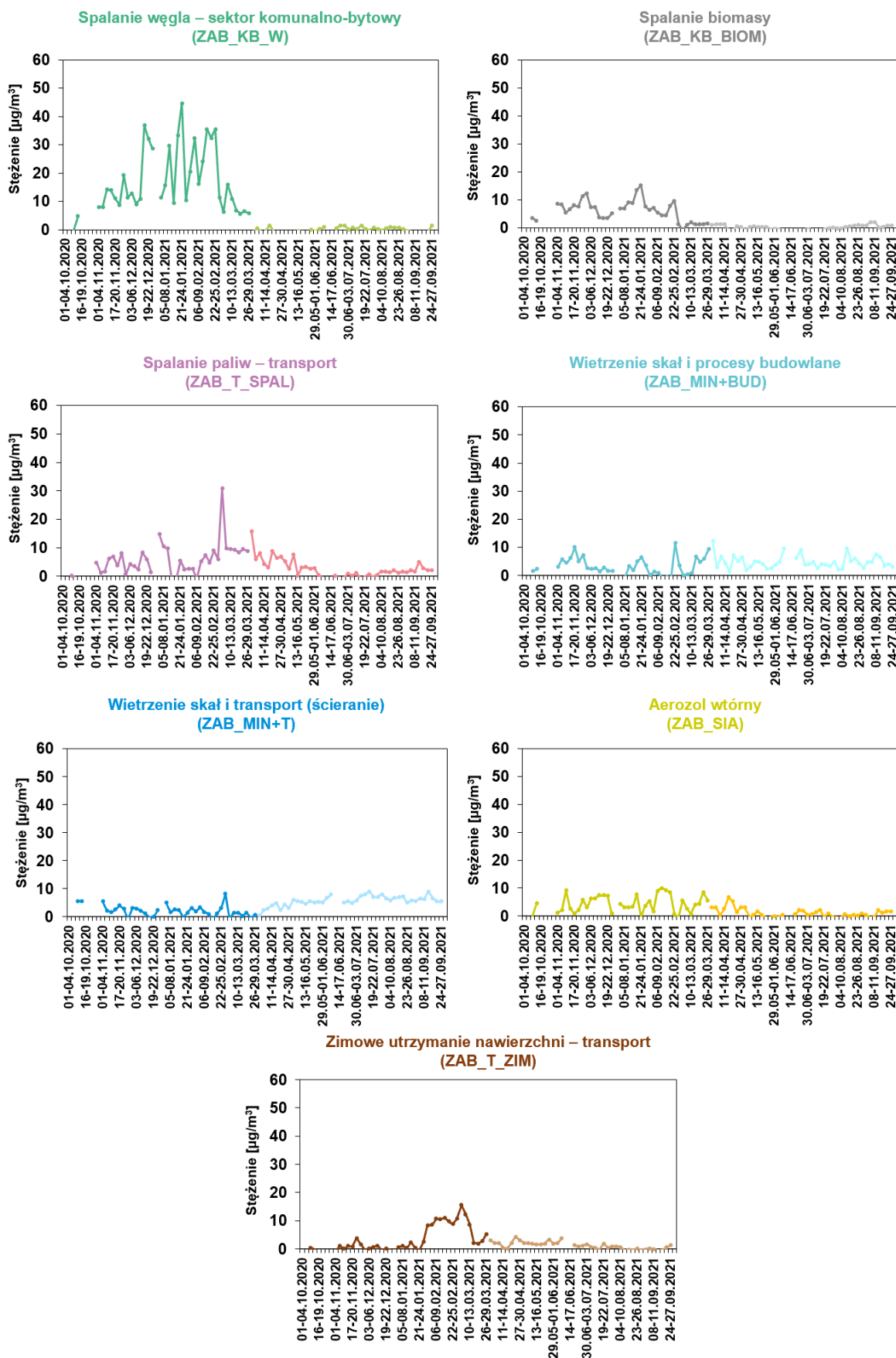
Zimowe utrzymanie nawierzchni – transport

W profilu tego źródła występuje znaczna część masy następujących składników pyłu: Na^+ (43% masy Na^+) oraz mniejsza część masy: Mg^{2+} (28%), NO_3^- (27%) i Ca^{2+} (20%).

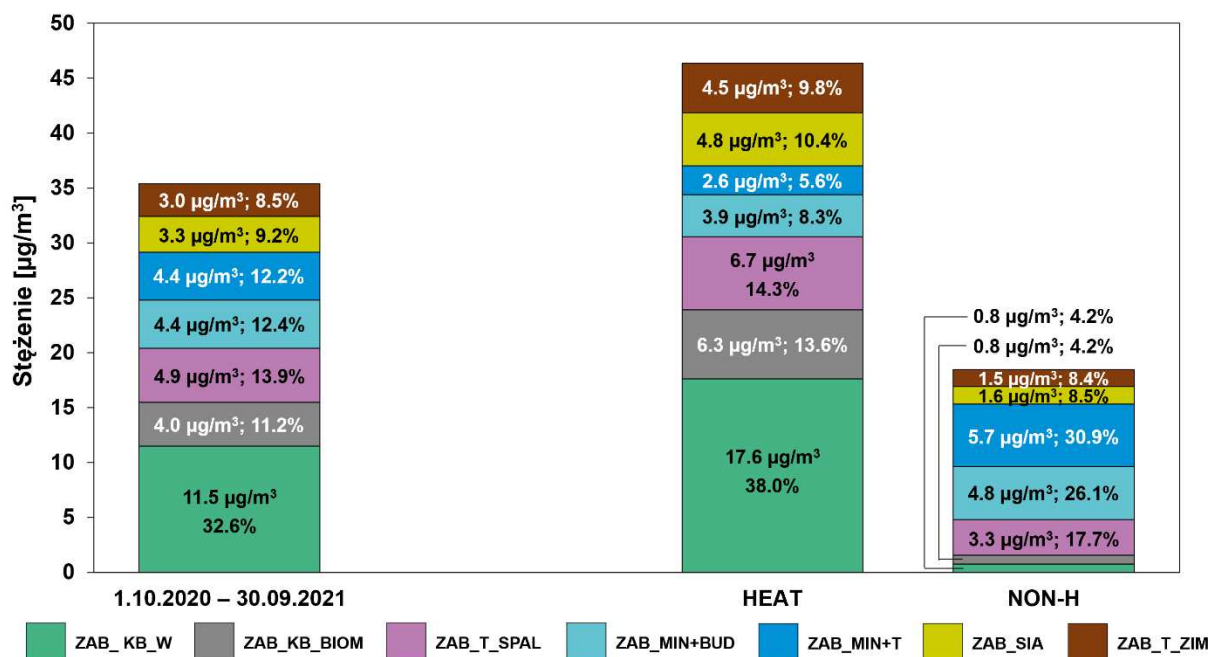
Dominująca obecność jonu Na^+ może być związana ze stosowaniem chemicznych środków odladzających do utrzymania nawierzchni dróg w okresie zimowym. Do odladzania stosowana jest najczęściej sól drogowa na bazie chlorku sodu (NaCl). Przy niższych temperaturach powietrza stosowane są natomiast chlorek magnezu (MgCl_2) i chlorek wapnia (CaCl_2). Obecność tych związków w profilu źródła może być związana zarówno z utrzymaniem w okresie zimy chodników i dróg w Zabierzowie, jak i zlokalizowanych w nieco większej odległości (ok. 3 km od stacji) drogi ekspresowej S52 oraz autostrady A4, w tym punktu poboru opłat (Balice). Równocześnie, brak jonów Cl^- i obecność jonów NO_3^- może wskazywać na powszechnie znane zjawisko zubożenia Cl^- przez gazowy kwas azotowy HNO_3 i tworzenia nietłotnego azotanu sodu NaNO_3 (np. McNamara i in., 2020). Dodatkowo, profil źródła może być związany ze stosowaniem chemicznych środków odladzających na, zlokalizowanym ok. 4 km od stacji, Międzynarodowym Porcie Lotniczym Kraków – Balice. Do zapobiegania oblodzeniu oraz do odladzania nawierzchni lotniskowych stosowane są środki chemiczne produkowane na bazie octanu sodu (CH_3COONa), octanu potasu (CH_3COOK), mrówczanu sodu (HCOONa) oraz mrówczanu potasu (HCOOK). Są one zazwyczaj stosowane pojedynczo lub w kombinacji kilku środków jednocześnie (np. Kowalska i Misztal, 2016). Stosunkowo niskie stężenia tego źródła obserwowane są również w sezonie niegrzewczym (Rys. 21). Fakt ten, z jednej strony może być związany z pyłem pochodzącym z prac budowlano-remontowych odbywających się na terenie miasta, z drugiej zaś z aerozolem pochodzącym z pobliskiej fontanny, zlokalizowanej na rynku w odległości ok. 50 m od stacji pomiarowej. Powszechnie stosowanym środkiem do dezynfekcji wody w fontannach jest podchloryn sodu (NaClO), a także rzadziej podchloryn wapnia ($\text{Ca}(\text{ClO})_2$). Składniki pyłu obecne w profilu źródła, nie pozwalają na precyzyjne wskazanie źródła pochodzenia pyłu w sezonie letnim. W związku z powyższym, **źródło zidentyfikowano przede wszystkim jako pył związany ze stosowaniem chemicznych środków odladzających w sezonie zimowym (ZAB_T_ZIM)**.

3.2.4. Określenie udziałów źródeł pyłu w stężeniach PM_{10} w sezonie grzewczym i niegrzewczym

Przebieg dobowych stężeń zidentyfikowanych źródeł PM_{10} w Zabierzowie oraz porównanie średnich stężeń i udziałów poszczególnych źródeł w trakcie sezonu grzewczego i niegrzewczego przedstawiono odpowiednio na Rys. 21 i 22.



Rysunek 21. Przebieg stężeń $[\mu\text{g}/\text{m}^3]$ zidentyfikowanych źródeł PM_{10} w Zabierzowie w okresie 1.10.2020 – 30.09.2021. Ciemne i jasne kolory linii oznaczają odpowiednio okres grzewczy (1.10.2020 – 31.03.2021) i niegrzewczy (1.04.2021 – 30.09.2021).



Rysunek 22. Stężenia [$\mu\text{g}/\text{m}^3$] zidentyfikowanych źródeł pyłu i ich udziały [%] w całkowitym zidentyfikowanym stężeniu PM_{10} w Zabierzowie w całym okresie pomiarowym oraz w sezonie grzewczym (HEAT) i niegrzewczym (NON-H).

W całym okresie pomiarowym głównymi zidentyfikowanymi źródłami PM_{10} w Zabierzowie były czynniki związane ze spalaniem paliw stałych w sektorze komunalno-bytowym, tj. *Spalanie węgla – sektor komunalno-bytowy* (ZAB_KB_W) oraz *Spalanie biomasy – sektor komunalno-bytowy* (ZAB_KB_BIOM) (Rys. 22). Stanowiły one łącznie blisko 44% całkowitej masy PM_{10} (średnie stężenie wynoszące $15.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$). Sumaryczne stężenie PM_{10} związane z tymi źródłami wykazywało wyraźną zmienność sezonową, ze statystycznie istotnie wyższymi poziomami w sezonie grzewczym – $23.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (51.6% PM_{10}) w porównaniu z sezonem niegrzewczym – $1.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (8.4% PM_{10}). Wynika to przede wszystkim z wyższych emisji ze spalania paliw kopalnych i biomasy, a także niekorzystnych warunków meteorologicznych w okresie jesienno-zimowym.

W sezonie grzewczym najwyższe stężenia PM_{10} , osiągające maksymalnie $45 \mu\text{g}/\text{m}^3$, związane były ze źródłem ZAB_KB_W. Natomiast w okresie niegrzewczym stężenia oscylowały w granicach $0\text{--}1 \mu\text{g}/\text{m}^3$, sporadycznie przekraczając $1.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (Rys. 21). Średnie stężenie PM_{10} związane z tym źródłem w okresie grzewczym ($17.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 38.0% PM_{10}) było 22-krotnie wyższe w porównaniu z sezonem niegrzewczym ($0.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 4.2% PM_{10}). Znacznie słabiej zarysowaną zmienność sezonową zaobserwowano dla drugiego największego źródła PM_{10} w Zabierzowie – ZAB_T_SPAL. W przypadku tego źródła stężenia w sezonie grzewczym wahały się w granicach $1\text{--}6 \mu\text{g}/\text{m}^3$, sporadycznie przekraczając $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (Rys. 21). W okresie niegrzewczym zarejestrowano znacznie mniejszy spadek stężeń w porównaniu ze źródłem ZAB_KB_W. Stężenia w tym czasie wahały się w granicach $1\text{--}3 \mu\text{g}/\text{m}^3$, osiągając wartości maksymalne dochodzące do ok. $7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ na początku sezonu niegrzewczego (Rys. 21). Średnie stężenie PM_{10} związane z tym źródłem w sezonie grzewczym ($6.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 14.3% PM_{10}) było około 2-krotnie wyższe niż w sezonie niegrzewczym ($3.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 17.7% PM_{10}). Zbliżony udział procentowy źródła ZAB_T_SPAL w masie PM_{10} w całym roku wskazuje, iż jest ono aktywne niezależnie od pory roku, co potwierdza jego interpretację jako związanego ze spalaniem paliw płynnych w sektorze transportu. Wyższe stężenia obserwowane w sezonie

grzewczym mogą wynikać z nasilenia ruchu drogowego w okresie zimowym oraz z mniej korzystnych warunków meteorologicznych i drogowych przyczyniających się do zwiększonych emisji. Najniższe, spośród trzech źródeł związanych ze spalaniem, stężenia PM₁₀ w sezonie grzewczym, z maksymalnymi wartościami ok. 15 µg/m³, związane były ze spalaniem biomasy w sektorze komunalno-bytowym (ZAB_KB_BIOM). W sezonie niegrzewczym stężenia oscylowały w granicach 0–1 µg/m³, sporadycznie osiągając wyższe wartości z maksimum wynoszącym 2.2 µg/m³ (Rys. 21). Średnie stężenie PM₁₀ związane z tym źródłem w sezonie grzewczym (6.3 µg/m³, 13.6% PM₁₀) było blisko 8-krotnie wyższe w porównaniu z sezonem niegrzewczym (0.8 µg/m³, 4.2% PM₁₀).

Stężenia aerozolu wtórnego (ZAB_SIA) również wykazywały statystycznie istotną zmienność sezonową, ze średnim stężeniem w sezonie grzewczym (4.8 µg/m³, 10.4% PM₁₀) 3-krotnie wyższym niż w sezonie niegrzewczym (1.6 µg/m³, 8.5% PM₁₀) (Rys. 22). Stężenia źródła ZAB_SIA w sezonie grzewczym oscylowały wokół 3 – 5 µg/m³, kilkakrotnie osiągając wartości 9 – 10 µg/m³. Z kolei w sezonie niegrzewczym stężenia wahały się w granicach 0 – 2 µg/m³, z najwyższymi wartościami (3 – 6 µg/m³) obserwowanymi na początku okresu (kwiecień) (Rys. 21). Zmienność taka jest najprawdopodobniej związana z charakterem źródeł odległych, z których transportowany jest do Zabierzowa aerozol wtórny – są to przynajmniej częściowo źródła komunalno-bytowe, spalające paliwa stałe w celach grzewczych, a zatem cechujące się znacznie wyższą aktywnością w sezonie zimowym.

W przypadku źródła pyłu PM₁₀ w Zabierzowie, zidentyfikowanego jako pył mieszany pochodzący ze stosowania soli drogowej do zimowego utrzymania dróg oraz z prac budowlano-remontowych (ZAB_T_ZIM), wyższe średnie stężenia obserwowano w sezonie grzewczym (4.5 µg/m³, 9.8% PM₁₀) w porównaniu z sezonem niegrzewczym (1.5 µg/m³, 8.4% PM₁₀) (Rys. 22). Jednak, zarówno różnice stężeń, jak i udziału w całkowitym stężeniu PM₁₀ pomiędzy sezonami okazały się statystycznie nieistotne. W sezonie grzewczym stężenia wahały się w granicach 0–1 µg/m³, zaś maksymalne wartości, oscylujące w zakresie 8 – 15 µg/m³ obserwowano w okresie od początku lutego do połowy marca 2021 r. (Rys. 21). Jest to spowodowane zwiększonym zużyciem chemicznych środków odładzających do utrzymania nawierzchni drogowych i lotniskowych, w związku z rejestrowanymi w tym czasie częstymi opadami śniegu, a także temperaturami powietrza oscylującymi wokół 0 °C. W sezonie niegrzewczym stężenia źródła ZAB_T_ZIM wahały się w granicach 0–3 µg/m³, osiągając wartość maksymalną wynoszącą 4.3 µg/m³ (Rys. 21). Stężenia PM₁₀ pojawiające się w tym okresie mogą być związane z obecnością w powietrzu pyłu pochodzącego z prac budowlano-remontowych i/lub fontanny zlokalizowanej w bliskim sąsiedztwie stacji pomiarowej (patrz rozdział 3.2.3), co potwierdza identyfikację źródła ZAB_T_ZIM jako pyłu antropogenicznego mieszanego pochodzenia.

Stężenia dwóch pozostałych źródeł PM₁₀ związanych z pyłem mineralnym (ZAB_MIN+BUD, ZAB_MIN+T) charakteryzowały się odmiennym przebiegiem w ciągu roku, ze statystycznie istotnie wyższymi stężeniami w sezonie niegrzewczym. Źródła te odpowiadały za odpowiednio 12.4% oraz 12.2% masy PM₁₀ w całym okresie pomiarowym. Stężenia źródła ZAB_MIN+BUD w sezonie niegrzewczym oscylowały wokół 2 – 4 µg/m³, kilkakrotnie przekraczając 9 µg/m³. Z kolei w sezonie grzewczym stężenia wahały się w granicach 1 – 3 µg/m³, kilkakrotnie osiągając 10 µg/m³ (Rys. 21). Średni udział stężeń związanych z tym źródłem w całkowitym stężeniu PM₁₀ w sezonie niegrzewczym (26.1%; 4.8 µg/m³) był ponad 3-krotnie wyższy niż w sezonie grzewczym (8.3%; 3.9 µg/m³) (Rys. 22). W

przypadku źródła ZAB_MIN+T w sezonie niegrzewczym stężenia oscylowały wokół 5 – 8 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, z maksymalnym stężeniem wynoszącym 9.1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Z kolei w sezonie grzewczym stężenia wahały się w granicach 1 – 4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, osiągając maksimum wynoszące 8.2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (Rys. 21). Średni udział stężeń związanych z tym źródłem w całkowitym stężeniu PM_{10} w sezonie niegrzewczym (30.9%; 5.7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) był ponad 5.5-krotnie wyższy niż w sezonie grzewczym (5.6%; 2.6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) (Rys. 22).

3.3. PORÓWNANIE

3.3.1. Porównanie składu pyłu PM_{10} w Nowym Targu i Zabierzowie

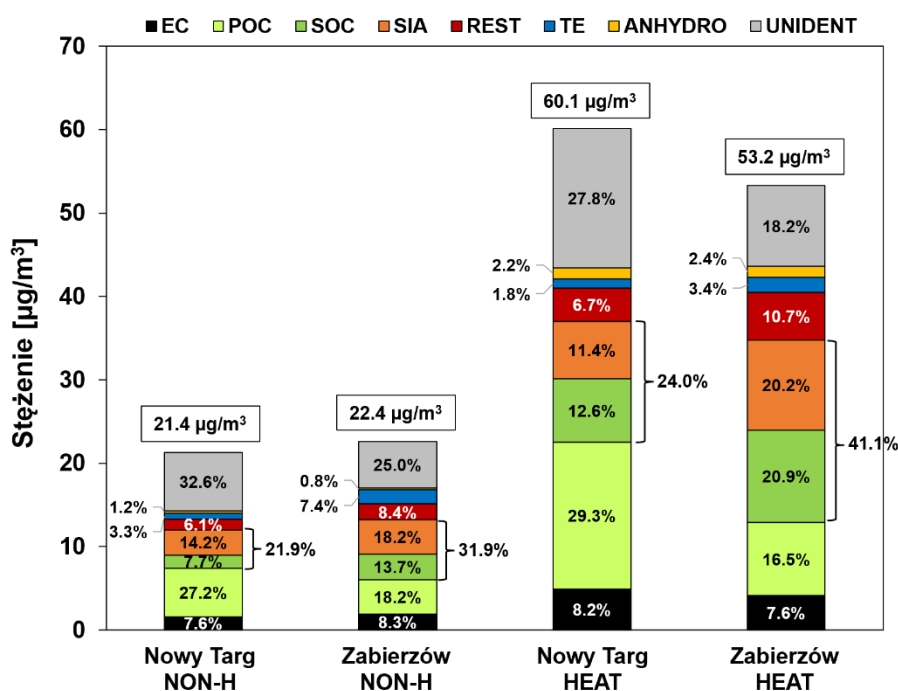
Porównanie średnich stężeń i udziałów składników PM_{10} w sezonach niegrzewczym i grzewczym w Nowym Targu i Zabierzowie prezentują Tab. 9 oraz Rys. 23.

Średnie stężenia pyłu zawieszonego PM_{10} w Nowym Targu i Zabierzowie były zbliżone i wynosiły w okresie niegrzewczym odpowiednio 21.4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ i 22.4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (brak statystycznie istotnych różnic). W okresie grzewczym średnie stężenia były statystycznie istotnie różne, wynosząc odpowiednio 60.1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ oraz 53.2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Znaczny wzrost stężeń pyłu w okresie grzewczym jest spowodowany zarówno nasiloną aktywnością antropogenicznych źródeł emisji, jak i występowaniem w tym czasie mniej korzystnych warunków dyspersji zanieczyszczeń, a zatem dłuższym ich utrzymywaniem się w niedalekiej odległości od miejsca uwolnienia (Juda-Rezler i in., 2020).

W sezonie niegrzewczym pomiędzy badanymi lokalizacjami nie występują istotne różnice w stężeniach OC, EC i TC, różne są natomiast poziomy POC i SOC: w przypadku POC stężenie średnie dla Nowego Targu było 1.5 razy wyższe niż w Zabierzowie, zaś poziom średni SOC w Zabierzowie był niemal dwukrotnie wyższy niż w Nowym Targu, co świadczy o znacznym udziale materii wtórnej w pyłe zawieszonym w Zabierzowie w sezonie niegrzewczym. Potwierdzają to także wyższe niż w Nowym Targu stężenia dwóch z jonów należących do SIA: NO_3^- i SO_4^{2-} (w przypadku NH_4^+ nie zaobserwowano różnicy). Procentowy udział materii wtórnej (SOC + SIA) w PM_{10} w sezonie niegrzewczym wyniósł 31.9% w Zabierzowie, w porównaniu z 21.4% w Nowym Targu. Znaczną różnicę widać także w udziałach SOC w materii węglowej – w Zabierzowie wynosi ona odpowiednio 43% OC i 34% TC, zaś w Nowym Targu 22% OC i 18% TC.

Tabela 9. Porównanie średnich stężeń PM_{10} i jego składników w sezonach niegrzewczym (NON-H) i grzewczym (HEAT) w Nowym Targu i Zabierzowie.

Składnik PM_{10}	Nowy Targ NON-H	Zabierzów NON-H	Nowy Targ HEAT	Zabierzów HEAT
	[$\mu\text{g}/\text{m}^3$]			
EC	1.6	1.9	4.9	4.1
OC, w tym:	7.5	7.1	25.2	19.9
POC	5.8	4.1	17.6	8.8
SOC	1.6	3.1	7.6	11.1
SIA	3.0	4.1	6.9	10.8
REST	1.3	1.9	4.0	5.7
TE	0.7	1.7	1.1	1.8
ANHYDRO	0.3	0.2	1.3	1.3
UNIDENT	7.0	5.6	16.7	9.7
PM_{10}	21.4	22.4	60.1	53.2



Rysunek 23. Porównanie stężeń i udziałów składników PM_{10} w sezonach niegrzewczym (NON-H) i grzewczym (HEAT) w Nowym Targu i Zabierzowie. W ramkach podano wartości średnich stężeń PM_{10} , zaś nawiasami klamrowymi oznaczono sumaryczny udział materii wtórnej (SOC + SIA) w masie PM_{10} .

W sezonie grzewczym średnie stężenia OC i TC w Nowym Targu były o około 25% wyższe niż w Zabierzowie (różnica istotna statystycznie), nie zaobserwowano różnic między poziomami EC. W przypadku SOC średnie stężenie było o ok. 45% wyższe w Zabierzowie, a dla POC w Nowym Targu zaobserwowano niemal dwukrotnie wyższy poziom. Podobnie jak w sezonie niegrzewczym, również w okresie grzewczym w Zabierzowie odnotowano istotnie wyższe niż w Nowym Targu stężenia nieorganicznych jonów wtórnych NO_3^- i SO_4^{2-} . Procentowy udział materii wtórnej (SOC + SIA) w PM_{10} w sezonie grzewczym wyniósł 41.1% w Zabierzowie, w porównaniu z 24.0% w Nowym Targu. Znaczną różnicę widać także w

udziałach SOC w materii węglowej – w Zabierzowie wynosi ona odpowiednio 56% OC i 46% TC, zaś w Nowym Targu 30% OC i 25% TC. Oznacza to, że w sezonie grzewczym udział materii wtórnej w stężeniach pyłu w Zabierzowie jest znacznie wyższy niż w Nowym Targu, co wskazuje na istotny wpływ źródeł emisji zlokalizowanych w dalszej odległości od Zabierzowa.

Porównując wartości średnich stężeń składników materii węglowej pomiędzy sezonami zauważyć można, że w obu lokalizacjach są one kilkukrotnie wyższe w okresie grzewczym. W Zabierzowie różnice te są około 2- do 3.5-krotne, a w Nowym Targu między 3- a 5-krotne. Na poziom zarówno EC jak i OC wpływa wiele różnych źródeł, jednak najsilniej są one powiązane z procesami spalania w sektorze komunalno-bytowym, co tłumaczy znaczne różnice w ich średnich stężeniach między sezonami.

W przypadku nieorganicznych jonów wtórnych SIA (NO_3^- , SO_4^{2-} , NH_4^+) w obu lokalizacjach również zaobserwowano istotnie wyższe stężenia w sezonie grzewczym, z poziomami od 1.5 razy wyższymi dla SO_4^{2-} do nawet 4 razy wyższymi dla NH_4^+ . Wtórne jony organiczne powstają w procesach przemian atmosferycznych, którym ulegają substancje pierwotnie emitowane jako gazowe (np. NO_x , SO_2). Gazy te powstają m.in. przy okazji spalania paliw dla celów grzewczych, zarówno w sektorze energetyki zawodowej, jak i w gospodarstwach domowych, a tlenki azotu są także jednym z podstawowych zanieczyszczeń emitowanych przy spalaniu paliw płynnych w silnikach samochodowych. Po ich wyemitowaniu musi minąć pewien czas (zależny m.in. od warunków atmosferycznych), zanim przekształcą się w aerozol SIA. Zanim ten czas upłynie, wyemitowane substancje przenoszone są na dalsze odległości. Porównując procentowe udziały poszczególnych jonów w SIA można zauważyć istotnie wyższy udział jonu NO_3^- w Zabierzowie: 40% vs. 30% w Nowym Targu w sezonie grzewczym oraz 30% wobec 24% w sezonie niegrzewczym. Może to wskazywać na nieco większy wpływ sektora transportu na poziomy PM_{10} w Zabierzowie w porównaniu z Nowym Targiem.

Wśród pozostałych jonów nieorganicznych w Zabierzowie zaobserwowano istotnie wyższe niż w Nowym Targu stężenia Na^+ i Ca^{2+} w obu sezonach oraz Mg^{2+} w sezonie grzewczym. Jony Na^+ w sezonie grzewczym pochodzić mogą z soli drogowej używanej do zimowego utrzymania dróg, chodników i placów, których znaczna liczba znajduje się w bezpośrednim otoczeniu stacji pomiarowej w Zabierzowie. W sezonie niegrzewczym na wyższe stężenie jonów Na^+ w Zabierzowie może mieć wpływ aerozol pochodzący z fontanny znajdującej się na rynku, obok którego zlokalizowana jest stacja pomiarowa.

W przypadku anhydro-cukrów istotne różnice zaobserwowano jedynie dla mannozanu, którego średni poziom w Nowym Targu był w sezonie niegrzewczym o około 60%, a w sezonie grzewczym o około 45% wyższy niż w Zabierzowie. Stężenia anhydro-cukrów są natomiast w każdej z lokalizacji kilkukrotnie (4 – 8 razy) wyższe w sezonie grzewczym niż analogiczne stężenia w sezonie niegrzewczym. Jest to związane z pochodzeniem tych związków ze spalania biomasy, które ma miejsce przede wszystkim w okresie jesienno-zimowym.

Dla 8 pierwiastków śladowych (Cd, Ni, Pb, Sr, Ba, Zn, Al i Fe) zaobserwowano istotnie wyższe średnie stężenia w Zabierzowie niż w Nowym Targu niezależnie od sezonu. W przypadku Mn i K istotnie wyższe stężenia w Zabierzowie wystąpiły tylko w sezonie niegrzewczym, a dla Ti – tylko w sezonie grzewczym. Wyjątek stanowią Cu i Cr, których średnie poziomy były istotnie wyższe w Nowym Targu (Cr w obu sezonach, Cu tylko w sezonie

niegrzewczym). W przypadku As i V średnie stężenia w obu sezonach nie różniły się istotnie pomiędzy lokalizacjami. Porównując stężenia pierwiastków pomiędzy sezonami można zauważyć, że w obu lokalizacjach istotnie wyższe niż w sezonie niegrzewczym są w okresie grzewczym poziomy As, Ba, Cd, Cr, Cu, K, Ni, Pb i Zn. Oznacza to, że pierwiastki te pochodzą w znacznej mierze ze źródeł emisji charakteryzujących się silną sezonowością, a więc związanych z ogrzewaniem w sektorze komunalno-bytowym. Największe różnice zaobserwowano dla As (4.1 razy wyższe stężenie średnie w sezonie grzewczym w Nowym Targu, 3.6 razy wyższe w Zabierzowie), Cu (2.8 razy wyższe stężenie średnie w sezonie grzewczym w Nowym Targu, 3.9 razy wyższe w Zabierzowie) oraz Pb (3.1 razy wyższe stężenie średnie w sezonie grzewczym w Nowym Targu, 2.5 razy wyższe w Zabierzowie).

Analiza porównawcza korelacji

Analiza korelacji występujących pomiędzy stężeniami poszczególnych składników pyłu ma charakter eksploracyjny i jest metodą wspierającą interpretację wyników modelowania receptorowego. Należy zaznaczyć, że występowanie współzależności stężeń danych składników pyłu może wskazywać na: a) podobne źródło pochodzenia; b) podobny sposób powstawania i usuwania z atmosfery; c) podobny mechanizm transportu. Porównując analizy korelacji przeprowadzone dla Nowego Targu i Zabierzowa można wskazać następujące obserwacje i hipotezy. Po pierwsze, w obu lokalizacjach więcej istotnych i silnych korelacji obserwowano w sezonie grzewczym, co jest prawdopodobnie związane z większą aktywnością dominujących źródeł emisji pyłu, jakimi są procesy spalania paliw w celach grzewczych i silniejszym zaznaczeniem w tym okresie współzależności składników pyłu charakterystycznych dla emisji z tego rodzaju procesów. Nasilenie tej aktywności jest związane z warunkami meteorologicznymi (zwłaszcza z temperaturą powietrza). W sezonie niegrzewczym brak jest czynnika, który „sterowałby” emisjami w podobnym stopniu.

Druga obserwacja dotyczy różnic pomiędzy Nowym Targiem a Zabierzowem. W obu sezonach w Nowym Targu, w porównaniu z Zabierzowem, zaobserwowano więcej istotnych i silnych korelacji między poszczególnymi grupami składników pyłu, tj.:

- różnymi formami materii węglowej a jonami rozpuszczalnymi w wodzie
- jonami rozpuszczalnymi w wodzie a anhydro-cukrami
- pierwiastkami śladowymi a anhydro-cukrami
- pierwiastkami typowymi dla emisji ze spalania węgla i biomasy a różnymi składnikami materii węglowej oraz SIA.

W Zabierzowie natomiast wystąpiło więcej istotnych i silnych korelacji pomiędzy różnymi formami materii węglowej (w tym głównie EC i POC) a anhydro-cukrami.

Różnice te świadczą o odmiennej strukturze udziału różnych źródeł emisji w stężeniach PM₁₀ w rozpatrywanych lokalizacjach. Ich identyfikacja i ilościowe określenie są celem przeprowadzonego modelowania receptorowego PMF, którego wyniki opisano w rozdziałach 3.1.3 i 3.1.4 (Nowy Targ) oraz 3.2.3 i 3.2.4 (Zabierzów). Analiza korelacji pomaga w interpretacji wyników modelu PMF, które w wielu przypadkach nie są jednoznaczne. W kolejnych akapitach zamieszczono opis najważniejszych wniosków z tej analizy, które miały na celu pogłębienie analiz dotyczących identyfikacji źródeł emisji pyłu w badanych lokalizacjach.

W sezonie grzewczym w Nowym Targu najsilniejsze korelacje zaobserwowano dla składników PM₁₀ wiązanych przede wszystkim ze spalaniem węgla i biomasy, przy czym korelacje te zdecydowanie zmniejszały się w sezonie niegrzewczym. W Zabierzowie najsilniejsze korelacje w sezonie grzewczym wystąpiły zaś dla markerów emisji związanych z transportem drogowym oraz pyłem mineralnym, a siła tych związków w okresie niegrzewczym również spadała, ale w znacznie mniejszym stopniu.

W obu lokalizacjach w sezonie grzewczym zaobserwowano korelacje składników wskazujące na spalanie zarówno węgla jak i biomasy. Siła związków ich markerów ze wskaźnikami lokalnego i regionalnego pochodzenia pyłu była jednak nieco odmienna. W Nowym Targu wpływ spalania węgla zdaje się mieć charakter zarówno lokalny jak i regionalny, zaś w przypadku biomasy nieco większy udział mogą mieć procesy o charakterze regionalnym. W Zabierzowie natomiast spalanie biomasy jest wyraźnie silniej związane z emisjami lokalnymi, zaś węgla – regionalnymi. Różnice te nie są bardzo duże i prawdopodobnie świadczą przede wszystkim o nieco innej dla obu lokalizacji strukturze zużycia paliw do celów grzewczych w sektorze komunalno-bytowym. Zaobserwowane silne korelacje między wskaźnikami spalania węgla i biomasy w obu lokalizacjach mogą wskazywać na występowanie zjawiska współspalania obu rodzajów paliw. Zarówno w Nowym Targu jak i w Zabierzowie w sezonie niegrzewczym pył pochodzący ze spalania węgla i biomasy ma charakter przede wszystkim lokalny.

W obu lokalizacjach zaobserwowano występowanie dość silnych korelacji między poszczególnymi jonami należącymi do SIA, co wskazuje na obecność aerozolu transportowanego z dalekich odległości. W Nowym Targu, w obu sezonach występują korelacje SIA z pierwiastkami mogącymi wskazywać na pochodzenie tego aerozolu ze źródeł związanych z energetyką i/lub przemysłem, zaś w Zabierzowie takie korelacje obserwowane są przede wszystkim w sezonie grzewczym, zaś w pozostałej części roku wyraźnie słabną.

Zarówno w Nowym Targu jak i w Zabierzowie wystąpiły silne korelacje składników związanych z pyłem mineralnym, których poziomy powiązane były także z pierwiastkami charakterystycznymi dla prac budowlanych oraz dla pyłu drogowego, pochodzącego ze ścierania nawierzchni dróg, opon i okładzin hamulcowych pojazdów. Korelacje te były widoczne w obu sezonach.

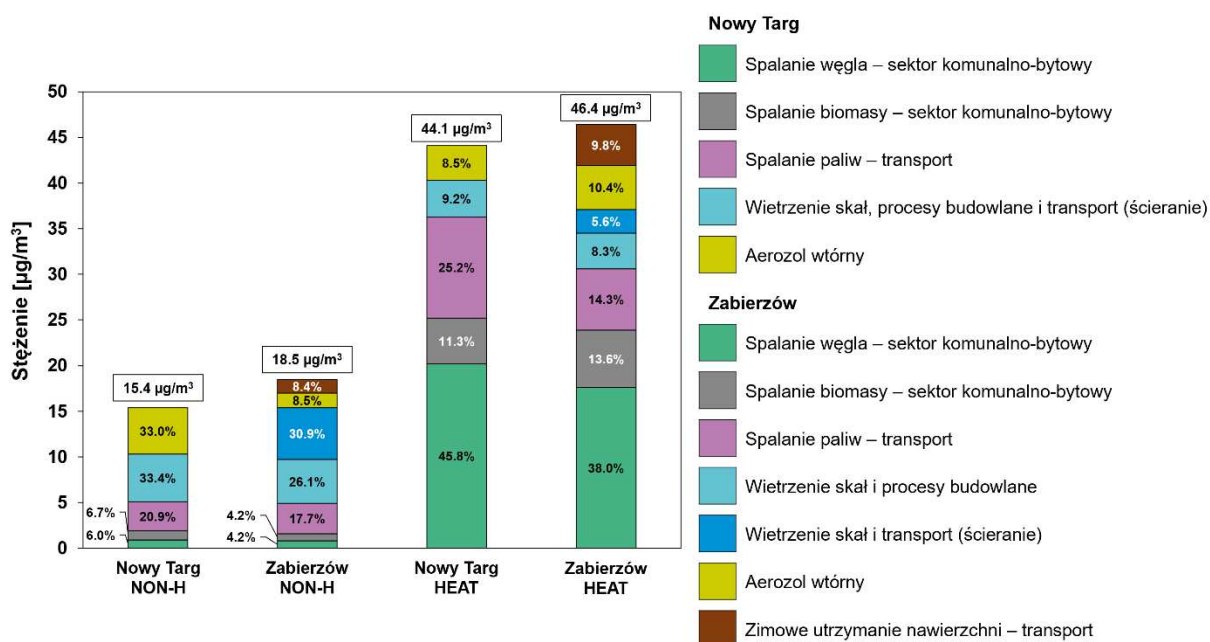
W Nowym Targu w sezonie grzewczym zaobserwowano także silne korelacje jonów mogących pochodzić z posypywania dróg solą. Związek taki nie ujawnił się natomiast w Zabierzowie.

3.3.2. Porównanie zidentyfikowanych źródeł pyłu PM₁₀ w Nowym Targu i Zabierzowie

Porównanie średnich stężeń i udziałów zidentyfikowanych przez model PMF źródeł PM₁₀ w sezonach niegrzewczym i grzewczym w Nowym Targu i Zabierzowie prezentują Tab. 10 oraz Rys. 24.

Tabela 10. Porównanie średnich stężeń zidentyfikowanych źródeł PM₁₀ w sezonach niegrzewczym (NON-H) i grzewczym (HEAT) w Nowym Targu i Zabierzowie.

Zidentyfikowane źródło PM ₁₀	Nowy Targ NON-H	Nowy Targ HEAT	Zidentyfikowane źródło PM ₁₀	Zabierzów NON-H	Zabierzów HEAT
	[µg/m ³]			[µg/m ³]	
NT_KB_W	0.9	20.2	ZAB_KB_W	0.8	17.6
NT_KB_BIOM	1.0	5.0	ZAB_KB_BIOM	0.8	6.3
NT_T_SPAL	3.2	11.1	ZAB_T_SPAL	3.3	6.7
NT_MIN+BUD+T	5.2	4.0	ZAB_MIN+BUD	4.8	3.9
NT_SIA	5.1	3.8	ZAB_MIN+T	5.7	2.6
			ZAB_SIA	1.6	4.8
			ZAB_T_ZIM	1.5	4.5
PM₁₀	15.4	44.1	PM₁₀	18.5	46.4



Rysunek 24. Porównanie stężeń i udziałów zidentyfikowanych źródeł PM₁₀ w sezonach niegrzewczym (NON-H) i grzewczym (HEAT) w Nowym Targu i Zabierzowie.

W Nowym Targu i Zabierzowie modelowanie receptorowe pozwoliło na wyodrębnienie odpowiednio 5 i 7 źródeł odpowiedzialnych za obserwowane stężenia PM₁₀. Średnie stężenia PM₁₀ odtworzone przez model PMF wynosiły blisko 70% i 80% zmierzonych stężeń PM₁₀, odpowiednio dla Nowego Targu i Zabierzowa. Średnie stężenia zidentyfikowanego całkowitego pyłu zawieszonego PM₁₀ w Nowym Targu i Zabierzowie wyniosły w okresie grzewczym odpowiednio 44.1 µg/m³ i 46.4 µg/m³ i nie różniły się istotnie, natomiast w okresie niegrzewczym było to odpowiednio 15.4 µg/m³ i 18.5 µg/m³ i w tym przypadku wartości są statystycznie istotnie różne (Tab. 10).

W obu lokalizacjach zidentyfikowano cztery źródła o zbliżonych profilach chemicznych. Są to: *Aerozol wtórny* (NT_SIA, ZAB_SIA), *Spalanie biomasy – sektor komunalno-bytowy*

(NT_KB_BIOM, ZAB_KB_BIOM), *Spalanie węgla – sektor komunalno-bytowy* (NT_KB_W, ZAB_KB_W) oraz *Spalanie paliw – transport* na terenie miast (NT_T_SPAL, ZAB_T_SPAL). W Nowym Targu zidentyfikowano źródło pyłu pochodzącego z wietrzenia skał wymieszanego z pyłem z procesów budowlanych i ścierania w sektorze transportu (NT_MIN+BUD+T), podczas gdy w Zabierzowie źródła pyłu mineralnego zostały rozdzielone na dwa odrębne czynniki: pył pochodzący z wietrzenia skał wymieszany z pyłem z procesów budowlanych (ZAB_MIN+BUD) oraz z pyłem ze ścierania w sektorze transportu (ZAB_MIN+T). Źródło pyłu pochodzącego z zimowego utrzymania nawierzchni w sezonie zimowym zostało zidentyfikowane tylko w Zabierzowie (ZAB_T).

W sezonie niegrzewczym pomiędzy badanymi lokalizacjami nie występowały istotne różnice w stężeniach PM pochodzących ze źródeł związanych ze spalaniem węgla (NT_KB_W, ZAB_KB_W) i biomasy (NT_KB_BIOM, ZAB_KB_BIOM) w sektorze komunalno-bytowym a także ze spalania paliw płynnych w transporcie (NT_T_SPAL, ZAB_T_SPAL). Różne były natomiast poziomy aerozolu wtórnego, którego stężenie w Nowym Targu (NT_SIA) było ponad 3-krotnie wyższe niż w Zabierzowie (ZAB_SIA), a aerozol wtórny odpowiadał za 33% stężenia PM₁₀ (przy 8.5% w Zabierzowie). Świadczy to o większym udziale w okresie niegrzewczym transportu zanieczyszczeń pyłowych z dalekich odległości w całkowitych stężeniach PM₁₀ w Nowym Targu. W sezonie grzewczym istotne różnice w stężeniach PM₁₀ występowały jedynie dla pyłu pochodzącego ze spalania paliw w transporcie. W tym przypadku stężenia tego źródła w Nowym Targu (NT_T_SPAL) były ponad 1.5-krotnie wyższe niż w Zabierzowie (ZAB_T_SPAL), co wskazuje na większy wkład w stężenia PM₁₀ emisji z sektora transportu w Nowym Targu.

Porównując wartości średnich stężeń poszczególnych źródeł pyłu pomiędzy sezonami można zauważyć, że w obu lokalizacjach są one znacznie wyższe w okresie grzewczym dla źródeł związanych ze spalaniem paliw stałych i płynnych (Tab. 10). Największe – ponad 20-krotne – różnice odnotowano w przypadku aerozolu pochodzącego ze spalania węgla w sektorze komunalno-bytowym (NT_KB_W, ZAB_KB_W). Nieco mniejsze różnice występują w przypadku stężeń związanych ze spalaniem biomasy. W Nowym Targu różnice te są blisko 8-krotne, natomiast w Zabierzowie – 5-krotne. Najmniejsze różnice (około 2-krotne w Zabierzowie i nieco ponad 3-krotne w Nowym Targu) odnotowano dla aerozolu pochodzącego ze spalania w transporcie na terenie miast (NT_T_SPAL, ZAB_T_SPAL). Sumarycznie, źródła te były odpowiedzialne za ponad 82% i 66% całkowitego stężenia PM₁₀ w sezonie grzewczym, odpowiednio w Nowym Targu i Zabierzowie. Przy czym w obu lokalizacjach największym udziałem mają źródła związane ze spalaniem węgla – odpowiednio 45.8% i 38%.

Źródła związane z pyłem mineralnym wykazują odmienną charakterystykę. W obu lokalizacjach ich stężenia i udziały są znacznie wyższe w sezonie niegrzewczym (Tab. 10, Rys. 24). W Nowym Targu udział źródła NT_MIN+BUD+T w sezonie niegrzewczym wynosił 33% stężenia PM₁₀ i był ponad 3.5-krotnie wyższy niż w sezonie grzewczym. W Zabierzowie sumaryczny udział źródeł związanych z pyłem mineralnym (ZAB_MIN+BUD, ZAB_MIN+T) w sezonie niegrzewczym był wyższy niż w Nowym Targu i wynosił 57%, będąc jednocześnie ponad 4-krotnie wyższym niż udział tych źródeł w sezonie grzewczym. Spośród tych dwóch źródeł wyższe stężenia w sezonie niegrzewczym wykazywało źródło ZAB_MIN+T, zaś w sezonie grzewczym – źródło ZAB_MIN+BUD.

Porównując stężenia i udziały w PM₁₀ aerozolu wtórnego (NT_SIA, ZAB_SIA) w obu lokalizacjach, można zauważyć, że w Nowym Targu większy wpływ transportu zanieczyszczeń

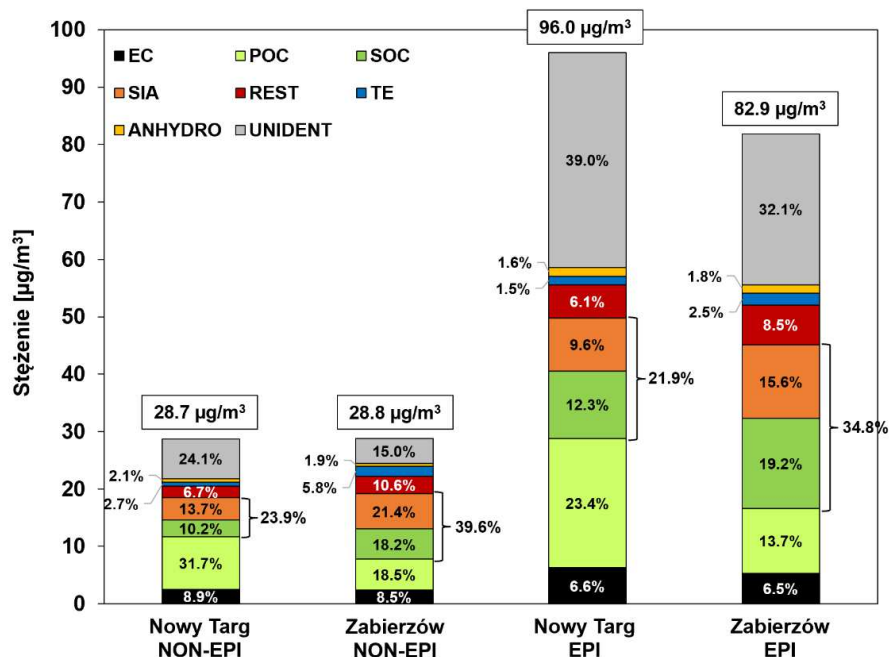
pyłowych z dalekich odległości występuje w sezonie niegrzewczym, natomiast w Zabierzowie w sezonie grzewczym. W Nowym Targu wyższe stężenia ($5.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$) i udział w PM_{10} (33%) obserwowano w sezonie niegrzewczym (blisko 1.5-krotnie w porównaniu z sezonem grzewczym), natomiast w Zabierzowie ($4.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$; 10.4%) w sezonie grzewczym (3-krotnie w porównaniu z sezonem niegrzewczym).

3.3.3. Epizody pyłowe w Nowym Targu i Zabierzowie

Jak wspomniano wyżej, w analizowanym okresie w obu miejscowościach zaobserwowano dość liczne przypadki przekroczeń średniodobowego poziomu dopuszczalnego PM_{10} , wynoszącego $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$: 81 w Nowym Targu i 77 w Zabierzowie. Ponieważ nie istnieje jedna uniwersalna definicja „epizodu pyłowego”, w niniejszym opracowaniu przyjęto, że epizodem nazywamy sytuację, gdy stężenia PM_{10} przekraczające $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ występują przez przynajmniej 4 dni z rzędu. Przy takim założeniu w analizowanym okresie wystąpiło łącznie 58 dni epizodów w Nowym Targu i 50 w Zabierzowie.

Na wystąpienie epizodu ma wpływ szereg różnych czynników, w tym przede wszystkim niesprzyjające warunki meteorologiczne i nasiloną aktywność emisyjną niektórych źródeł (Juda-Rezler i Toczko, 2016; Reizer i Juda-Rezler, 2016; Błaszczak i in., 2020; Juda-Rezler i in., 2021). Na Rys. 25 przedstawiono porównanie średnich stężeń i udziałów poszczególnych składników PM_{10} w trakcie epizodów oraz w pozostałe dni analizowanego okresu.

Średnie stężenie PM_{10} w trakcie epizodów w Nowym Targu wyniosło $96 \mu\text{g}/\text{m}^3$ i było istotnie wyższe niż średni poziom PM_{10} w tych okresach w Zabierzowie ($83 \mu\text{g}/\text{m}^3$). Średnie stężenia w pozostałej części roku nie różniły się istotnie pomiędzy lokalizacjami i wyniosły w obu przypadkach około $29 \mu\text{g}/\text{m}^3$. W przypadku Nowego Targu średnie stężenie PM_{10} w epizodach było zatem ok. 3.3-krotnie wyższe niż poza nimi, w porównaniu do ok. 2.8-krotnego wzrostu stężenia średniego w Zabierzowie. Wymienione stosunki potraktować można jako wartość odniesienia – jeżeli stężenia któregoś ze składników pyłu wzrosły w trakcie epizodów o więcej niż odpowiednio 3.3- oraz 2.8-krotność, należy uznać, że pochodzą one ze źródeł, które w znacznym stopniu odpowiadają za wystąpienie epizodu. W Nowym Targu do takich składników zaliczają się: SOC, NH_4^+ , Cl^- i MN, zaś w Zabierzowie: SOC, Cl^- , MN, GA i Cu. Są to zatem składniki wskazujące na wpływ spalania węgla i biomasy, a także posypywania dróg solą. Obecność w tym zbiorze składników materii wtórnej (SOC oraz NH_4^+) świadczyć może o tym, że poza lokalnym spalaniem paliw pewną rolę odegrał tu także napływ regionalny, jednak należy pamiętać o tym, że warunki meteorologiczne sprzyjające powstawaniu epizodów to takie, które utrudniają rozprzestrzenianie się wyemitowanych lokalnie zanieczyszczeń, powodując ich zaleganie w niedalekiej odległości od źródeł emisji przez dłuższy czas. W tym właśnie czasie zachodzą przemiany chemiczne prowadzące do powstawania związków wtórnych niebędących w tej sytuacji wyłącznie wskaźnikiem aerozolu transportowanego z większych odległości, lecz także przetransformowanego aerozolu lokalnego.



Rysunek 25. Porównanie stężeń i udziałów składników PM₁₀ w trakcie trwania epizodów pyłowych (EPI) i poza nimi (NON-EPI) w Nowym Targu i Zabierzowie. W ramkach podano wartości średnich stężeń PM₁₀, zaś nawiasami klamrowymi oznaczono sumaryczny udział materii wtórnej (SOC + SIA) w masie PM₁₀.

Porównując udziały procentowe poszczególnych grup składników w średnich stężeniach PM₁₀ obserwowanych w epizodach w Nowym Targu i Zabierzowie można zauważyć, że w Nowym Targu zdecydowanie większy jest udział POC – 23.4%, w porównaniu z 13.7% w Zabierzowie, zaś odwrotna sytuacja ma miejsce w przypadku SOC (12.3% w Nowym Targu w porównaniu z 19.2% w Zabierzowie) oraz (SIA 9.6% vs. 15.6%). Większy udział materii wtórnej (SOC + SIA) w pyłe PM₁₀ w Zabierzowie (34.8%) w porównaniu do Nowego Targu (21.9%) utrzymuje się zatem także w sytuacjach epizodów, choć są to udziały nieco mniejsze niż w okresach poza epizodami (39.6% w Zabierzowie, 23.9% w Nowym Targu).

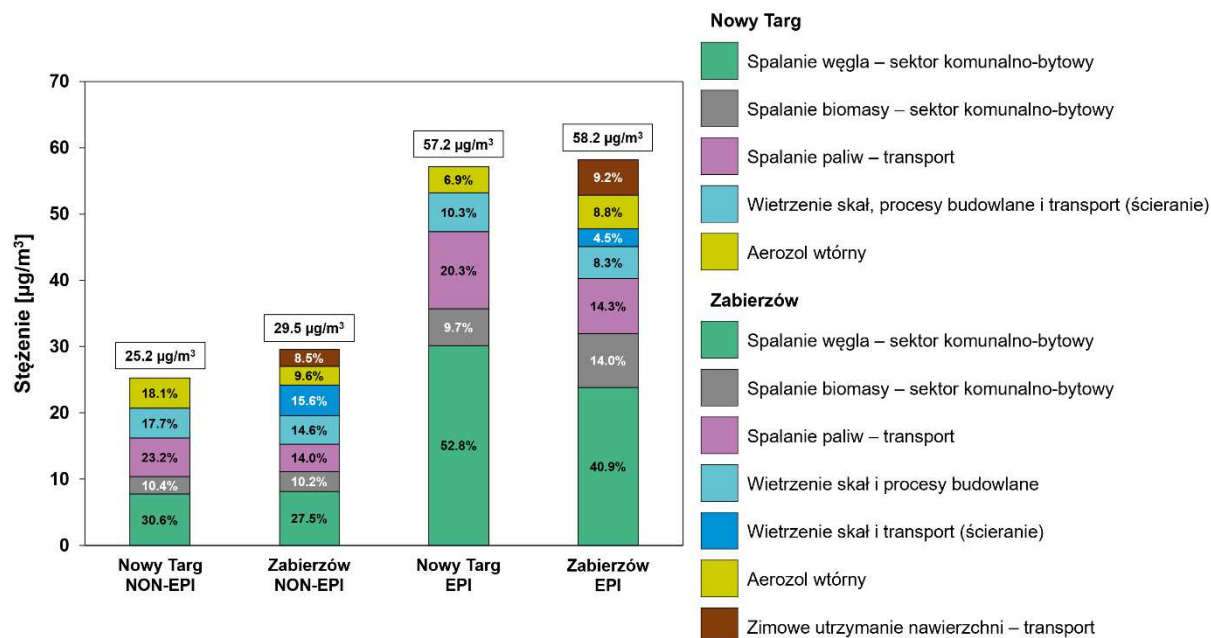
Należy także wspomnieć, że choć udziały pierwiastków śladowych w trakcie epizodów są niższe, to ich bezwzględne stężenia znacznie rosną. Ponadto, jak pokazują badania Juda-Rezler i in. (2021), w czasie epizodów zwiększa się biodostępność większości pierwiastków zawartych w pyłe, co powoduje dodatkowy wzrost ryzyka zdrowotnego w populacji.

W trakcie epizodów zwraca uwagę duża część materii niezidentyfikowanej w pyłe PM₁₀, sięgająca 39% w Nowym Targu i 32% w Zabierzowie. Należy pamiętać, że zastosowane metody analityczne pozwalają na wykrycie jedynie części składników pyłu, w związku z czym w każdej próbce pewna ilość materii pozostaje niezidentyfikowana. Ponadto, należy podkreślić że znaczna część niezidentyfikowanych składników PM to woda, która kondensuje na cząstkach pyłu zawieszonych; w niektórych okresach roku udział wody może dochodzić do 30% masy PM (Rogula-Kozłowska, 2016). Epizody pyłowe występują przede wszystkim przy niskich temperaturach powietrza, które sprzyjają kondensacji. Dodatkowo, obecność w pyłe znacznych ilości chlorków oraz związków amonowych zwiększa higroskopijność cząstek, co także prowadzi do zwiększenia ilości wody związanej z pyłem.

Wzrost względnego udziału materii niezidentyfikowanej w trakcie epizodów przekłada się na spadek relatywnych udziałów EC, jonów rozpuszczalnych w wodzie, pierwiastków

śladowych, a nawet anhydro-cukrów – choć bezwzględne stężenia tych składników są w trakcie epizodów istotnie wyższe niż w pozostałych okresach.

Na Rys. 26 przedstawiono porównanie średnich stężeń i udziałów zidentyfikowanych źródeł PM₁₀ w trakcie epizodów oraz w pozostałe dni analizowanego okresu.



Rysunek 26. Porównanie stężeń i udziałów zidentyfikowanych źródeł PM₁₀ w trakcie trwania epizodów pyłowych (EPI) i poza nimi (NON-EPI) w Nowym Targu i Zabierzowie.

Średnie stężenie zidentyfikowanych źródeł PM₁₀ w trakcie dni bez epizodów w Zabierzowie wyniosło 29.5 µg/m³ i było istotnie wyższe niż średni poziom PM₁₀ w analogicznym okresie w Nowym Targu (25.2 µg/m³), podczas gdy średnie stężenia w trakcie epizodów nie różniły się istotnie pomiędzy lokalizacjami i wyniosły 57.2 µg/m³ oraz 58.2 µg/m³, odpowiednio w Nowym Targu i Zabierzowie. W przypadku Nowego Targu średnie stężenie PM₁₀ w epizodach było ok. 2.3-krotnie wyższe niż poza nimi, w porównaniu do ok. 2-krotnego wzrostu średniego stężenia w Zabierzowie.

Głównymi źródłami PM₁₀ w trakcie epizodów w obu lokalizacjach były źródła związane ze spalaniem paliw stałych i płynnych (Rys. 26), których łączny udział w stężeniach PM₁₀ był wyższy w Nowym Targu (82.8%), w porównaniu z Zabierzowem (69.2%). Spośród tych źródeł największym udziałem charakteryzowało się spalanie węgla w sektorze komunalno-bytowym w źródłach regionalnych i lokalnych (NT_KB_W, ZAB_KB_W). Udział tego źródła w stężeniach PM₁₀ w okresach epizodów był wyższy w Nowym Targu – 52.8%, w porównaniu z 40.9% w Zabierzowie i był to odpowiednio 1.7-krotny oraz 1.5-krotny wzrost w porównaniu z okresem poza epizodami. W okresach epizodów lokalne źródła spalania paliw w sektorze transportu (NT_T_SPAL, ZAB_T_SPAL) także wykazywały wyższy udział w PM₁₀ w Nowym Targu (20.3%) w porównaniu do Zabierzowa (14.3%), jednak w obu lokalizacjach były to udziały zbliżone do obserwowanych w okresach poza epizodami (23.2% w Nowym Targu, 14.0% w Zabierzowie). W trakcie epizodów udział spalania biomasy był z kolei wyższy w Zabierzowie – 14% (ZAB_KB_BIOM), w porównaniu z 9.7% w Nowym Targu (NT_KB_BIOM). W przypadku Nowego Targu zauważalny był nieznaczny spadek udziału

spalania biomasy w porównaniu z okresem poza epizodami (10.4%), natomiast w Zabierzowie – wzrost (10.2%).

Wzrost względnego udziału źródeł związanych ze spalaniem paliw w trakcie epizodów przekłada się na spadek udziałów źródeł związanych z pyłem mineralnym oraz aerozolu wtórnego (Rys. 26). Jednak bezwzględne stężenia źródeł NT_SIA, ZAB_SIA oraz ZAB_MIN+T były w trakcie epizodów istotnie wyższe niż w pozostałych okresach, natomiast różnice stężeń źródeł NT_MIN+BUD+T oraz ZAB_MIN+BUD okazały się nieistotne pomiędzy analizowanymi okresami.

4. PODSUMOWANIE I WNIOSKI

W opracowaniu przeprowadzono szczegółową analizę składu pyłu PM₁₀, wraz z identyfikacją jego źródeł z wykorzystaniem modelowania receptorowego, w dwóch lokalizacjach w województwie małopolskim: Nowy Targ, Plac Słowackiego oraz Zabierzów, ul. Wapienna. Pomiar stężenia pyłu PM₁₀ były prowadzone metodą grawimetryczną w ramach Państwowego Monitoringu Środowiska. Dobowe próbki pyłu z okresu 1.10.2020 – 30.09.2021 zostały udostępnione przez Główny Inspektorat Ochrony Środowiska i następnie jako tzw. próbki składane (4-dobowe) były poddawane analizie chemicznej w celu określenia zawartości materii węglowej (węgiel elementarny (EC), organiczny (OC) i całkowity (TC)); 8 jonów nierozpuszczalnych w wodzie: SO₄²⁻, NO₃⁻, NH₄⁺, K⁺, Cl⁻, Na⁺, Ca²⁺ i Mg²⁺; 15 pierwiastków śladowych: Al, As, Ba, Cd, Cr, Cu, Fe, K, Mn, Ni, Pb, Sr, Ti, V i Zn), a także 3 anhydro-cukrów (lewoglukoza, mannoza, galaktoza) w 8-dobowych składanych próbkach pyłu PM₁₀. Dodatkowo, określono stężenie i udział pierwotnych (POC – pierwotny węgiel organiczny) i wtórnych produktów przemian gazowych prekursorów PM, w tym SOC (wtórny węgiel organiczny) i SIA (wtórny aerozol nieorganiczny). Uzyskane wyniki stężeń składników PM₁₀ poddano szczegółowej analizie statystycznej, ze szczególnym uwzględnieniem zmienności sezonowej, w podziale na sezon grzewczy (1.10.2020 – 31.03.2021) i niegrzewczy (1.04.2021 – 30.09.2021). Zastosowanie modelu receptorowego PMF (*Positive Matrix Factorization*) pozwoliło na identyfikację źródeł pochodzenia pyłu PM₁₀ w obu miastach. Zidentyfikowano 5 źródeł PM₁₀ w Nowym Targu oraz 7 w Zabierzowie, uzyskując stabilne i możliwe do zinterpretowania rozwiązania.

W Nowym Targu otrzymane czynniki zostały zidentyfikowane jako:

1. Spalanie paliw stałych w sektorze komunalno-bytowym: średni udział w PM₁₀ – 50.3%
w tym:
 - węgla: 40.5%
 - biomasy: 9.8%
2. Spalanie paliw – transport: 21.0%
3. Wietrzenie skał, procesy budowlane i transport (ścieranie): 14.6%
4. Aerozol wtórny: 14.1%

W Zabierzowie otrzymane czynniki zostały zidentyfikowane jako:

1. Spalanie paliw stałych w sektorze komunalno-bytowym: średni udział w PM_{10} – 43.8%
w tym:
 - węgla: 32.6%
 - biomasy: 11.2%
2. Spalanie paliw – transport: 13.9%
3. Wietrzenie skał i procesy budowlane: 12.4%
4. Wietrzenie skał i transport (ścieranie): 12.2%
5. Aerozol wtórny: 9.2%
6. Zimowe utrzymanie nawierzchni – transport: 8.5%

Przeprowadzone analizy pozwoliły na sformułowanie następujących wniosków:

1. Średnioroczne stężenia PM_{10} w obu lokalizacjach nie przekraczają poziomu dopuszczalnego dla średniorocznego stężenia PM_{10} ($40 \mu\text{g}/\text{m}^3$), z wyjątkiem średniego rocznego stężenia w Nowym Targu w 2020 roku ($41.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$). Przekroczony jest natomiast poziom dopuszczalny dla średniodobowego stężenia PM_{10} ($50 \mu\text{g}/\text{m}^3$, dopuszczalna liczba dni z przekroczeniem tego poziomu wynosi 35 dni w roku kalendarzowym). W Nowym targu odnotowano 90 dni w 2020 roku i 73 dni w 2021 roku, a w Zabierzowie odpowiednio 69 i 73 dni z dobowymi stężeniami przekraczającymi $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$.
2. Głównymi składnikami pyłu w obu lokalizacjach są węgiel organiczny (OC) i wtórne jony nieorganiczne (SIA). W Nowym Targu średni udział OC w całkowitym stężeniu PM_{10} wynosi 39.8%, a SIA – 12.3%, zaś w Zabierzowie, odpowiednio 35.6% i 19.6%.
3. W Nowym Targu całkowity udział zanieczyszczeń wtórnych (SOC + SIA) w masie PM_{10} pozostaje na zbliżonym poziomie, niezależnie od pory roku (średnio 23.4%). Natomiast w Zabierzowie wpływ źródeł emisji zlokalizowanych w dalszej odległości od miasta jest większy (zanieczyszczenia wtórne stanowią od 32% do 41% pyłu PM_{10} , odpowiednio w sezonie niegrzewczym i grzewczym, w tym w okresach epizodów).
4. Zarówno w Nowym Targu, jak i w Zabierzowie, składniki PM_{10} pochodzące ze źródeł emisji charakteryzujących się silną sezonowością (OC, EC, jony: NO_3^- , SO_4^{2-} , NH_4^+ , Cl^- , K^+ , Na^+ , anhydro-cukry, pierwiastki: As, Ba, Cd, Cr, Cu, K, Ni, Pb i Zn), w tym przede wszystkim z procesów spalania paliw stałych w sektorze komunalno-bytowym, wykazują istotnie wyższe stężenia w porównaniu z sezonem niegrzewczym. Z kolei, stężenia składników charakterystycznych dla źródeł o zbliżonej aktywności w ciągu roku, jak transport i pył mineralny (jony: Ca^{2+} , Mg^{2+} , pierwiastki: Al, Fe, Mn, Sr, V), pozostają na podobnym poziomie, niezależnie od pory roku lub są istotnie wyższe w sezonie niegrzewczym.
5. Głównym źródłem pyłu zidentyfikowanym przez model PMF w obu lokalizacjach jest spalanie węgla w sektorze komunalno-bytowym, charakteryzowane obecnością następujących składników PM_{10} : Cl^- , NH_4^+ , SOC, NO_3^- , As, K^+ w Nowym Targu oraz SOC, Cl^- , NH_4^+ , As, Pb, K^+ w Zabierzowie. W Nowym Targu średni udział tego źródła w

- stężeniu PM₁₀ wynosi 40.5%, a w Zabierzowie – 32.6%. W sezonie grzewczym i w okresach epizodów wysokich stężeń PM₁₀ udziały te wzrastają do odpowiednio 45.8% i 52.8% w Nowym Targu oraz 38.0% i 40.9% w Zabierzowie.
6. Źródłami w największym stopniu wpływającymi na stężenia PM₁₀ w obu lokalizacjach w sezonie grzewczym oraz w trakcie epizodów są źródła związane ze spalaniem paliw stałych (węгля i biomasy) w sektorze komunalno-bytowym. Łączny udział tych źródeł w stężeniach PM₁₀ jest wyższy w Nowym Targu i wynosi 57.1% w sezonie grzewczym oraz 62.5% w trakcie epizodów, zaś w Zabierzowie odpowiednio 51.6% oraz 54.9%.
 7. Drugim najważniejszym źródłem pyłu zidentyfikowanym przez model PMF jest spalanie paliw w transporcie. W Nowym Targu średnie stężenie tego źródła wynosi 6.7 µg/m³, a w Zabierzowie – 4.9 µg/m³. W sezonie grzewczym i w okresach epizodów stężenia te wzrastają do odpowiednio 11.1 µg/m³ i 11.6 µg/m³ w Nowym Targu oraz 6.7 µg/m³ i 8.3 µg/m³ w Zabierzowie. Średnie udziały w stężeniach PM₁₀ zarówno w obu sezonach, jak i w okresach epizodów są istotnie wyższe w Nowym Targu w porównaniu z Zabierzowem.
 8. W sezonie niegrzewczym w stężeniach PM₁₀ dominują źródła związane z pyłem mineralnym, które w obu lokalizacjach zostały zidentyfikowane jako zmieszane z pyłem drogowym, pochodzącym ze ścierania dróg, opon i hamulców oraz pyłem pochodzącym z prac budowlano-remontowych. Przy czym w Nowym Targu było to jedno źródło, którego udział w PM₁₀ w sezonie niegrzewczym sięgał 33.4%, natomiast w Zabierzowie zidentyfikowano rozdzielne źródła – pyłu mineralnego połączonego z pyłem drogowym i pyłu mineralnego połączonego z pyłem budowlanym, o łącznym udziale w PM₁₀ w sezonie niegrzewczym wynoszącym 57%.
 9. Transport zanieczyszczeń pyłowych z dalekich odległości charakteryzowany w obu lokalizacjach obecnością źródła zidentyfikowanego jako *Aerozol wtórny*, w Nowym Targu odgrywa większą rolę w kształtowaniu stężeń PM₁₀ w sezonie niegrzewczym (udział 33%), natomiast w Zabierzowie w sezonie grzewczym (10.4%).
 10. Ustalenie odległych obszarów źródłowych zanieczyszczeń pyłowych napływających do miast jest możliwe, jednak wymaga zastosowania dodatkowej analizy.

5. STRESZCZENIE POPULARNONAUKOWE

Pył zawieszony PM₁₀ to zanieczyszczenie powietrza, którego poziomy dopuszczalne są przekraczane na wielu stacjach pomiarowych w Polsce. Wysokie stężenia tego zanieczyszczenia niosą ze sobą zagrożenie dla zdrowia ludności, ponieważ wdychane wraz z powietrzem cząstki pyłu negatywnie oddziałują na układ oddechowy i krwionośny człowieka. Ponadto, drobiny PM₁₀ często zawierają w swym składzie szereg toksycznych substancji, których obecność związana jest z procesami zachodzącymi w różnych źródłach emisji pyłu – np. podczas spalania węгля i drewna w domowych piecach i kominkach, czy paliw płynnych w silnikach samochodów. Pył jest zanieczyszczeniem zarówno pierwotnym, emitowanym bezpośrednio do atmosfery, jak i wtórnym, powstającym w atmosferze w wyniku reakcji chemicznych. Wpływ „świeżego” pierwotnego aerozolu na jakość powietrza obserwuje się

zazwyczaj w skali lokalnej, bezpośrednio na rozpatrywanym obszarze, np. na terenie miasta. Pył wtórny może być natomiast transportowany w skali regionalnej, np. z obszaru danego województwa, a także z dalekich odległości, w tym transgranicznie. W trakcie tego transportu zanieczyszczenia pierwotne (prekursory gazowe, pył pierwotny) ulegają szeregowi reakcji chemicznych w atmosferze. Analiza składu chemicznego pyłu pozwala nie tylko na stwierdzenie obecności poszczególnych substancji, lecz w połączeniu z metodami statystycznymi umożliwia także identyfikację najważniejszych typów źródeł, z których ten pył pochodzi, oraz określenie udziałów tych źródeł w stężeniach PM₁₀ obserwowanych w danym miejscu.

Przedmiotem pracy było przeprowadzenie analizy składu chemicznego, a następnie modelowania statystycznego, w celu ustalenia rodzaju oraz udziałów źródeł emisji PM₁₀ w stężeniach obserwowanych na dwóch stacjach tła miejskiego: Nowy Targ, Plac Słowackiego oraz Zabierzów, ul. Wapienna. Wybrane stacje charakteryzują się jednymi z najwyższych w Polsce stężeń PM₁₀ oraz bardzo dużą roczną liczbą przekroczeń dopuszczalnego poziomu średniodobowego, wynoszącego 50 µg/m³. Analiz dokonano porównując sezon grzewczy, obejmujący okres od października 2020 r. do marca 2021 r. z sezonem niegrzewczym, obejmującym okres od kwietnia do września 2021 r.

Badaniom poddano dobowe próbki PM₁₀, przekazane przez Główny Inspektorat Ochrony Środowiska (GIOŚ). Materiał badawczy obejmował 336 połówek filtrów z pyłem zebrany w Nowym Targu i 320 połówek filtrów z Zabierzowa. Czułość chemicznych metod analizy składu PM₁₀ wymaga jednak odpowiednio dużej ilości pyłu w każdej badanej próbce, a zakres badanych substancji był na tyle szeroki, iż ilość materiału zgromadzona na jednej połówce filtra (odpowiadającej jednej dobie) nie była wystarczająca, do oznaczeń przeznaczono zatem próbki składane 4-dobowe. Połówki filtrów z każdych 4 kolejnych dni traktowano jako jedną próbkę, której zbadany skład odzwierciedlał średni skład PM₁₀ w ciągu tych 4 dni. Przeprowadzone analizy chemiczne pozwoliły na określenie zawartości następujących składników:

- węgiel elementarny (EC), węgiel organiczny (OC) i węgiel całkowity (TC);
- jony nieorganiczne rozpuszczalne w wodzie: siarczanowy (SO₄²⁻), azotanowy (NO₃⁻), amonowy (NH₄⁺), potasowy (K⁺), chlorkowy (Cl⁻), sodowy (Na⁺), wapniowy (Ca²⁺), magnezowy (Mg²⁺);
- pierwiastki śladowe: glin (Al), arsen (As), bar (Ba), kadm (Cd), chrom (Cr), miedź (Cu), żelazo (Fe), potas (K), mangan (Mn), nikiel (Ni), ołów (Pb), stront (Sr), tytan (Ti), wanad (V), cynk (Zn);
- anhydro-cukry: lewoglukoza (LG), mannoza (MN), galaktoza (GA) w 8-dobowych składanych próbkach pyłu PM₁₀.

Zakres analiz obejmował składniki będące znanymi i typowymi markerami najważniejszych rodzajów źródeł emisji pyłu, tj. procesów energetycznego spalania paliw (zarówno w elektrowniach, elektrociepłowniach i ciepłowniach, jak i w domowych kotłach czy kominkach), przemysłu, transportu drogowego, ścierania nawierzchni dróg, opon i okładzin hamulcowych, procesów budowlanych oraz naturalnego powstawania pyłu mineralnego wskutek kruszenia skał czy erozji gleby. Należy podkreślić, iż w zasadzie żadna substancja czy pierwiastek chemiczny nie są wskaźnikami wyłącznie jednego źródła czy typu źródeł, a wręcz przeciwnie – powstają zwykle w wielu różnych procesach, także przy spalaniu różnych paliw.

Różnicowanie źródeł polega na statystycznej, wielowymiarowej analizie współzmienności grup składników w celu wyodrębnienia pewnej liczby „składowych” pyłu (zwanymi czynnikami), a następnie interpretacji tego wyniku w celu określenia jakim źródłem (lub czasem zestawem źródeł) odpowiada każdy z czynników.

Analizy chemiczne przeprowadzone zostały przez akredytowane laboratorium Instytutu Podstaw Inżynierii Środowiska PAN w Zabrze, a ich wyniki w postaci tabelarycznej przekazano Zespołowi Ochrony Atmosfery Politechniki Warszawskiej, który przeprowadził dalsze analizy statystyczne prowadzące do identyfikacji źródeł pyłu w badanych lokalizacjach.

Średnie zmierzone stężenie PM_{10} w sezonie niegrzewczym było w obu lokalizacjach niemal identyczne i wynosiło około $22 \mu\text{g}/\text{m}^3$, natomiast w sezonie grzewczym znacząco wyższe było średnie stężenie w Nowym Targu – ok. $60 \mu\text{g}/\text{m}^3$, w porównaniu z $53 \mu\text{g}/\text{m}^3$ w Zabierzowie. Warto zauważyć, iż w obu miejscowościach średnie stężenia z całego sezonu grzewczego przekraczają dopuszczalny dobowy poziom PM_{10} ($50 \mu\text{g}/\text{m}^3$). W sezonie grzewczym zaobserwowano w obu lokalizacjach istotny wzrost stężeń materii węglowej, anhydro-cukrów, wtórnych jonów nieorganicznych oraz pierwiastków śladowych będących markerami spalania paliw stałych – węgla i biomasy, wystąpiły też silniejsze i liczniejsze korelacje pomiędzy poszczególnymi składnikami pyłu, co wskazuje na istotny wpływ źródeł emisji, których aktywność ma podobną dynamikę czasową w okresie grzewczym, a więc źródeł związanych ze spalaniem paliw w celach grzewczych.

Należy także wspomnieć, że stężenia pierwiastków śladowych rosną w trakcie epizodów. A jak pokazały ostatnie badania prowadzone w Warszawie (Juda-Rezler i in., 2021), w czasie epizodów zwiększa się biodostępność pierwiastków, czyli biologiczno-chemiczna aktywność podczas przyswajania przez organizmy, większości pierwiastków zawartych w pyłach, co powoduje dodatkowy wzrost ryzyka zdrowotnego w populacji.

Porównując skład pyłu w Zabierzowie i w Nowym Targu zauważyć można większy udział materii wtórnej w PM_{10} w Zabierzowie, co może sugerować iż poziomy pyłu obserwowane w tej lokalizacji zależą w nieco większym stopniu od aerozolu napływającego w skali regionalnej i ponadregionalnej, niż ma to miejsce w Nowym Targu. Analiza korelacji wskazała, że w Nowym Targu zarówno w sezonie grzewczym jak i niegrzewczym aerozol ten związany jest przynajmniej częściowo z emisjami ze źródeł energetycznych i/lub przemysłowych, podczas gdy w Zabierzowie związek taki ujawnia się przede wszystkim w sezonie grzewczym.

Model receptorowy PMF pozwolił odwzorować około 70% zmierzonych stężeń PM_{10} dla Nowego Targu i około 80% dla Zabierzowa. W dalszej części opisu określenia udziałów źródeł w stężeniach PM_{10} będą odnosić się do masy pyłu odtworzonej przez model. Za pomocą tego modelowania wyodrębnionych zostało 5 źródeł pochodzenia pyłu PM_{10} w Nowym Targu i 7 źródeł w Zabierzowie. Zestawienie średnich stężeń i udziałów w PM_{10} tych źródeł prezentuje Tabela S1.

Tabela 11. Stężenia i udziały w PM₁₀ pyłu pochodzącego ze źródeł zidentyfikowanych przez model PMF dla Nowego Targu i Zabierzowa, w podziale na sezon grzewczy (HEAT) i niegrzewczy (NON-H).

Nowy Targ			
Zidentyfikowane źródło PM₁₀	Akronim	NON-H	HEAT
		Stężenie [µg/m³]	
		Udział w PM₁₀	
Spalanie węgla – sektor komunalno-bytowy	NT_KB_W	0.9 6.0%	20.2 45.8%
Spalanie biomasy – sektor komunalno-bytowy	NT_KB_BIOM	1.0 6.7%	5.0 11.3%
Spalanie paliw – transport	NT_T_SPAL	3.2 20.9%	11.1 25.2%
Wietrzenie skał, procesy budowlane i transport (ścieranie)	NT_MIN+BUD+T	5.2 33.4%	4.0 9.2%
Aerozol wtórny	NT_SIA	5.1 33.0%	3.8 8.5%
Zabierzów			
Zidentyfikowane źródło PM₁₀	Akronim	NON-H	HEAT
		Stężenie [µg/m³]	
		Udział w PM₁₀	
Spalanie węgla – sektor komunalno-bytowy	ZAB_KB_W	0.8 4.2%	17.6 38.0%
Spalanie biomasy – sektor komunalno-bytowy	ZAB_KB_BIOM	0.8 4.2%	6.3 13.6%
Spalanie paliw – transport	ZAB_T_SPAL	3.3 17.7%	6.7 14.3%
Wietrzenie skał i procesy budowlane	ZAB_MIN+BUD	4.8 26.1%	3.9 8.3%
Wietrzenie skał i transport (ścieranie)	ZAB_MIN+T	5.7 30.9%	2.6 5.6%
Aerozol wtórny	ZAB_SIA	1.6 8.5%	4.8 10.4%
Zimowe utrzymanie nawierzchni – transport	ZAB_T_ZIM	1.5 8.4%	4.5 9.8%

Dla obu lokalizacji wyodrębnione zostały 4 źródła o podobnych profilach. Dwa z nich to źródła związane ze spalaniem paliw stałych (węgla i biomasy) w sektorze komunalno-bytowym (NT_KB_W, NT_KB_BIOM oraz ZAB_KB_W, ZAB_KB_BIOM), trzecie to źródło zidentyfikowane jako spalanie paliw w transporcie (NT_T_SPAL, ZAB_T_SPAL), zaś czwarte to aerozol wtórny (NT_SIA, ZAB_SIA), transportowany z dalekich odległości. Ponadto, w obu miejscowościach zidentyfikowano źródła związane z pyłem mineralnym mieszanego pochodzenia. W Nowym Targu model wyodrębnił jedno takie źródło, obejmujące pył mineralny pochodzący z kruszenia skał i erozji gleb, wymieszany z pyłem budowlanym i

drogowym (NT_MIN+BUD+T), zaś w Zabierzowie pył mineralny został rozdzielony na dwa odrębne źródła: pył mineralny wymieszany z pyłem budowlanym (ZAB_MIN+BUD) oraz z pyłem drogowym (ZAB_MIN+T). Ponadto, w Zabierzowie zidentyfikowano także mieszane źródło pyłu pochodzącego ze stosowania chemicznych środków odladzających w okresie zimowym (ZAB_T_ZIM).

W obu lokalizacjach za dominującą część stężeń PM_{10} w sezonie grzewczym odpowiadają źródła związane ze spalaniem paliw w sektorze komunalno-bytowym – w Nowym Targu jest to 57.1%, wobec 51.6% w Zabierzowie. Udział ten znacząco spada w sezonie niegrzewczym, do odpowiednio 12.7% i 8.4%. Spośród tych dwóch źródeł, w obu miejscowościach w sezonie grzewczym zdecydowanie wyższym udziałem charakteryzuje się spalanie węgla (45.8% w Nowym Targu, 38.0% w Zabierzowie) niż biomasy (11.3% w Nowym Targu, 13.6% w Zabierzowie). Ponieważ w obu miejscowościach profile chemiczne źródeł związanych ze spalaniem węgla w sektorze komunalno-bytowym zawierają także składniki materii wtórnej, można wnioskować iż pył ten pochodzi nie tylko z emisji lokalnych, lecz także z regionalnego transportu zanieczyszczeń, a więc ze źródeł emisji zlokalizowanych poza omawianymi miejscowościami. W sezonie niegrzewczym udziały źródeł związanych ze spalaniem węgla i biomasy są porównywalne w obu lokalizacjach (6.0% i 6.7% w Nowym Targu, 4.2% i 4.2% w Zabierzowie).

Spalanie paliw w sektorze transportu odpowiada średnio za 13.9% stężeń PM_{10} w Zabierzowie i 21.0% w Nowym Targu. Zarówno udziały, jak i stężenia pyłu pochodzącego z tego źródła są w obu sezonach, a także w okresach epizodów, wyższe w Nowym Targu niż w Zabierzowie. Porównując średnie stężenia w poszczególnych sezonach można zauważyć, iż w okresie grzewczym są one w obu miejscowościach około 1.5 razy wyższe niż w sezonie niegrzewczym.

W sezonie niegrzewczym w Nowym Targu najwyższym udziałem charakteryzuje się aerozol wtórny (33%), podczas gdy w Zabierzowie jego udział w tym okresie wynosi zaledwie 8.5%, zaś największe udziały osiąga tam pył mineralny wymieszany z pyłem drogowym (31%) i mineralnym (26%); łącznie te dwa źródła stanowią zatem ponad połowę masy PM_{10} w sezonie niegrzewczym w Zabierzowie. W Nowym Targu źródło określone jako pył mineralny wymieszany z pyłem budowlanym i drogowym odpowiada za około 1/3 stężeń PM_{10} w tym sezonie.

Porównując średnie stężenia pyłu pochodzącego z poszczególnych źródeł zauważyć można, że w sezonie niegrzewczym wartości dla źródeł odpowiadających spalaniu paliw w sektorach komunalno-bytowym i transportu są zbliżone w obu miejscowościach. Natomiast w przypadku źródeł związanych z aerozolem wtórnym średnie stężenie w Nowym Targu jest ponad 3-krotnie wyższe niż w Zabierzowie, zaś łączne stężenia pyłu mineralnego wymieszanego z pyłem budowlanym i drogowym są w Zabierzowie około 1.5-krotnie większe niż w Nowym Targu. Oznacza to, iż w sezonie niegrzewczym w Nowym Targu stężenia PM_{10} są w dużym stopniu kształtowane przez aerozol transportowany z dużych odległości, zaś w Zabierzowie bardziej istotną rolę odgrywają w tym okresie lokalne źródła pyłu mineralnego, budowlanego i drogowego.

W sezonie grzewczym w obu lokalizacjach wystąpiły porównywalne średnie stężenia pyłu pochodzącego ze spalania paliw stałych w sektorze komunalno-bytowym, z nieznacznie wyższymi poziomami dla spalania węgla w Nowym Targu, a dla spalania biomasy – w

Zabierzowie. Spalanie paliw w transporcie osiągnęło ponad 1.5-krotnie wyższe średnie stężenie w Nowym Targu, zaś źródła pyłu mineralnego uzyskały 1.5-krotnie wyższą średnią w Zabierzowie.

Ze względu na znaczną liczbę przekroczeń dopuszczalnego stężenia dobowego PM₁₀ w ciągu roku w obu miejscowościach, dokonano także analizy porównawczej składu i udziałów źródeł pyłu w trakcie trwania tzw. epizodów smogowych w stosunku do pozostałych dni roku. Za epizod przyjęto taką sytuację, gdy w danej lokalizacji stężenie PM₁₀ przekracza dopuszczalny poziom średniodobowy (50 µg/m³) przez przynajmniej 4 dni z rzędu. W badanym okresie wystąpiło 81 dni epizodowych w Nowym Targu i 77 takich dni w Zabierzowie, a średnie stężenie pyłu było w tych dniach odpowiednio 3.3-krotnie oraz 2.8-krotnie wyższe niż w trakcie reszty roku. W składzie pyłu w trakcie epizodów zaobserwowano największy wzrost stężeń składników pochodzących ze spalania węgla i biomasy oraz z posypywania dróg solą. Znaczne zwiększenie stężeń wtórnego węgla organicznego może wskazywać, że za wystąpienie epizodów częściowo odpowiadać może pył napływający z większych odległości, a także, że w trakcie epizodów, na skutek słabego rozprzestrzeniania się zanieczyszczeń, znaczną rolę odgrywa również przetransformowany aerozol lokalny.

Porównanie stężeń i udziałów poszczególnych źródeł zidentyfikowanych przez model PMF potwierdza, że za występowanie epizodów pyłowych odpowiedzialne jest przede wszystkim spalanie paliw stałych w sektorze komunalno-bytowym, przy czym największym wpływem charakteryzuje się spalanie węgla (źródła NT_KB_W i ZAB_KB_W), osiągając w trakcie epizodów średnie udziały na poziomie ok. 53% w Nowym Targu i ok. 41% w Zabierzowie. Podczas dni epizodowych spalanie biomasy (źródła NT_KB_BIOM i ZAB_KB_BIOM) odpowiada z kolei za ok. 10% stężeń PM₁₀ w Nowym Targu i ok. 14% w Zabierzowie. Jak wspomniano wyżej, ze względu na osłabione procesy rozprzestrzeniania się zanieczyszczeń w trakcie epizodów, pył gromadzący się w tym czasie badanych lokalizacjach może także w pewnym stopniu być przetransformowanym aerozolem lokalnym, którego skład przypomina pył przyniesiony z większych odległości. Wpływ sektora transportu na kształtowanie się epizodów związany jest w pierwszej kolejności z posypywaniem jezdni solą drogową w okresach przymrozków i/lub zalegania pokrywy śnieżnej. Udział pyłu pochodzącego ze spalania paliw w transporcie w całkowitej masie PM₁₀ obserwowanej w trakcie epizodów jest na podobnym poziomie jak w pozostałej części roku.

LITERATURA

- Amato F., Alastuey A., Karanasiou A., Lucarelli F., Nava S., Calzolai G., Severi M., Becagli S., Vorne L.G., Colombi C., Alves C., Custódio D., Nunes T., Cerqueira M., Pio C., Eleftheriadis K., Diapouli E., Reche C., Minguillón M.C., Manousakas M.I., Maggos T., Vratolis S., Harrison R.M., Querol X., 2016. AIRUSE-LIFE+: a harmonized PM speciation and source apportionment in five southern European cities. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 16, 3289–3309, DOI: 10.5194/acp-16-3289-2016.
- Banerjee T., Murari V., Kumar M., Raju M.P., 2015. Source apportionment of airborne particulates through receptor modeling: Indian scenario. *Atmospheric Research*, 164–165, 167–187, DOI: 10.1016/j.atmosres.2015.04.017.
- Bautista VII A.T., Pabroa P.C.B., Santos F.L., Quirit L.L., Asis J.L.B., Dy M.A.K., Martinez J.P.G., 2015. Intercomparison between NIOSH, IMPROVE_A, and EUSAAR_2 protocols: Finding an optimal thermal-optical protocol for Philippines OC/EC samples. *Atmospheric Pollution Research*, 6, 334–342, DOI: 10.5094/APR.2015.037.
- Belis C.A., Pernigotti D., Pirovano G., Favez O., Jaffrezo J.L., Kuenen J., i in., 2020. Evaluation of receptor and chemical transport models for PM₁₀ source apportionment. *Atmospheric Environment X*, 5, 100053, DOI: 10.1016/j.aeaoa.2019.100053.
- Belis C.A., Karagulian F., Larsen B.R., Hopke P.K., 2013. Critical review and meta-analysis of ambient particulate matter source apportionment using receptor models in Europe. *Atmospheric Environment*, 69, 94–108, DOI: 10.1016/j.atmosenv.2012.11.009.
- Błaszczak B., Ziola N., Mathews B., Klejnowski K., Słaby K., 2020. The role of PM_{2.5} chemical composition and meteorology during high pollution periods at a suburban background station in Southern Poland. *Aerosol and Air Quality Research*, 20, 2433–2447, DOI: 10.4209/aaqr.2020.01.0013.
- Błaszczak B., Juda-Rezler K., Rogula-Kozłowska W., Reizer M., Mathews B., Maciejewska K., Klejnowski K., 2017. Ionic composition of fine particulate matter from urban and regional background sites in Poland. *Environmental Engineering Science*, 34, 4, 236–250, DOI: 10.1089/ees.2016.0193.
- Cavalli F., Viana M., Yttri K.E., Genberg J., Putaud J.-P., 2010. Toward a standardised thermal-optical protocol for measuring atmospheric organic and elemental carbon: the EUSAAR protocol. *Atmospheric Measurement Techniques*, 3, 79–89, DOI: 10.5194/amt-3-79-2010.
- Castro L.M., Pio C.A., Harrison R.M., Smith D.J.T., 1999. Carbonaceous aerosol in urban and rural European atmospheres: Estimation of secondary organic carbon concentrations. *Atmospheric Environment*, 33, 2771–2781, DOI: 10.1016/S1352-2310(98)00331-8.
- Cesari D., De Benedetto G.E., Bonasoni P., Busetto M., Dinoi A., Merico E., Chirizzi D., Cristofanelli P., Donato A., Grasso F.M., Marinoni A., Pennetta A., Contini D., 2018. Seasonal variability of PM_{2.5} and PM₁₀ composition and sources in an urban background site in Southern Italy. *Science of The Total Environment*, 612, 202–213, DOI: 10.1016/j.scitotenv.2017.08.230.
- Fabbri D., Torri C., Simoneit B.R.T., Marynowski L., Rushdi A.I., Fabiańska M.J., 2009. Levoglucosan and other cellulose and lignin markers in emissions from burning of Miocene lignites. *Atmospheric Environment*, 43, 2286–2295, DOI: 10.1016/j.atmosenv.2009.01.030.
- Hopke P.K., Dai Q., Li L., Feng Y., 2020. Global review of recent source apportionments for airborne particulate matter. *Science of The Total Environment*, 740, 140091, DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.140091.
- Janoszka K., Czaplicka M., 2022. Correlation between biomass burning tracers in urban and rural particles in Silesia – Case study. *Water, Air & Soil Pollution*, 233, 62, DOI: 10.1007/s11270-022-05523-x.
- Jones A.M., Harrison R.M., 2005. Interpretation of particulate elemental and organic carbon concentrations at rural, urban and kerbside sites. *Atmospheric Environment*, 39, 7114–7126, DOI: 10.1016/j.atmosenv.2005.08.017.
- Juda-Rezler K., Zajusz-Zubek E., Reizer M., Maciejewska K., Kurek E., Bulska E., Klejnowski K., 2021. Bioavailability of elements in atmospheric PM_{2.5} during winter episodes at Central Eastern European urban background site. *Atmospheric Environment*, 245, 117993, DOI: 10.1016/j.atmosenv.2020.117993.

- Juda-Rezler K., Reizer M., Maciejewska K., Błaszczak B., Klejnowski K., 2020. Characterization of atmospheric PM_{2.5} sources at a Central European urban background site. *Science of The Total Environment*, 713, 136729, DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.136729.
- Juda-Rezler K. (red. nauk.), Toczko B. (red.), 2016. *Pyły drobne w atmosferze. Kompendium wiedzy o zanieczyszczeniu powietrza pyłem zawieszonym w Polsce*. Biblioteka Monitoringu Środowiska, Główny Inspektorat Ochrony Środowiska, Warszawa 2016, 275 str., ISBN: 978-83-61227-73-1.
- Kowalska D., Misztal A., 2016. Zimowe utrzymanie nawierzchni lotniskowych a bezpieczeństwo wykonywania operacji lotniczych przez statki powietrzne. *Autobusy – Technika, Eksploatacja, Systemy transportowe*, 12, 278 – 285.
- Liu P., Zhang C., Xue C., Mu Y., Liu J., Zhang Y., Tian D., Ye C., Zhang H., Guan J., 2017. The contribution of residential coal combustion to atmospheric PM_{2.5} in northern China during winter. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 17, 11503–11520, DOI: 10.5194/acp-17-11503-2017.
- Lough G.C., Schauer J.J., Park J.-S., Shafer M.M., DeMinter J.T., Weinstein J.P., 2005. Emissions of metals associated with motor vehicle roadways. *Environmental Science & Technology*, 39, 826–836, DOI: 10.1021/es048715f.
- Mazurek I., Skawińska A., Sajdak M., 2021. Analysis of chlorine forms in hard coal and the impact of leaching conditions on chlorine removal. *Journal of the Energy Institute*, 94, 337–351, DOI: 10.1016/j.joei.2020.10.002.
- McNamara S.M., Kolesar K.R., Wang S., Kirpes R.M., May N.W., Gunsch M.J., Cook R.D., Fuentes J.D., Hornbrook R.S., Apel E.C., China S., Laskin A., Pratt K.A., 2020. Observation of road salt aerosol driving inland wintertime atmospheric chlorine chemistry. *ACS Central Science*, 6, 684–694, DOI: 10.1021/acscentsci.9b00994.
- Nava S., Lucarelli F., Amato F., Becagli S., Calzolari G., Chiari M., Giannoni M., Traversi R., Udisti R., 2015. Biomass burning contributions estimated by synergistic coupling of daily and hourly aerosol composition records. *Science of The Total Environment*, 511, 11–20, DOI: 10.1016/j.scitotenv.2014.11.034.
- Paatero P., 1997. Least squares formulation of robust non-negative factor analysis. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 37, 23–35, DOI: 10.1016/S0169-7439(96)00044-5.
- Paatero P., Hopke P.K., 2003. Discarding or downweighting high-noise variables in factor analytic models. *Analytica Chimica Acta*, 490, 277–289, DOI: 10.1016/S0003-2670(02)01643-4.
- Paatero P., Tapper U., 1994. Positive matrix factorization: A non-negative factor model with optimal utilization of error estimates of data values. *Environmetrics*, 5, 111–126, DOI: 10.1002/env.3170050203.
- Pant P., Harrison R.M., 2013. Estimation of the contribution of road traffic emissions to particulate matter concentrations from field measurements: a review. *Atmospheric Environment*, 77, 78–97, DOI: 10.1016/j.atmosenv.2013.04.028.
- Pavuluri C.M., Kawamura K., Aggarwal S.G., Swaminathan T., 2011. Characteristics, seasonality and sources of carbonaceous and ionic components in the tropical aerosols from Indian region. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 11, 8215–8230, DOI: doi.org/10.5194/acp-11-8215-2011.
- Polissar A.V., Hopke P.K., Paatero P., Malm W.C., Sisler J.F., 1998. Atmospheric aerosol over Alaska – 2. Elemental composition and sources. *Journal of Geophysical Research*, 103, 19045–19057, DOI: 10.1029/98JD01212.
- Reizer M., Calzolari G., Maciejewska K., Orza J.A.G., Carraresi L., Lucarelli F., Juda-Rezler K., 2021. Measurement report: Receptor modeling for source identification of urban fine and coarse particulate matter using hourly elemental composition. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 21, 14471–14492, DOI: 10.5194/acp-21-14471-2021.
- Reizer M., Juda-Rezler K., 2016. Explaining the high PM₁₀ concentrations observed in Polish urban areas. *Air Quality, Atmosphere & Health*, 9, 517–531, DOI: 10.1007/s11869-015-0358-z.
- Rogula-Kozłowska W., 2016. Size-segregated urban particulate matter: Chemical composition, primary and secondary matter content and mass closure. *Air Quality, Atmosphere & Health*, 9, 533–550, DOI: 10.1007/s11869-015-0359-y.
- Seinfeld J.H., Pandis S.N., 2016. *Atmospheric chemistry and physics: From air pollution to climate change*, 3rd ed. John Wiley & Sons Inc., New York, NY, USA, ISBN 978-1-118-94740-1.

- Šyc M., Horák J., Hopan F., Krpec K., Tomšej T., Ocelka T., Pekárek V., 2011. Effect of fuels and domestic heating appliance types on emission factors of selected organic pollutants. *Environmental Science & Technology*, 45, 9427–9434, DOI: 10.1021/es2017945.
- Waked A., Favez O., Alleman L.Y., Piot C, Petit J.-E., Delaunay T., Verlinden E., Golly B., Besombes J.-L., Jaffrezo J.-L., Leoz-Garziandia E., 2014. Source apportionment of PM₁₀ in a north-western Europe regional urban background site (Lens, France) using positive matrix factorization and including primary biogenic emissions. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 14, 3325–3346, DOI: 10.5194/acp-14-3325-2014.
- Wu S.-P., Zhang Y.-J., Schwab J.J., Huang S., Wei Y., Yuan C.-S., 2016. Biomass burning contributions to urban PM_{2.5} along the coastal lines of southeastern China. *Tellus B: Chemical and Physical Meteorology*, 68:1, DOI: 10.3402/tellusb.v68.30666.
- Zabalza J., Ogulei D., Hopke P.K., Lee J.H., Hwang I., Querol X., Alastuey A., Santamaria J.M., 2006. Concentration and sources of PM₁₀ and its constituents in Alsasua, Spain. *Water, Air & Soil Pollution*, 174, 385–404, DOI: 10.1007/s11270-006-9136-8.
- Zhao C., Luo K., 2018. Household consumption of coal and related sulfur, arsenic, fluorine and mercury emissions in China. *Energy Policy*, 112, 221–232, DOI: 10.1016/j.enpol.2017.10.021.

Rysunek 1. A) Wybrane próbki pyłu PM ₁₀ z Nowego Targu i Zabierzowa; B) Wybrane próbki przygotowane do analiz składu chemicznego. Fot.: K. Klejnowski, data wykonania: 24.03.2022 r.	8
Rysunek 2. Schemat składania próbek pyłu PM ₁₀ przeznaczonych do oznaczeń składu chemicznego.	9
Rysunek 3. Lokalizacja stacji pomiarowej w Nowym Targu, Plac Słowackiego (N: 49.483597, E: 20.028992). Źródło: https://powietrze.gios.gov.pl ; https://mapy.geoportal.gov.pl	17
Rysunek 4. Przebieg dobowych stężeń PM ₁₀ [µg/m ³] w Nowym Targu w okresie 01.01.2020 – 05.12.2021. Stężenia w okresie grzewczym (1 października – 31 marca) i niegrzewczym (1 kwietnia – 30 września) zaznaczono odpowiednio kolorem granatowym i zielonym, czerwona linia wskazuje dobowy poziom dopuszczalny dla stężeń pyłu PM ₁₀ [50 µg/m ³]. Kolorem szarym zaznaczono okres, w którym analizowano skład chemiczny PM ₁₀	18
Rysunek 5. Przebieg dobowych stężeń składników PM ₁₀ [µg/m ³] (A) w Nowym Targu oraz średnie stężenia [µg/m ³] i udziały [%] poszczególnych składników w sezonie grzewczym (01.10.2020 – 31.03.2021) (B) i niegrzewczym (1.04.2021 – 30.09.2021) (C). TE – pierwiastki śladowe, ANHYDRO – anhydro-cukry (lewoglukozan, mannozan, galaktozan), OC – węgiel organiczny, EC – węgiel elementarny, SIA – wtórne jony nieorganiczne (SO ₄ ²⁻ , NO ₃ ⁻ , NH ₄ ⁺), REST IONS – pozostałe jony (Cl ⁻ , Na ⁺ , K ⁺ , Ca ²⁺ , Mg ²⁺), UNIDENT – nieoznaczane składniki.	20
Rysunek 6. Stężenia [µg/m ³] pierwotnego węgla organicznego (POC), wtórnego węgla organicznego (SOC) i węgla elementarnego (EC) i ich udziały [%] w węglu całkowitym (TC) w sezonie grzewczym (HEAT) i niegrzewczym (NON-H) w Nowym Targu.	21
Rysunek 7. Stężenia [µg/m ³] jonów: SO ₄ ²⁻ , NO ₃ ⁻ i NH ₄ ⁺ i ich udziały [%] w sumie wtórnych jonów nieorganicznych (SIA) w sezonie grzewczym (HEAT) i niegrzewczym (NON-H) w Nowym Targu.	22
Rysunek 8. Stężenia [µg/m ³] jonów: Cl ⁻ , Na ⁺ , K ⁺ , Ca ²⁺ i Mg ²⁺ w sezonie grzewczym (HEAT) i niegrzewczym (NON-H) w Nowym Targu.	23
Rysunek 9. Stężenia [µg/m ³] lewoglukozanu (LG), mannozanu (MN) i galaktozanu (GA) i ich udziały [%] w sumie anhydro-cukrów w sezonie grzewczym (HEAT) i niegrzewczym (NON-H) w Nowym Targu.	24
Rysunek 10. Rozkład stężeń [ng/m ³] pierwiastków śladowych w sezonie grzewczym (H) i nie grzewczym (NH) w Nowym Targu: A): arsen (As), kadm (Cd), nikiel (Ni), wanad (V); B): cynk (Zn), glin (Al), żelazo (Fe), potas (K); C): stront (Sr), ołów (Pb), mangan (Mn), miedź (Cu), tytan (Ti), bar (Ba), chrom (Cr).	25
Rysunek 11. Przebieg stężeń [µg/m ³] zidentyfikowanych źródeł PM ₁₀ w Nowym Targu w okresie 1.10.2020 – 30.09.2021. Ciemne i jasne kolory linii oznaczają odpowiednio okres grzewczy (1.10.2020 – 31.03.2021) i niegrzewczy (1.04.2021 – 30.09.2021).	30
Rysunek 12. Stężenia [µg/m ³] zidentyfikowanych źródeł pyłu i ich udziały [%] w całkowitym zidentyfikowanym stężeniu PM ₁₀ w Nowym Targu w całym okresie pomiarowym oraz w sezonie grzewczym (HEAT) i niegrzewczym (NON-H).	31
Rysunek 13. Lokalizacja stacji pomiarowej w Zabierzowie, ul. Wapienna (N: 50.116028, E: 19.800639). Źródło: https://powietrze.gios.gov.pl ; https://mapy.geoportal.gov.pl	33
Rysunek 14. Przebieg dobowych stężeń PM ₁₀ [µg/m ³] w Zabierzowie w okresie 01.01.2020 – 31.12.2021. Stężenia w okresie grzewczym (1 października – 31 marca) i niegrzewczym (1 kwietnia – 30 września) zaznaczono odpowiednio kolorem grantowym i zielonym, czerwona linia wskazuje dobowy poziom dopuszczalny dla stężeń pyłu PM ₁₀ [50 µg/m ³]. Kolorem szarym zaznaczono okres, w którym analizowano skład chemiczny PM ₁₀	34
Rysunek 15. Przebieg dobowych stężeń składników PM ₁₀ [µg/m ³] (A) w Zabierzowie oraz średnie stężenia [µg/m ³] i udziały [%] poszczególnych składników w sezonie grzewczym (01.10.2020 – 31.03.2021) (B) i niegrzewczym (1.04.2021 – 30.09.2021) (C). TE – pierwiastki śladowe, ANHYDRO – anhydro-cukry (lewoglukozan, mannozan, galaktozan), OC – węgiel organiczny, EC – węgiel elementarny, SIA – wtórne jony nieorganiczne (SO ₄ ²⁻ , NO ₃ ⁻ , NH ₄ ⁺), REST IONS – pozostałe jony (Cl ⁻ , Na ⁺ , K ⁺ , Ca ²⁺ , Mg ²⁺), UNIDENT – nieoznaczane składniki.	35

Rysunek 16. Stężenia [$\mu\text{g}/\text{m}^3$] pierwotnego węgla organicznego (POC), wtórnego węgla organicznego (SOC) i węgla elementarnego (EC) i ich udziały [%] w węglu całkowitym (TC) w sezonie grzewczym (HEAT) i niegrzewczym (NON-H) w Zabierzowie.	36
Rysunek 17. Stężenia [$\mu\text{g}/\text{m}^3$] jonów SO_4^{2-} , NO_3^- i NH_4^+ i ich udziały [%] w sumie wtórnych jonów nieorganicznych (SIA) w sezonie grzewczym (HEAT) i niegrzewczym (NON-H) w Zabierzowie.	37
Rysunek 18. Stężenia [$\mu\text{g}/\text{m}^3$] jonów: Cl^- , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} i Mg^{2+} w sezonie grzewczym (HEAT) i niegrzewczym (NON-H) w Zabierzowie.	38
Rysunek 19. Stężenia [$\mu\text{g}/\text{m}^3$] lewoglukozy (LG), mannozy (MN) i galaktozy (GA) i ich udziały [%] w sumie anhydro-cukrów w sezonie grzewczym (HEAT) i niegrzewczym (NON-H) w Zabierzowie.	39
Rysunek 20. Rozkład stężeń [ng/m^3] pierwiastków śladowych w sezonie grzewczym (H) i nie grzewczym (NH) w Zabierzowie: A): arsen (As), kadm (Cd), nikiel (Ni), wanad (V); B): cynk (Zn), glin (Al), żelazo (Fe), potas (K); C): stront (Sr), ołów (Pb), mangan (Mn), miedź (Cu), tytan (Ti), bar (Ba), chrom (Cr).	40
Rysunek 21. Przebieg stężeń [$\mu\text{g}/\text{m}^3$] zidentyfikowanych źródeł PM_{10} w Zabierzowie w okresie 1.10.2020 – 30.09.2021. Ciemne i jasne kolory linii oznaczają odpowiednio okres grzewczy (1.10.2020 – 31.03.2021) i niegrzewczy (1.04.2021 – 30.09.2021).	46
Rysunek 22. Stężenia [$\mu\text{g}/\text{m}^3$] zidentyfikowanych źródeł pyłu i ich udziały [%] w całkowitym zidentyfikowanym stężeniu PM_{10} w Zabierzowie w całym okresie pomiarowym oraz w sezonie grzewczym (HEAT) i niegrzewczym (NON-H).	47
Rysunek 23. Porównanie stężeń i udziałów składników PM_{10} w sezonach niegrzewczym (NON-H) i grzewczym (HEAT) w Nowym Targu i Zabierzowie. W ramach podano wartości średnich stężeń PM_{10} , zaś nawiasami klamrowymi oznaczono sumaryczny udział materii wtórnej (SOC + SIA) w masie PM_{10}	50
Rysunek 24. Porównanie stężeń i udziałów zidentyfikowanych źródeł PM_{10} w sezonach niegrzewczym (NON-H) i grzewczym (HEAT) w Nowym Targu i Zabierzowie.	54
Rysunek 25. Porównanie stężeń i udziałów składników PM_{10} w trakcie trwania epizodów pyłowych (EPI) i poza nimi (NON-EPI) w Nowym Targu i Zabierzowie. W ramach podano wartości średnich stężeń PM_{10} , zaś nawiasami klamrowymi oznaczono sumaryczny udział materii wtórnej (SOC + SIA) w masie PM_{10}	57
Rysunek 26. Porównanie stężeń i udziałów zidentyfikowanych źródeł PM_{10} w trakcie trwania epizodów pyłowych (EPI) i poza nimi (NON-EPI) w Nowym Targu i Zabierzowie.	58

SPIS TABEL

Tabela 1. Ogólne informacje o stacjach pomiarowych wybranych do badań i materiale badawczym. Źródło: IPIŚ PAN; https://powietrze.gios.gov.pl	7
Tabela 2. Parametry analizy węgla elementarnego (EC) i organicznego (OC) wg protokołu EUSAAR_2.....	10
Tabela 3. Parametry walidacyjne dla oznaczania anionów i kationów metodą chromatografii jonowej.	12
Tabela 4. Parametry walidacyjne dla oznaczania pierwiastków śladowych metodą ICP-MS i ICP-OES.	13
Tabela 5. Statystyki opisowe dobowych stężeń pyłu PM ₁₀ w Nowym Targu.....	18
Tabela 6. Profile źródeł pyłu PM ₁₀ w Nowym Targu zidentyfikowanych w analizie PMF.	26
Tabela 7. Statystyki opisowe dobowych stężeń pyłu PM ₁₀ w Zabierzowie.	33
Tabela 8. Źródła pyłu PM ₁₀ w Zabierzowie zidentyfikowane w analizie PMF.	41
Tabela 9. Porównanie średnich stężeń PM ₁₀ i jego składników w sezonach niegrzewczym (NON-H) i grzewczym (HEAT) w Nowym Targu i Zabierzowie.	50
Tabela 10. Porównanie średnich stężeń zidentyfikowanych źródeł PM ₁₀ w sezonach niegrzewczym (NON-H) i grzewczym (HEAT) w Nowym Targu i Zabierzowie.	54
Tabela S1. Stężenia i udziały w PM ₁₀ pyłu pochodzącego ze źródeł zidentyfikowanych przez model PMF dla Nowego Targu i Zabierzowa, w podziale na sezon grzewczy (HEAT) i niegrzewczy (NON-H).	64