

WIOLETTA ROGULA-KOZŁOWSKA<sup>1</sup>, KRZYSZTOF KLEJNOWSKI<sup>1</sup>, ANNA ZWOŹDZIAK<sup>2</sup>,  
IZABELA SÓWKA<sup>2</sup>, KRYSZYNA TRZEPLA-NABAGŁO<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Institut Podstaw Inżynierii Środowiska PAN

<sup>2</sup>Zakład Ekologii, Instytut Inżynierii Ochrony Środowiska  
Politechnika Wrocławska

<sup>3</sup>Crocker Nuclear Laboratory, University of California

## SKŁAD PIERWIASTKOWY I ŹRÓDŁA EMISJI PYŁU PM<sub>2,5</sub> W TRZECH MIASTACH ŚLĄSKA: WROCŁAWIU, ZABRZU I KATOWICACH

**Streszczenie.** Celem pracy było wyznaczenie składu pierwiastkowego drobnego pyłu zawieszonego PM<sub>2,5</sub> oraz wykorzystanie wyników do identyfikacji prawdopodobnych źródeł emisji pyłu drobnego we Wrocławiu, Zabrze i Katowicach. Zebrane próbki PM<sub>2,5</sub> poddano analizie pierwiastkowej, wykorzystując techniki EDXRF i PESA. Źródła emisji pyłu PM<sub>2,5</sub> we wszystkich lokalizacjach zidentyfikowano, stosując analizę składowych głównych PCA. Wykorzystując wielokrotną regresję liniową MLRA, określono średnie udziały poszczególnych kategorii źródeł emisji pyłu drobnego w stężeniach PM<sub>2,5</sub> w powietrzu na badanych obszarach. Największy udział w kształtowaniu stężeń PM<sub>2,5</sub> (78% w Katowicach, 66% we Wrocławiu i 36% w Zabrze) miały źródła emisji pyłu ze spalania (paliw kopalnych, biomasy, odpadów) w paleniskach domowych i paliw płynnych w silnikach samochodowych. Pozostałe zidentyfikowane źródła były charakterystyczne dla punktu pomiarowego.

**Słowa kluczowe:** pył zawieszony, PM<sub>2,5</sub>, skład pierwiastkowy, metale ciężkie, źródła emisji, PCA, MLRA, EDXRF

### Wstęp

Oddziaływanie wybranego źródła emisji na stan jakości powietrza można ocenić, stosując różne metody badawcze. Pomiar bezpośredni w stałym punkcie pomiarowym daje możliwość określenia stężeń pyłu pochodzących z wielu źródeł. Dzięki zastosowaniu odpowiednich modeli statystycznych można zidentyfikować kategorie źródeł emisji wpływających na stężenie pyłu w receptorze i oszacować, mniej lub bardziej dokładnie, ich udziały. Punktem wyjścia, niezależnie od stosowanego modelu, są serie czasowe stężeń i składu chemicznego pyłu w danym receptorze.

Interesujących danych, nie tylko do oceny wpływu pyłu na zdrowie człowieka (np. MARMUR i IN. 2006) i środowisko (np. SUZUKI 2006), ale również do identyfikacji specyficznych źródeł emisji (np. CHUEINTA i IN. 2000, SILLANPÄÄ i IN. 2006, ZHANG i IN. 2007) dostarcza analiza składu pierwiastkowego. Mimo rosnącej liczby prac i projektów związanych z rozpoznaniem stężeń i składu pierwiastkowego, z uwagi na skutki zdrowotne związane z inhalacją drobnych cząstek (np. VINITKETKUMNUEN i IN. 2002), zwłaszcza drobnego pyłu  $PM_{2,5}$ , wciąż odczuwalny jest brak informacji i danych na ten temat, m.in. z Europy Wschodniej (EEA REPORT 2007, EMEP REPORT 2009), a wiedza o składzie chemicznym pyłu  $PM_{2,5}$  na terenie Polski jest wyjątkowo ograniczona (dotyczy to zarówno profili emisji, jak i imisji).

Celem pracy było wyznaczenie składu pierwiastkowego  $PM_{2,5}$  przy użyciu technik EDXRF (ang. *Energy Dispersive X-ray Fluorescence*) i PESA (ang. *Proton Elastic Scattering Analysis*) oraz wykorzystanie wyników do określenia potencjalnych źródeł emisji pyłu drobnego na obszarze wybranych miast Dolnego i Górnego Śląska (na podstawie dostępnych, literaturowych profili emisji).

## Material i metody

Na terenie Górnego Śląska wybrano dwa punkty pomiarowe – pierwszy w centralnej części Zabrze, drugi w Katowicach. We Wrocławiu stanowisko pomiarowe zlokalizowano w południowo-wschodniej części dzielnicy śródmiejskiej. Wszystkie wybrane lokalizacje (rys. 1) spełniają kryteria ustanowione dla punktu tła miejskiego (DIRECTIVE 2008/50/EC). W Zabrze i w Katowicach dobowe próbki  $PM_{2,5}$  pobierano miernikiem Dichotomus Partisol 2025 firmy Ruprecht & Patashnick (przepływ  $16,7 \text{ dm}^3/\text{min}$ ) naprzemiennie, jeden miesiąc w Zabrze i jeden miesiąc w Katowicach, przez cały 2007 rok. We Wrocławiu próbki pyłu  $PM_{2,5}$  pobrano w sezonie zimowo-wiosennym 2009 roku, przy przepływie  $22,8 \text{ dm}^3/\text{min}$ , za pomocą impaktora<sup>1</sup>. Masy pyłu wyznaczono grawimetrycznie (KLEJNOWSKI i IN. 2010, ROGULA-KOZŁOWSKA i IN. 2010).

Próbki  $PM_{2,5}$  poddano analizie pierwiastkowej, wykorzystując technikę EDXRF. Parametry analizy oraz aparat wykorzystany do badań próbek z Zabrze i Katowic (spektrometr Epsilon 5) opisano m.in. w pracy ROGULI-KOZŁOWSKIEJ i IN. (2010). Skład pierwiastkowy pyłu  $PM_{2,5}$  z Wrocławia badano zgodnie z procedurą opracowaną dla programu IMPROVE (STANDARD OPERATING PROCEDURES). W próbkach pyłu z Wrocławia dodatkowo wyznaczono stężenia wodoru pierwiastkowego techniką PESA.

## Wyniki i dyskusja

W tabeli 1 zestawiono stężenia pyłu drobnego i związanych z nim pierwiastków w każdym punkcie pomiarowym. We wszystkich punktach pomiarowych stężenia pyłu drobnego były wysokie (tab. 1). Przykładowo były one zdecydowanie wyższe niż stężenia notowane w latach 2001-2006, między innymi w Goeteborgu (BOMAN i IN. 2009),

<sup>1</sup>Stosowany w Stanach Zjednoczonych w Międzypomiarowym Programie Monitoringu Widzialności w Atmosferze IMPROVE (Interagency Monitoring of Protected Visual Environment).



Rys. 1. Lokalizacja i współrzędne geograficzne punktów pomiarowych

Fig. 1. Locations and geographic coordinates of the sampling sites

Tabela 1. Stężenia  $PM_{2,5}$  ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) i związanych z nim pierwiastków ( $\text{ng}/\text{m}^3$ ) w trzech lokalizacjach

Table 1. Ambient concentrations of  $PM_{2,5}$  ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) and  $PM_{2,5}$ -related elements ( $\text{ng}/\text{m}^3$ ) at the three sampling points

Składnik	Zabrze <sup>1</sup> , n* = 36	Katowice <sup>1</sup> , n = 39	Wrocław <sup>2</sup> , n = 44
1	2	3	4
$PM_{2,5}$	**22,0 ±15,5	31,0 ±20,7	36,4 ±21,5
H	–	–	1 538 ±816
Na	62,3 ±121,2	107,4 ±166,6	–
Mg	6,1 ±24,1	7,4 ±26,7	–
Al	147,6 ±108,8	136,5 ±81,6	49,0 ±50,2
Si	503,2 ±602,8	443,3 ±401,7	176,1 ±136,0
S	816,3 ±448,9	1 355,5 ±725,5	1 470,0 ±840,5
Cl	684,6 ±1041,0	787,1 ±1005,5	698,6 ±999,2
K	180,4 ±194,2	227,2 ±120,0	249,0 ±144,1
Ca	26,7 ±22,2	30,7 ±19,8	72,5 ±40,7

Tabela 1 – cd. / Table 1 cont.

1	2	3	4
Ti	3,6 ±2,6	4,2 ±5,6	4,4 ±3,5
V	0,2 ±0,3	0,5 ±0,8	0,9 ±0,7
Cr	1,7 ±1,9	1,8 ±1,3	0,7 ±0,4
Mn	16,1 ±41,4	8,8 ±6,9	4,1 ±2,8
Fe	160,8 ±303,1	157,0 ±69,1	120,8 ±84,2
Co	0,3 ±0,8	0,4 ±0,4	–
Ni	0,8 ±1,9	0,4 ±0,9	0,5 ±0,4
Cu	6,5 ±6,8	8,2 ±3,6	6,1 ±4,0
Zn	72,5 ±64,5	90,3 ±49,9	80,4 ±51,3
As	1,5 ±3,5	2,1 ±4,0	2,6 ±2,5
Se	0,9 ±1,1	1,0 ±1,2	0,9 ±0,4
Br	6,6 ±7,6	9,1 ±8,1	11,0 ±8,8
Rb	0,2 ±0,3	0,3 ±0,5	0,9 ±0,6
Sr	3,9 ±3,1	3,0 ±2,5	0,5 ±0,4
Mo	2,5 ±2,7	2,9 ±2,5	–
Ag	2,3 ±2,2	2,8 ±2,1	–
Cd	1,2 ±1,7	2,3 ±2,2	–
Sb	5,1 ±6,9	5,6 ±3,8	–
Te	1,4 ±2,3	1,6 ±2,4	–
Ba	6,4 ±10,6	4,2 ±4,3	–
Pb	24,8 ±20,6	35,1 ±21,0	35,5 ±24,8

\* n – łączna liczba próbek, \*\* średnia arytmetyczna ± odchylenie standardowe.

<sup>1</sup>Pomiary całodobowe w 2007 roku (co drugi miesiąc w każdym miesiącu: Zabrze – styczeń, marzec, maj, lipiec, wrzesień, listopad; Katowice – luty, kwiecień, czerwiec, sierpień, październik, grudzień).

<sup>2</sup>Pomiary całodobowe w sezonie zimowo-wiosennym 2009 roku.

Nowym Yorku (QIN i IN. 2006), Duisburgu czy Helsinkach (SILLANPÄÄ i IN. 2006). Jedynie w Pradze i Amsterdamie odnotowano stężenia PM<sub>2,5</sub> na poziomie zbliżonym do stężeń w trzech polskich miastach (SILLANPÄÄ i IN. 2006, PUUSTINEN i IN. 2007).

Biorąc pod uwagę stężenia pierwiastków związanych z pyłem PM<sub>2,5</sub> w powietrzu atmosferycznym można ułożyć je w następujących rosnących szeregach: Zabrze: V = Rb < Co < Ni < Se < Cd < Te < As < Cr < Ag < Mo < Ti < Sr < Sb < Mg < Ba < Cu < Br < Mn < Pb < Ca < Na < Zn < Al < Fe < K < Si < Cl < S; Katowice: Rb < Co = Ni < V < Se < Te < Cr < As < Cd < Ag < Mo < Sr < Ti = Ba < Sb < Mg < Cu < Mn < Br < Ca < Pb < Zn < Na < Al < Fe < K < Si < Cl < S; Wrocław: Ni = Sr < Cr < Rb = V = Se < As < Mn < Ti < Cu < Br < Pb < Al < Ca < Zn < Fe < Si < K < Cl < S < H.

W Zabrze, Katowicach i Wrocławiu większość pierwiastków miała zbliżone stężenia średnie w okresach badań (tab. 1). Niemniej jednak średnie dobowe stężenia różniły się wyraźnie w obrębie wyników zebranych w jednym punkcie pomiarowym, o czym świadczą wysokie wartości odchylenia standardowego od średniej (tab. 1).

Zasadniczo stężenia związanych z  $PM_{2,5}$  typowo krystalnych pierwiastków: Fe, Ca, Al, Si, Ti, były większe w polskich miastach niż ich stężenia rejestrowane w innych lokalizacjach miejskich w Europie, m.in. w Helsinkach, Pradze, Amsterdamie (SILLANPÄÄ 2006) czy Baltimore (GRANEY i IN. 2004). We Wrocławiu wniosek ten nie dotyczy Al i Si, których stężenia w sezonie zimowo-wiosennym 2009 roku były wyjątkowo małe (tab. 1).

Udział pyłu glebowego ( $C_{gleb}$ ) w stężeniach pyłu zawieszonego można opisać prostym równaniem:  $C_{gleb} = 2,2C_{Al} + 2,49C_{Si} + 1,63C_{Ca} + 2,42C_{Fe} + 1,94C_{Ti}$  (MALM i IN. 1994); gdzie:  $C_{Al}$ ,  $C_{Si}$ ,  $C_{Ca}$ ,  $C_{Fe}$ ,  $C_{Ti}$  oznaczają odpowiednio stężenia Al, Si, Ca, Fe i Ti związanych z  $PM_{2,5}$  w powietrzu atmosferycznym. Obliczony w ten sposób udział pyłu glebowego w stężeniach  $PM_{2,5}$  był na poziomie 9,1% dla Zabrze, 5,9% dla Katowic i 2,6% dla Wrocławia.

Stężenia metali ciężkich związanych z  $PM_{2,5}$  były mniejsze w Zabrze, Katowicach i Wrocławiu niż na stanowiskach zlokalizowanych w miastach z dużym wpływem emisji przemysłowych – Tartous i Darya (Syria), Guangzhou (Chiny) (AL-MASRI i IN. 2006, FENG i IN. 2009). Jednak niektóre pierwiastki z tej grupy, zwłaszcza Pb i Zn, miały stężenia większe, i to często wielokrotnie, niż stężenia notowane w typowych obszarach zurbanizowanych w Europie, np. w Helsinkach, Amsterdamie i Atenach (SILLANPÄÄ 2006) czy Edynburgu (HEAL i IN. 2005).

Wstępnie zidentyfikowano źródła emisji pyłu  $PM_{2,5}$  w Zabrze, Katowicach i we Wrocławiu, stosując analizę składowych głównych PCA (ang. *Principal Component Analysis*). Następnie, wykorzystując wielokrotną regresję liniową MLRA (ang. *Multiple Linear Regression Analysis*), określono średnie udziały poszczególnych kategorii źródeł emisji pyłu drobnego (lub jego prekursorów) w stężeniach  $PM_{2,5}$  w powietrzu w punktach pomiarowych. Wszystkie obliczenia przeprowadzono z użyciem pakietu STATISTICA 8.0, zgodnie z procedurą zaproponowaną przez THURSTONA i SPENGERA (1985) oraz ALMEIDE i IN. (2005). Wyniki przedstawiono w tabeli 2. Stwierdzono, że pierwszy czynnik dominujący we wszystkich miastach i skupiający bardzo podobne pierwiastki, zwłaszcza w Katowicach i we Wrocławiu, reprezentuje pył drobny, najprawdopodobniej charakterystyczny dla aerozolu miejskiego, będący mieszaniną różnych produktów spalania: węgla (S, Se, H, K, Cl – BEGUN i IN. 2005), odpadów (Cu, Mn, Pb, Sb, Zn, Cl, Br – CHUEINTA i IN. 2000, VALLIUS i IN. 2005) i biomasy (K, S – BEGUN i IN. 2005) oraz emisji z motoryzacji (H, Cu, Zn, Sb, Pb – LAMMEL i IN. 2002, STERNBECK i IN. 2002, LAUGH i IN. 2005). W Katowicach udział tego źródła wynosi 78%, we Wrocławiu 66%, najmniejszy jest w Zabrze – 36%. W czynniku pierwszym nie można oddzielić emisji ze spalania paliw kopalnych w paleniskach lokalnych od emisji z silników samochodowych. Również obliczone stosunki stężeń Pb/Br, Zn/Pb, As/V, mieszczące się dla trzech polskich miast odpowiednio w granicach 3,2-3,8, 2,3-2,9, 2,9-7,5, a tym samym charakterystyczne kolejno dla: spalania paliw w silnikach samochodowych, spalania węgla w paleniskach domowych i/lub spalania paliw w silnikach samochodowych oraz spalania węgla i/lub biomasy (WATSON i IN. 2001), świadczą o tym, że na obecnym etapie badań, mając do dyspozycji wyłącznie dane o składzie pierwiastkowym  $PM_{2,5}$ , nie da

Tabela 2. Wyniki analizy składowych głównych (PCA) i wielokrotnej regresji liniowej (MLRA) dla Zabrze, Katowic i Wrocławia

Table 2. Recapitulation of the results of principal component analysis and multiple linear regression applied to the data from Zabrze, Katowice, and Wrocław

Parametr	Czynnik 1	Czynnik 2	Czynnik 3	Czynnik 4
Zabrze				
Pierwiastki z ładunkami czynników $\geq 0,5$	Cl, Mn, Fe, Cu, Zn, Br, Pb	S, Ca, Ti, Sb	Al, K, Sr	–
Zmienność ogólna (%)	35,1	20,2	13,8	–
Średni udział czynnika w okresie pomiarowym* (wynik MLRA) (%)	35,6	10,7	23,7	–
Katowice				
Pierwiastki z ładunkami czynników $\geq 0,5$	S, Cl, K, Cu, Zn, Br, Sb, Pb	Ti, Cr, Mn, Fe	S, Ca, Se	–
Zmienność ogólna (%)	32,6	16,1	11,2	–
Średni udział czynnika w okresie pomiarowym* (wynik MLRA) (%)	77,7	14,8	3,7	–
Wrocław				
Pierwiastki z ładunkami czynników $\geq 0,5$	H, S, Cl, K, Mn, Cu, Zn, Pb, Se, Br	Al, Si, Ca, Ti, Cr, Fe, Cu, Sr	V, Ni	As, Pb
Zmienność ogólna (%)	42,2	24,1	10,2	5,2
Średni udział czynnika w okresie pomiarowym* (wynik MLRA) (%)	63,4	2,1	3,1	15,4

\*Porównanie rzeczywistych (zmierzonych) wartości stężeń pyłu PM<sub>2,5</sub> w kolejnych dniach pomiarowych z obliczonymi dla każdego dnia na podstawie wyznaczonych udziałów poszczególnych źródeł emisji metodą MLRA pokazało istotną korelację między tymi zbiorami danych (współczynnik determinacji wyniósł  $R^2 = 0,88$  dla Katowic,  $R^2 = 0,79$  dla Zabrze i  $R^2 = 0,67$  dla Wrocławia).

się bardziej uszczegółowić udziału wskazanych procesów spalania paliw w stężeniu pyłu drobnego. Pozostałe czynniki są specyficzne dla punktu pomiarowego.

W Katowicach czynnik drugi, skupiający Cr, Mn, Fe i Ti, oznaczający prawdopodobnie udział przemysłu (hutnictwo żelaza i stali; QUEROL i IN. 2007), ma duży wpływ na kształtowanie stężeń pyłu drobnego – średnio 14,8%. Wynik taki jest konsekwencją lokalizacji obszaru badań w zasięgu oddziaływania trzech dużych hut. Trzeci czynnik, charakteryzowany przez pierwiastki S, Ca i Se, wskazuje na udział energetyki zawodowej w stężeniach PM<sub>2,5</sub> (ROSS 1985, BIEGALSKI i HOPKE 2004, BEGUN i IN. 2005) – średnio w ciągu roku udział ten jest nieduży i wynosi około 4% (tab. 2). Większy udział w kształtowaniu stężeń PM<sub>2,5</sub> (około 10%) ma prawdopodobnie energetyka zawodowa na terenie Zabrze – czynnik drugi, skupiający S, Ca, Ti, Sb. Ponieważ punkt pomiarowy

w Zabrzu jest zlokalizowany jednak w zasięgu oddziaływania emisji z odlewni żeliwa, zakładu produkcji materiałów ceramiki budowlanej, a pewne znaczenie na tym terenie może mieć wtórna emisja pyłu drogowego (w tym ścieranie opon samochodowych), nie można wykluczyć, że pierwiastki skupione w obrębie czynnika drugiego w Zabrzu (zwłaszcza Ti i Sb) częściowo są związane również z wymienionymi procesami. Także trzeci czynnik w Zabrzu, skupiający Al, K i Sr (tab. 2), może wskazywać jednocześnie na udział w stężeniach  $PM_{2,5}$  (łącznie około 24%) zarówno źródeł naturalnych (BEGUN i IN. 2005), jak i spalania biomasy (LI i SHAO 2010). Uzasadnieniem jest fakt, że policzony wcześniej udział pyłu glebowego w stężeniach  $PM_{2,5}$  w Zabrzu nie przekraczał 10%.

We Wrocławiu typowo krystalny jest drugi czynnik. Zawiera głównie pierwiastki mineralne (Al, Si, Ca, Ti, Fe, Sr). Udział jego jest niewielki i wynosi około 2%, co się zgadza z oszacowanym wcześniej udziałem pyłu glebowego w  $PM_{2,5}$ . Podobnie o mniejszym znaczeniu jest trzecie źródło (czynnik) – około 3% wkładu w całkowitą masę pyłu drobnego. V i Ni są pierwiastkami charakterystycznymi dla procesów spalania oleju (czynnik trzeci, tab. 2). Stosunek V/Ni (1,8) jest zbliżony do wyznaczonego przez LEE i IN. (2000) stosunku tych pierwiastków dla pyłu emitowanego ze spalania oleju w paleniskach domowych. Wyraźnie zostało wyodrębnione źródło emitujące arsen i ołów (czynnik czwarty) – 15% udziału. Na obecnym etapie badań nie zidentyfikowano jednak procesu przemysłowego odpowiedzialnego za pochodzenie tych pierwiastków we Wrocławiu. Niezidentyfikowane źródła w Katowicach to około 4%, Zabrze 30% i Wrocławia 16% stężeń  $PM_{2,5}$ .

## Wnioski

Na podstawie pomiarów stężeń pyłu drobnego  $PM_{2,5}$  w trzech miastach: Katowicach, Zabrzu i we Wrocławiu stwierdzono występowanie dużych dobowych stężeń, często przekraczających poziomy zalecane przez Światową Organizację Zdrowia, tj.  $25 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (WHO, 2006 a i b). Odnotowano też relatywnie duże stężenia średnie w okresach badań we Wrocławiu i w dwóch punktach Aglomeracji Górnośląskiej.

We wszystkich miastach wśród oznaczonych w pyłe  $PM_{2,5}$  pierwiastków największe stężenia miały S, Cl, K, Si i Fe. Większość zidentyfikowanych pierwiastków charakteryzowała się zbliżonymi średnimi stężeniami oraz dużą zmiennością stężeń średnich dobowych w okresie prowadzonych pomiarów. Największy udział w kształtowaniu stężeń  $PM_{2,5}$  (78% w Katowicach, 66% we Wrocławiu i 36% w Zabrzu) miały źródła emisji pyłu ze spalania węgla, miału węglowego, biomasy i odpadów w paleniskach domowych, a także paliw płynnych i w silnikach samochodowych. Zidentyfikowano też źródła specyficzne dla punktów pomiarowych – lokalizacji.

Zgodność rzeczywistych stężeń  $PM_{2,5}$  ze stężeniami wyznaczonymi na podstawie sprzężonej techniki PCA i MLRA świadczy, że zastosowane metody matematyczne są przydatne w wyznaczaniu źródeł pochodzenia pyłu na Śląsku. Jednak etap identyfikacji kategorii źródeł emisji pozostaje bardzo subiektywny i wymaga znajomości dokładnego profilu emisji źródeł emitujących pył drobny i jego gazowe prekursorzy na badanych obszarach.

## Literatura

- AL-MASRI M.S., AL-KHARFAN K., AL-SHAMALI K., 2006. Speciation of Pb, Cu and Zn determined by sequential extraction for identification of air pollution sources in Syria. *Atmos. Environ.* 40: 753-761.
- ALMEIDA S.M., PIO C.A., FREITAS M.C., REIS M.A., TRANCOSO M.A., 2005. Source apportionment of fine and coarse particulate matter in a sub-urban area at the western European coast. *Atmos. Environ.* 39: 3127-3138.
- BEGUN B.A., HOPKE P.K., ZHAO W., 2005. Source identification of fine particles in Washington, DC, by expanded factor analysis modeling. *Environ. Sci. Technol.* 39: 1129-1137.
- BIEGALSKI S.R., HOPKE P.K., 2004. Total potential source contribution function analysis of trace elements determined in aerosol samples collected near Lake Huron. *Environ. Sci. Technol.* 38: 4276-4284.
- BOMAN J., GATARI M. J., JANHALL S., SHANNIGRAHI A.S., WAGNER A., 2009. Elemental content of PM<sub>2.5</sub> aerosol particles collected in Göteborg during the GÖte-2005 campaign in February 2005. *Atmos. Chem. Phys.* 9: 2597-2606.
- CHUENTA W., HOPKE P.K., PAATERO P., 2000. Investigation of sources of atmospheric aerosol urban and suburban residential areas in Thailand by positive matrix factorization. *Atmos. Environ.* 34: 3319-3329.
- DIRECTIVE 2008/50/EC of the European Parliament and of the Council of 21 May 2008 on ambient air quality and cleaner air for Europe.
- EEA Report "Air Pollution in Europe 1990-2004", 2007. EEA, Copenhagen.
- EMEP Report "Transboundary Particulate Matter in Europe", 2009. Status report 4. EMEP, Kjeller.
- FENG X.D., DANG Z., HUANG W.L., YANG C., 2009. Chemical speciation of fine particle bound trace metals. *Inter. J. Environ. Sci. Technol.* 6: 337-346.
- GRANEY J.R., LANDIS M.S., NORRIS G.A., 2004. Concentrations and solubility of metals from indoor and personal exposure PM<sub>2,5</sub> samples. *Atmos. Environ.* 38, 2: 237-247.
- HEAL M.R., HIBBS L.R., AGIUS R.M., BEVERLAND I.J., 2005. Total and water-soluble trace metal content of urban background PM<sub>10</sub>, PM<sub>2,5</sub> and black smoke in Edinburgh. UK. *Atmos. Environ.* 39, 8: 1417-1430.
- KLEJNOWSKI K., KOZIŁSKA B., KRASA A., ROGULA-KOZŁOWSKA W., 2010. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in PM<sub>1</sub>, PM<sub>2.5</sub>, PM<sub>10</sub> and TSP in the Upper Silesian Agglomeration, Poland. *Arch. Environ. Prot.* 36, 2: 65-73.
- LAMMEL G., ROHRL A., SCHREIBER H., 2002. Atmospheric lead and bromine in Germany. Post-abatement levels, variabilities and trends. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 9: 397-404.
- LAUGH 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. *Environ. Sci. Technol.* 39: 826-836.
- LEE S.W., POMALIS R., KAN B., 2000. A new methodology for source characterization of oil combustion particulate matter. *Fuel Process. Technol.* 65-66: 189-202.
- LI W.Y., SHAO L.Y., 2010. Direct observation of aerosol particles in aged agricultural biomass burning plumes impacting urban atmosphere. *Atmos. Chem. Phys. Discuss.* 10: 10589-10623.
- MALM W.C., SISLER J.F., HUFFMAN D., ELDRID R.A., CAHILL T.A., 1994. Spatial and seasonal trends in particle concentration and optical extinction in the United States. *J. Geop. Res.* 99: 1347-1370.
- MARMUR A., PARK S.-K., MULHOLLAND J.A., TOLBERT P.E., RUSSELL A.G., 2006. Source apportionment of PM<sub>2,5</sub> in the southeastern United States using receptor and emissions-based models: conceptual differences and implications for time series health studies. *Atmos. Environ.* 40: 2533-2551.
- PUUSTINEN A., HÄMERI K., PEKKANEN J., KULMALA M., JEROEN DE HARTOG, MELIEFSTE K., HARRY TEN BRINK, KOS G., KATSOUYANNI K., KARAKATSANI A., KOTRONAROU A., KAVOURAS



Rogula-Kozłowska W., Klejnowski K., Zwoździak A., Sówka I., Trzepla-Nabaglo K., 2011. Skład pierwiastkowy i źródła emisji pyłu PM<sub>2,5</sub> w trzech miastach Śląska: Wrocławiu, Zabrze i Katowicach. *Nauka Przyr. Technol.* 5, 3, #45.

- I., MEDDINGS C., THOMAS S., HARRISON R., AYRES J.G., SASKIA VAN DER ZEE, HOEK G., 2007. Spatial variation of particle number and mass over four European cities. *Atmos. Environ.* 41: 6622-6636.
- QIN Y., KIM E., HOPKE P.K., 2006. The concentrations and sources of PM<sub>2.5</sub> in metropolitan New York City. *Atmos. Environ.* 40, 2: 312-332.
- QUEROL X., VIANA M., ALASTUEY A., AMATO F., MORENO T., CASTILLO S., PEY J., ROSA J., CAMPA S.A., ARTINANO B., SALVADOR P., SANTOS S.G., FERNANDEZ-PATIER R., MORENO-GRAUE S., NEGRALE L., MINGUILLON M.C., MONFORT E., GIL J.I., INZA A., ORTEGA L.A., SANTAMARIA J.M., ZABALZA J., 2007. Source origin of trace elements in PM from regional background, urban and industrial sites of Spain. *Atmos. Environ.* 41: 7219-7231.
- ROGULA-KOZŁOWSKA W., KLEJNOWSKI K., KRASA A., SZOPA S., 2010. Concentration and elemental composition of atmospheric fine particles in Silesia Province, Poland. *Environ. Engin.* III. Eds Dudzińska, Pawłowski. Taylor&Francis Group. London.
- ROSS H.B., 1985. An atmospheric selenium budget for the region 30 N to 90 N. *Tellus.* 37B: 78-90.
- SILLANPÄÄ M., 2006. Finnish meteorological Institute contributions no 58 chemical and source characterization of size-segregated urban air particulate matter. Academic Dissertation. Finnish Meteorological Institute Helsinki.
- SILLANPÄÄ M., HILLAMO R., SAARIKOSKI S., FREY A., PENNANEN A., MAKKONEN U., SPOLNIK Z., VAN GRIEKEN R., BRANIŠ M., BRUNEKREEF B. CHALBOT M.C., KUHLSBUSCH T., SUNYER J., KERMINEN VM., KULMALA M., SALONEN R.O., 2006. Chemical composition and mass closure of particulate matter at six urban sites in Europe. *Atmos. Environ.* 40, 2: 212-223.
- STERNBECK J., SJODIN A., ANDREASSON K., 2002. Metal emission from road traffic and the influence of resuspension – results from two tunnel studies. *Atmos. Environ.* 36: 4735-4744.
- SUZUKI K., 2006. Characterisation of airborne particulates and associated trace metals deposited on tree bark by ICP-OES, ICP-MS, SEM-EDX and laser ablation ICP-MS. *Atmos. Environ.* 40: 2626-2634.
- THURSTON G.D., SPENGER J.D., 1985. A multivariate assessment of meteorological influences on inhalable particle source impacts. *J. Clim. Applied Meteorol.* 24. 1245-1256.
- STANDARD Operating Procedures. Crocker Nuclear laboratory. University of California, Davis.
- VALLIUS M., JANSSEN N.A.H., HEINRICH J., HOEK G., RUUSKANEN J., CYRYS J., VAN GRIEKEN R., HARTOG J.J., KREYLING W.G., PEKKANEN J., 2005. Sources and elemental composition of ambient PM<sub>2.5</sub> in three European cities. *Sci. Total Environ.* 337: 147-162.
- VINITKUMNUEN U., KALAYANAMITRA K., CHEWONARIN T., KAMENS R., 2002. Particulate matter, PM<sub>10</sub> and PM<sub>2,5</sub> levels, and airborne mutagenicity in Chiang Mai, Thailand. *Mut. Res.* 519: 121-131.
- WATSON G.J., CHOW C.J., HOUCK J.E., 2001. PM<sub>2.5</sub> chemical source profiles for vehicle exhaust, vegetative burning, geological material and coal burning in Northwestern Colorado during 1995. *Chem.* 43: 1141-1151.
- WHO Europe, 2006 a. Air quality guidelines for particulate matter, ozone, nitrogen dioxide and sulfur dioxide. Global update 2005, Geneva.
- WHO Europe. 2006 b. Health risk of PM from long range transboundary air pollution, Copenhagen.
- ZHANG X., ZHUANG G., GUO J., YIN K., ZHANG P., 2007. Characterization of aerosol over the Northern South China Sea during two cruises in 2003. *Atmos. Environ.* 41: 7821-7836.

## ELEMENTAL COMPOSITION AND SOURCES OF $PM_{2.5}$ IN THREE SILESIA CITIES: WROCLAW, ZABRZE AND KATOWICE, POLAND

**Summary.** The goal of the presented work was to determine elemental composition of suspended fine dust ( $PM_{2.5}$ ), and subsequent application of the results in determination of probable sources of ambient fine dust in Wrocław, Zabrze and Katowice. All the collected  $PM_{2.5}$  samples were analysed for their elemental composition by using the EDXRF and PESA techniques. The  $PM_{2.5}$  sources were identified using principal component analysis (PCA). Multiple linear regression analysis (MLRA) was used to determine average contributions of particular group-sources to concentrations of  $PM_{2.5}$  at the measuring points. The greatest part of  $PM_{2.5}$  (78% in Katowice, 66% in Wrocław, 36% in Katowice) originated from combustion (fossil fuels, biomass, and wastes in domestic furnaces; liquid fuels in domestic furnaces and car engines). The remaining identified sources were characteristic of a sampling point.

**Key words:** particulate matter,  $PM_{2.5}$ , elemental composition, heavy metals, emission sources, PCA, MLRA, EDXRF

*Adres do korespondencji – Corresponding address:*

*Wioletta Rogula-Kozłowska, Instytut Podstaw Inżynierii Środowiska PAN, ul. Skłodowskiej-Curie 34, 41-819 Zabrze, Poland, e-mail: wioletta@ipis.zabrze.pl*

*Zaakceptowano do druku – Accepted for print:*

*11.05.2011*

*Do cytowania – For citation:*

*Rogula-Kozłowska W., Klejnowski K., Zwoździak A., Sówka I., Trzepla-Nabagło K., 2011. Skład pierwiastkowy i źródła emisji pyłu  $PM_{2.5}$  w trzech miastach Śląska: Wrocławiu, Zabrzu i Katowicach. *Nauka Przyr. Technol.* 5, 3, #45.*