



AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA IM. STANISŁAWA STASZICA W KRAKOWIE

DZIEDZINA NAUK INŻYNIERYJNO-TECHNICZNYCH

DYSCYPLINA INŻYNIERIA CHEMICZNA

ROZPRAWA DOKTORSKA

Zmienność sezonowa źródeł zanieczyszczeń pyłowych
powietrza w Krakowie w okresie 2018-2019
w oparciu o badania składu chemicznego
i izotopowego

Autor: Alicja Skiba

Pierwszy promotor rozprawy: dr hab. inż. Katarzyna Styszko, prof. AGH

Drugi promotor rozprawy: prof. dr hab. inż. Kazimierz Różański

Promotor pomocniczy: dr hab. inż. Lucyna Samek, prof. AGH

Praca wykonana: Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica
Wydział Fizyki i Informatyki Stosowanej, Katedra Zastosowań Fizyki Jądrowej,
Wydział Energetyki i Paliw, Katedra Chemii Węgla i Nauk o Środowisku

Kraków, 2022

Oświadczenie autora rozprawy:

Oświadczam, świadoma odpowiedzialności karnej za poświadczenie nieprawdy, że niniejszą pracę doktorską wykonałam osobiście i samodzielnie i nie korzystałam ze źródeł innych niż wymienione w pracy.

data, podpis autora

Oświadczenie promotorów rozprawy:

Niniejsza rozprawa jest gotowa do oceny przez recenzentów.

data, podpis promotorów rozprawy



NARODOWE CENTRUM NAUKI

Niniejsza rozprawa doktorska została zrealizowana w oparciu o wyniki naukowe uzyskane poprzez realizację projektu badawczego nr 2019/33/N/ST10/02925, finansowanego ze środków Narodowego Centrum Nauki, uzyskanych w ramach konkursu PRELUDIUM-17.



Fundusze Europejskie

Wiedza Edukacja Rozwój



Unia Europejska

Europejski Fundusz Społeczny

Niniejsza rozprawa doktorska została wykonana w ramach Programu Operacyjnego Wiedza Edukacja Rozwój, nr projektu POWR.03.02.00-00-I004/16, współfinansowanego ze środków Unii Europejskiej.



EUROPEAN COOPERATION
IN SCIENCE & TECHNOLOGY



Chemical On-Line cOmpoSition and Source Apportionment of fine aerosol

W trakcie realizacji rozprawy doktorskiej Alicja Skiba korzystała ze wsparcia finansowego w ramach Akcji COST „COLOSSAL” (nr CA16109), realizowanej w ramach Europejskiego Programu Współpracy w Dziedzinie Badań Naukowo-Technicznych (COST).

Pragnę złożyć serdecznie podziękowania:

Moim Promotorem **Pani Profesor Katarzynie Styszko** oraz **Panu Profesorowi Kazimierzowi Różańskiemu** za opiekę naukową, cierpliwość, wyrozumiałość, wszechstronną pomoc na każdym etapie realizacji tej pracy i niezliczone dyskusje naukowe.

Pani Promotor pomocniczej Profesor Lucynie Samek za życzliwość, wszystkie konsultacje, przeprowadzenie analiz EDXRF oraz owocną współpracę.

Wszystkim **pracownikom i doktorantom** Zespołu Fizyki Środowiska WFLiS oraz Zespołu Badań Współczesnych Zagrożeń Środowiska WEiP, a w szczególności:

Panu Profesorowi Mirosławowi Zimnochowi za wprowadzenie w tematykę izotopową, wiele dyskusji naukowych, życzliwość, cierpliwość i wszelkie wsparcie.

Panu Doktorowi Zbigniewowi Gorczycy za podzielenie się wiedzą na temat metody IRMS oraz przeprowadzenie analiz.

Pani Magister Justynie Pamule oraz **Panu Magistrowi Przemysławowi Furmanowi** za codzienną współpracę i pomoc, ale także wspólne dyskusje, staże i konferencje naukowe.

Dziękuję także:

Panu Profesorowi Zdzisławowi Stęgowskiemu za życzliwość i wprowadzenie w tematykę modelowania receptorowego metodą PMF.

Pani Magister Annie Ryś za przeprowadzenie analiz EDXRF.

Wszystkim **współpracownikom z projektu COST „COLOSSAL”** na czele z **Panem Profesorem Andre Prevot'em** z Instytutu Paula Scherrera oraz **Panią Profesor Anne Kasper-Giebl** z Uniwersytetu Technicznego we Wiedniu za owocną współpracę i umożliwienie przeprowadzenia badań w ramach stażu naukowego.

Podziękowania kieruję także w stronę **mojej Rodziny i Przyjaciół**, a w szczególności dziękuję:

mojemu Mężowi Łukaszowi za wsparcie, cierpliwość i codzienną dawkę motywacji – bez Ciebie to nie byłoby możliwe.

moim Rodzicom za troskę, wszystkie rady i za to, że zawsze mogę na Was liczyć.

***Dedykuję Moim Drogim Rodzicom,
Katarzynie i Robertowi Mrowińskim***

Spis treści

Streszczenie w języku polskim.....	8
Abstract	9
Rozdział 1. Wprowadzenie i cele pracy	10
Rozdział 2. Aerosole atmosferyczne: rodzaje i źródła emisji	12
Rozdział 3. Skład chemiczny i izotopowy pyłu zawieszonego w aspekcie źródeł jego pochodzenia	15
3.1 Frakcja węglowa pyłu zawieszonego	15
3.1.1 Węgiel organiczny i elementarny (OC/EC)	15
3.1.2 Cukry, alkohole cukrowe, anhydrocukry	16
3.1.3 Skład izotopowy frakcji węglowej pyłu zawieszonego	17
3.2 Frakcja mineralna pyłu zawieszonego	21
3.2.1 Metale, niemetale	21
3.2.2 Jony.....	22
3.2.2.1 Wtórne aerosole nieorganiczne	22
3.2.2.2 Jony K^+ , Na^+ , Cl^-	23
Rozdział 4. Charakterystyka obszaru badań	24
4.1 Położenie.....	24
4.2 Klimat i meteorologia	24
4.3 Potencjalne źródła zanieczyszczenia powietrza w Krakowie.....	27
Rozdział 5. Baza aparaturowa i metodyka pomiarów	30
5.1 Miejsce poboru próbek.....	30
5.2 Charakterystyka i sposób poboru próbek.....	30
5.3 Metodyka pomiarów	33
5.3.1 Analiza termo-optyczna zawartości węgla organicznego i elementarnego.....	34
5.3.2 Chromatografia jonowa	34
5.3.2.1 Izokratyczna chromatografia jonowa z detektorem konduktometrycznym	34
5.3.2.2 Wysokosprawna chromatografia anionowymienna z pulsacyjnym detektorem amperometrycznym.....	35
5.3.3 Spektrometria fluorescencji rentgenowskiej z dyspersją energii (EDXRF).....	35
5.3.4 Spektrometria masowa stosunków izotopowych (IRMS)	35
5.3.5 Akceleratorowa spektrometria mas (AMS).....	36
Rozdział 6. Metody interpretacji wyników pomiaru składu chemicznego, pierwiastkowego i izotopowego próbek PM_{10} i $PM_{2.5}$ analizowanych w pracy.....	38
6.1 Dodatnia faktoryzacja macierzy (PMF)	38
6.2 Metoda rekonstrukcji masy pyłu zawieszonego	40
6.3 Współczynnik wzbogacenia	41
6.4 Bilans masowo-izotopowy	42

Rozdział 7. Opracowanie i dyskusja wyników badań	45
7.1 Stężenie pyłu zawieszonego w badanym okresie a warunki meteorologiczne	45
7.2 Zmienność sezonowa frakcji węglowej pyłu zawieszonego	47
7.3 Wtórne aerozole nieorganiczne w pyłe zawieszonym frakcji PM ₁ i PM ₁₀	51
7.4 Zmienność stężeń pierwiastków śladowych we frakcji PM ₁ i PM ₁₀ w badanym okresie	52
7.5 Stężenie lewoglukozy w pyłe zawieszonym PM ₁ i PM ₁₀	56
7.6 Analiza źródeł emisji pyłu zawieszonego frakcji PM ₁ i PM ₁₀ metodą rekonstrukcji masy pyłu zawieszonego.....	59
7.7 Źródła pochodzenia pierwiastków śladowych we frakcjach PM ₁ i PM ₁₀ pyłu zawieszonego na podstawie współczynnika wzbogacenia (EF).....	62
7.8 Skład izotopowy węgla w Krakowie, a potencjalne źródła zanieczyszczeń pyłowych.....	65
7.8.1 Zmienność sezonowa źródeł pyłu PM ₁ i PM ₁₀ na podstawie bilansu masowo-izotopowego.....	69
7.9 Identyfikacja źródeł emisji zanieczyszczeń pyłowych przy zastosowaniu dodatniej faktoryzacji macierzy (PMF).....	74
Rozdział 8. Podsumowanie.....	79
Indeks skrótów	83
Spis tabel	85
Spis rysunków.....	86
Bibliografia	89
ZAŁĄCZNIKI	101
Załącznik I. Kalibracja metod analitycznych, granice wykrywalności i niepewność pomiarów	101
Załącznik II. Sezonowe profile zidentyfikowanych źródeł dla pyłu PM ₁ i PM ₁₀ uzyskane na podstawie modelowania PMF.....	109
Załącznik III. Warunki meteorologiczne w Krakowie w okresie pomiarowym (21.04.2018-19.03.2019)	117
Załącznik IV. Wyniki analiz chemicznych dla frakcji PM ₁ i PM ₁₀ próbek pyłu zawieszonego pobranych na terenie Krakowa w badanym okresie (21.04.2018r. – 19.03.2019r.).....	120

Streszczenie w języku polskim

Ludzie coraz większą wagę przykładają do jakości powietrza, którym oddychają. Jednym z głównych powodów wpływających na jej pogorszenie jest emisja pyłu zawieszonego do atmosfery. Jest ona problemem globalnym i zależy od wielu czynników.

Celem niniejszej rozprawy doktorskiej było określenie zmienności sezonowej źródeł zanieczyszczeń pyłowych w Krakowie w oparciu o analizy dwóch frakcji pyłu zawieszonego tj. frakcji ultradrobnej (PM_{10}) oraz frakcji gruboziarnistej ($PM_{2.5}$). Dobowe próbki zostały pobrane na terenie Krakowa w okresie od 21.04.2018 do 19.03.2019r. Kraków został wybrany na miejsce poboru próbek ze względu na długofalowe problemy z jakością powietrza, objawiające się regularnym przekraczaniem rekomendowanych przez WHO norm stężenia pyłów zawieszonych, zwłaszcza w okresie jesienno-zimowym. Analizom poddano co czwartą parę próbek (frakcja PM_{10} i $PM_{2.5}$ zebrana w tym samym dniu). Łącznie przeanalizowano 162 próbki pyłu zawieszonego.

Przeprowadzono kompleksowe badania składu chemicznego próbek z wykorzystaniem nowoczesnych metod analitycznych (wysokosprawnej chromatografii anionowymiennej z pulsacyjnym detektorem amperometrycznym (HPAE-PAD), spektrometrii fluorescencji rentgenowskiej z dyspersją energii (EDXRF), izokratycznej chromatografii jonowej z detektorem konduktometrycznym (IC-CD), termo-optycznej analizy OC/EC). Analizowano zawartość 14 cukrów, alkoholi cukrowych i anhydrocukrów, wybranych metali i niemetalu (Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Br, Rb, Sr, Pb) oraz jonów (F^- , Cl^- , NO_2^- , Br^- , NO_3^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , Li^+ , Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+}), a także zawartość węgla organicznego i elementarnego. Wykonano również analizy składu izotopowego frakcji węglowej zebranych próbek z wykorzystaniem spektrometrii masowej stosunków izotopowych (IRMS) oraz akceleratorowej spektrometrii mas (AMS). Z uwagi na masę węgla wymaganą do analiz, pomiary składu izotopowego węgla odbywały się na zagregowanych próbkach miesięcznych.

Otrzymane wyniki analiz fizyko-chemicznych zostały następnie wykorzystane do identyfikacji źródeł emisji pyłu zawieszonego frakcji PM_{10} i $PM_{2.5}$ w ciągu badanego okresu i określenia ich zmienności sezonowej oraz ich udziałów w analizowanych próbkach. W tym celu zastosowano równolegle cztery metody: (i) oznaczanie współczynnika wzbogacenia (EF), (ii) modelowanie oparte o dodatnią faktoryzację macierzy (PMF), (iii) metodę rekonstrukcji masy pyłu zawieszonego, oraz (iv) bilans masowo-izotopowy węgla w badanych próbkach.

W modelowaniu PMF wyodrębniono 5 czynników tj. źródeł emisji pyłu zawieszonego. Wśród nich znalazły się: (i) spalanie paliw stałych (węgla i biomasy), (ii) wtórne aerozole nieorganiczne, (iii) materia glebowa, (iv) emisje drogowe, oraz (v) przemysł i inne niezidentyfikowane źródła. Bilans masowo-izotopowy pozwolił z kolei na wyróżnienie trzech źródeł emisji frakcji węglowej pyłu zawieszonego: (i) emisje związane ze spalaniem węgla kamiennego, (ii) źródła związane z emisjami drogowymi, oraz (iii) emisje biogeniczne.

W oparciu o wyżej wymienione metody wykazano znaczną zmienność źródeł emisji pyłów zawieszonych w różnych porach roku w Krakowie. Szczególnie wyraźne różnice wstąpiły między sezonem wiosenno-letnim a sezonem jesienno-zimowym, dla którego utrzymuje się dominacja emisji związanych ze spalaniem paliw stałych.

Wskazaniem na przyszłość jest stosowanie kilku komplementarnych metod przy próbie określania źródeł emisji pyłu zawieszonego, gdyż wzajemnie się one uzupełniają i pozwalają na lepszą interpretację wyników.

Abstract

People attach increasing importance to the quality of the air they breathe. One of the main reasons for its deterioration is the emission of particulate matter into the atmosphere. It is a global problem and depends on many factors.

The aim of this doctoral dissertation was to determine the seasonal variability of dust pollution sources in Krakow based on the analysis of two fractions of suspended dust, i.e. the ultra-fine fraction (PM_{1}) and the coarse fraction (PM_{10}). Daily samples were collected in Krakow from April 21, 2018 to March 19, 2019. Krakow was chosen as the sampling site due to long-term problems with air quality, manifested by the regular exceeding of the standards recommended by WHO for suspended dust concentration, especially in the autumn and winter period. Every fourth pair of samples (PM_{1} and PM_{10} fractions collected on the same day) were analyzed. A total of 162 samples of suspended particulate matter were analyzed.

Comprehensive analyses of the chemical composition of the collected samples were carried out using modern analytical methods (high-performance anion-exchange chromatography with pulsed amperometric detection (HPAE-PAD), energy dispersive X-ray fluorescence (EDXRF), ion chromatography with a conductometric detector (IC-CD), thermal-optical OC/EC analysis). The contents of 14 sugars, sugar alcohols and anhydrosugars, selected metals and non-metals (Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Br, Rb, Sr, Pb) and ions (F^{-} , Cl^{-} , NO_2^{-} , Br^{-} , NO_3^{-} , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , Li^{+} , Na^{+} , NH_4^{+} , K^{+} , Mg^{2+} , Ca^{2+}) were analyzed in addition to organic and elemental carbon content. Analyzes of the isotope composition of the carbon fraction of the collected samples were also performed using isotope ratio mass spectrometry (IRMS) and accelerator mass spectrometry (AMS). Due to the mass of carbon required for the analyzes, the measurements of the isotopic composition of carbon were carried out on aggregated monthly samples.

The obtained results of physico-chemical analyzes were then used to identify the sources of suspended dust emissions of PM_{1} and PM_{10} fractions during the studied period and to determine their seasonal variability and contributions in the analyzed samples. For this purpose, four methods were used in parallel: (i) determination of the enrichment factors (EF), (ii) modeling based on the positive matrix factorization (PMF), (iii) the method of suspended dust mass reconstruction, and (iv) the isotope-mass balance of carbon in the analyzed samples.

In the PMF modeling five factors related to sources of particulate matter emissions were distinguished. These included: (i) solid fuel combustion (coal and biomass), (ii) secondary inorganic aerosols, (iii) soil matter, (iv) road emissions, and (v) industry and other unidentified sources. The isotope-mass balance allowed to distinguish three emission sources of the carbonaceous fraction in the analyzed suspended dust samples: (i) emissions related to the combustion of hard coal, (ii) sources related to road emissions, and (iii) biogenic emissions.

Based on the above-mentioned methods, significant variability of the sources of suspended dust emissions in different seasons of the year in Krakow was demonstrated. Particularly clear differences occurred between the spring-summer season and the autumn-winter season, for which emissions related to the combustion of solid fuels dominate.

An indication for the future studies of this type is the use of several complementary methods when trying to determine the sources of particulate matter emission, as they complement each other and allow for a better interpretation of the results.

Rozdział 1. Wprowadzenie i cele pracy

Problem zanieczyszczenia powietrza jest coraz chętniej podejmowany przez naukowców, ale też polityków, czy zwykłych mieszkańców naszej planety. Ludzie są coraz bardziej świadomi zagrożeń, jakie niesie ze sobą zanieczyszczone powietrze, przede wszystkim pył zawieszony w powietrzu. Udowodniono, że ekspozycja na jego działanie może prowadzić do problemów m.in. z układami oddechowym i krwionośnym, stanowić zagrożenie dla kobiet w ciąży i ich nienarodzonych dzieci, a wreszcie prowadzić do nowotworów, a nawet śmierci (Jedrychowski i in. 2006; Zwoździak i in. 2010; Mu i in. 2017; Jia i in. 2019).

Kraków od lat zmagają się z problemem złej jakości powietrza. Wpływ na to ma niewątpliwie jego położenie topograficzne – wzdłuż doliny Wisły, przy czym jest on dodatkowo ograniczony od południa i północy terenem wyżynnym, co utrudnia naturalne przewietrzanie miasta. Dodatkowo, przez dziesięciolecia naturalnym paliwem opałowym stosowanym przez mieszkańców było drewno oraz węgiel kamienny. Dopiero 1 września 2019 roku weszła w życie „Uchwała antysmogowa dla Krakowa”, która całkowicie zakazała palenia węglem i drewnem na terenie miasta (Sejmik Województwa Małopolskiego 2016). Wpływ na jakość powietrza w Krakowie ma także rozwinięty w okolicy przemysł, a także masy powietrza przedostające się z bliskiego sąsiedztwa – konurbacji górnośląskiej. Nie można pominąć także roli transportu - systematycznie zwiększa się długość dróg oraz pojazdów zarejestrowanych w Krakowie – w roku 2020 tych ostatnich było o ponad 98 tysięcy więcej niż w roku 2016.

Badania podjęte w niniejszej pracy objęły okres od kwietnia 2018 roku do marca 2019 roku, czyli na krótko przed wprowadzeniem w życie ww. zakazu palenia paliwami stałymi (drewnem i węglem). Ich celem głównym było określenie zmienności sezonowej źródeł zanieczyszczeń pyłowych w Krakowie na przykładzie dwóch frakcji pyłu zawieszonego tj. frakcji ultradrobnej (PM_{10}) oraz frakcji gruboziarnistej ($PM_{2.5}$). Badania opierały się na metodach chemicznych oraz izotopowych. Do tej pory na terenie Polski nie przeprowadzono tak długotrwałych i kompleksowych badań, prowadzących do pogłębionej charakterystyki dwóch frakcji pyłu zawieszonego o różnej wielkości ziaren i tym samym nie dokonano identyfikacji, połączonej z porównaniem, źródeł emisji pyłu na podstawie otrzymanych wyników. Kraków został wytypowany jako jedno z miast z najgorszą jakością powietrza zarówno w Polsce, jak i w Europie.

W ramach tej pracy były testowane następujące szczegółowe tezy badawcze:

1. Analiza składu chemicznego frakcji pyłu zawieszonego PM_{10} i $PM_{2.5}$ pozwala na dokładniejsze określenie zmienności sezonowej źródeł jego emisji.
2. Zastosowanie pomiarów izotopowych frakcji węglowej pyłu zawieszonego połączonej z bilansem masowo-izotopowym pozwala na identyfikację pochodzenia pyłowych zanieczyszczeń powietrza poszczególnych frakcji pyłu zawieszonego, w różnych porach roku.
3. Zastosowanie jednocześnie kilku komplementarnych metod analizy źródeł emisji pyłu zawieszonego pozwala na lepszą interpretację pozyskanych informacji.

Niniejsza rozprawa doktorska składa się z 8 rozdziałów. Rozdział 1 stanowi krótkie wprowadzenie w tematykę pracy oraz przedstawienie tez badawczych. W rozdziale 2 opisane są rodzaje i źródła emisji aerozoli atmosferycznych. Rozdział 3 przedstawia skład chemiczny i izotopowy pyłu zawieszonego, w tym m.in. krótką charakterystykę węgla organicznego i elementarnego, wybranych cukrów, alkoholi cukrowych i anhydrocukrów, a także wybranych metali, niemetalów oraz jonów. Rozdział 4 stanowi opis obszaru badań. W rozdziale 5 przedstawiono metodykę pomiarów przeprowadzonych w ramach niniejszej pracy oraz krótką charakterystykę użytej aparatury badawczej.

W rozdziale 6 opisano metody interpretacji otrzymanych wyników analiz chemicznych i izotopowych próbek pyłu zawieszonego. Rozdział 7 zawiera opracowanie i dyskusję wyników badań, natomiast w rozdziale 8 przedstawiono podsumowanie i wnioski. Do rozprawy dołączone zostały cztery załączniki, które uzupełniają poruszane w tekście zagadnienia i ukazują całość otrzymanych wyników. Ponadto, praca zawiera spis tabel oraz spis rysunków, indeks skrótów, bibliografię oraz streszczenie w języku polskim i angielskim.

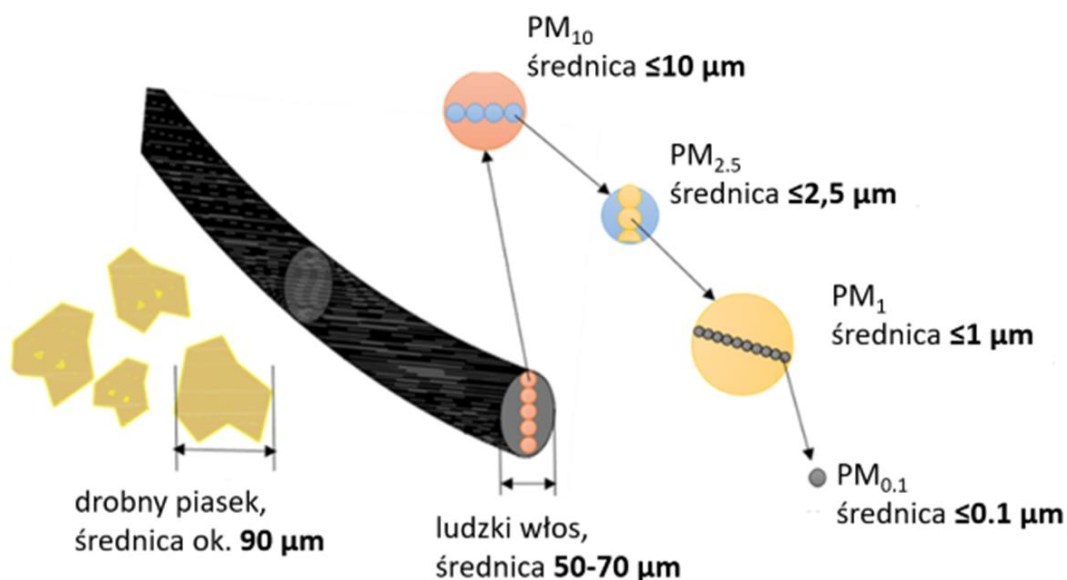
Rozdział 2. Aerozole atmosferyczne: rodzaje i źródła emisji

W skład atmosfery ziemskiej, oprócz składników gazowych, wchodzi aerozole czyli układy koloidalne, których fazę dyspergującą stanowi powietrze, a fazę zdyspergowaną cząstki stałe lub ciekłe. Aerozole możemy podzielić na:

- Pierwotne - emitowane bezpośrednio do atmosfery w postaci cząstek stałych lub ciekłych,
- Wtórne - powstają w atmosferze poprzez nukleację homogeniczną/zarodkowanie (tworzenie nowych cząstek) i/lub kondensację na istniejących cząstkach.

Skład chemiczny aerozoli może być bardzo zróżnicowany. Do głównych składników aerozoli w postaci pyłu zawieszonego w powietrzu (PM) zaliczamy: amoniak, siarczany, azotany, sól morską, węgiel elementarny (EC) oraz związki organiczne. Każdy z wymienionych komponentów stanowi zazwyczaj od 10 do 30 % masy pyłu. Warto jednak zaznaczyć, że wartości te mogą ulec zmianie o rząd wielkości (lub więcej), w zależności od badanej frakcji pyłu zawieszonego, pory roku, pory dnia, czy warunków meteorologicznych panujących podczas poboru próbek PM, a przede wszystkim od występujących na danym obszarze źródeł ich emisji.

W 2021 roku Światowa Organizacja Zdrowia opublikowała nowe zalecenia dotyczące dopuszczalnych poziomów stężeń dla pyłu zawieszonego PM_{2.5} i PM₁₀ (cząstek stałych o średnicy aerodynamicznej nie większej niż 2,5 µm i odpowiednio 10 µm). Dopuszczalne roczne stężenie frakcji PM_{2.5} zostało zmniejszone z 10 do 5 µg·m⁻³, a frakcji PM₁₀ z 20 do 15 µg·m⁻³. Z kolei, dopuszczalne średnie dobowe stężenie frakcji PM_{2.5} zostało zmniejszone z 25 do 15 µg·m⁻³, a dla frakcji PM₁₀ z 50 do 45 µg·m⁻³ (World Health Organization 2021). Średnice aerodynamiczne pyłu zawieszonego frakcji PM_{0.1}, PM₁, PM_{2.5}, oraz PM₁₀ zostały ze sobą porównane na tle ludzkiego włosa i ziarenka piasku na rysunku 1.



Rys. 1 Porównanie rozmiaru pyłu zawieszonego różnych frakcji na tle średnicy ludzkiego włosa i ziarenka piasku (Li i in. 2017, zmodyfikowano).

Źródła aerozoli w powietrzu możemy podzielić na antropogeniczne (związane z działalnością człowieka) i naturalne (związane z procesami odbywającymi się w środowisku). Przykłady źródeł znajdują się na *rysunku 2*:



Rys. 2 Podział źródeł aerozoli ze względu na pochodzenie.

Andreae i Rosenfeld w swoim artykule z 2008 roku podali szacunkową masę emitowanych w 2000 roku aerozoli atmosferycznych w skali globalnej z podziałem na typy źródeł, dodając także minimalne i maksymalne szacunki emisji podawane w literaturze (Andreae i Rosenfeld, 2008). Mimo iż autorzy zastrzegli się, że rzeczywisty zakres niepewności może obejmować zarówno wartości mniejsze jak i większe, posiłkując się ich pracą można pokazać jak szeroką skalę emisji obejmują te źródła (por. *tabela 1*).

Tabela 1. Oszacowane emisje aerozoli atmosferycznych w 2000 roku (Andreae i Rosenfeld 2008, zmodyfikowano).

Aerozol/źródło	Szacowana emisja [Tg·rok ⁻¹]*	Min [Tg·rok ⁻¹]**	Max [Tg·rok ⁻¹]**
Aerozole węglowe			
<i>Pierwotne organiczne</i>	95	40	150
Spalanie biomasy	54	26	70
Paliwa kopalne	4	3	9
Biogeniczne	35	15	70
<i>Węgiel elementarny</i>	10	8	14
Otwarte spalanie biomasy i biopaliwo	6	5	7
Paliwa kopalne	4,5	3	6
<i>Wtórne organiczne</i>	28	2.5	83
Biogeniczne	25	2.5	79
Antropogeniczne	3,5	0,05	4
Siarczany	200	107	374
Biogeniczne	57	28	118
Wulkaniczne	21	9	48
Antropogeniczne	122	69	214
Azotany	18	12	27
Pył przemysłowy itp.	100	40	130
Sól morską	10 130	3000	20 000
Pył mineralny (glebowy)	1600	1000	2150

* Najbardziej prawdopodobna szacunkowa wartość wg Andreae i Rosenfeld (2008)

**Min/Max - minimalna/maksymalna wartość podawana w literaturze.

Głównym aerozolem emitowanym do atmosfery jest sól morską w szacowanej ilości 10130 Tg·rok⁻¹. Znaczna przewaga tego aerozolu nad następnym w kolejności pyłem mineralnym (1600 Tg·rok⁻¹) wynika z wielkości powierzchni, z której jest on emitowany do atmosfery (oceany stanowią ok. 70 % powierzchni Ziemi). Dopiero następnie w kolejności są aerozole antropogeniczne (np. pył przemysłowy 100 Tg·rok⁻¹), czy pierwotne aerozole organiczne (95 Tg·rok⁻¹).

Rozdział 3. Skład chemiczny i izotopowy pyłu zawieszonego w aspekcie źródeł jego pochodzenia

3.1 Frakcja węglowa pyłu zawieszonego

3.1.1 Węgiel organiczny i elementarny (OC/EC)

Węgiel całkowity (ang. *TC – total carbon*) w aerozolach dzieli się na dwie zasadnicze części. Pierwsza z nich to węgiel elementarny (EC), występujący także pod nazwą węgiel czarny (BC), sadza (ang. *EC – elemental carbon, BC - black carbon, soot*), natomiast druga to węgiel organiczny (ang. *OC – organic carbon*). Niektórzy naukowcy stosują nomenklaturę *black carbon* przy wyodrębnieniu go od węgla organicznego za pomocą metod optycznych, natomiast *elemental carbon* przy wyodrębnieniu od OC za pomocą metod termochemicznych (Pöschl, 2005). Dlatego też, ze względu na zastosowanie w pomiarach metody termochemicznej, przyjęto w pracy nomenklaturę węgiel elementarny (EC).

BC silnie absorbuje promieniowanie słoneczne, wpływa na przezroczystość atmosfery i wśród składników aerozoli atmosferycznych najbardziej przyczynia się do globalnego ocieplenia. Z kolei OC wykazuje zwykle ujemną wartość wymuszenia radiacyjnego i uznawane jest za medium rozpraszające (Inspekcja Ochrony Środowiska 2011; Bautista VII i in. 2014; Górka i in. 2020).

Badania wykazały, że obecność zarówno węgla elementarnego jak i organicznego w pyłach zawieszonych ma negatywny wpływ na zdrowie człowieka, przyczyniając się do rozwoju chorób m.in. układów oddechowego, krwionośnego, ryzyka wcześniejszego porodu, zwiększonej zachorowalności na choroby onkologiczne, czy wreszcie zwiększonej śmiertelności (Birch i Cary 1996; Jedrychowski i in. 2006; Jedrychowski i in. 2007; Zwoździak i in. 2010; Zwoździak i in. 2013; Kozielska i in. 2015; Styszko i in. 2017; Sochacka-Tatara i in. 2018; Jia i in. 2019; Furman i in. 2021).

Węgiel elementarny należy do grupy zanieczyszczeń pierwotnych. Jest emitowany do atmosfery w wyniku niecałkowitego spalania biomasy i paliw kopalnych (te drugie wg szacunków odpowiadają za 50 % światowej emisji EC) (Satsangi i in. 2012; Bautista VII i in. 2014; Górka i in. 2020).

Węgiel organiczny obejmuje kilka grup związków organicznych (np. wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne, alkohole, n-alkany, czy cukry bezwodne) wraz z setkami związków do nich należących. W zależności od pochodzenia dzielony jest na pierwotny (ang. *POC - primary organic carbon*) i wtórny (ang. *SOC - secondary organic carbon*). Pierwotny węgiel organiczny jest bezpośrednio emitowany do atmosfery w procesach spalania związanych z działalnością człowieka lub procesach naturalnie zachodzących w środowisku (obecność zarodników grzybów, pyłków roślin oraz biogeniczne emisje lotnych związków organicznych do atmosfery) a także w wyniku pożarów lasów/pól uprawnych oraz erupcji wulkanów (Godec i in. 2016).

Wtórny węgiel organiczny pochodzi z procesów konwersji „gaz-cząstka” lotnych związków organicznych (ang. *VOC - volatile organic compounds*), a także w wyniku kondensacji i adsorpcji gazów na powierzchni innych cząstek obecnych w atmosferze. Dodatkowo, wtórny węgiel organiczny (SOC) może powstać z pierwotnego (POC) jako wynik procesów utleniania zachodzących w atmosferze w sprzyjających warunkach termicznych i fotochemicznych (Satsangi i in. 2012; Godec i in. 2016; Ramírez i in. 2018). Zawartość wtórnego węgla organicznego może stanowić nawet 90 % całkowitego rezerwuaru OC (Ramírez i in. 2018).

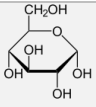
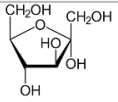
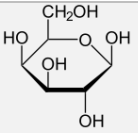
3.1.2 Cukry, alkohole cukrowe, anhydrocukry

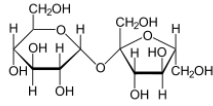
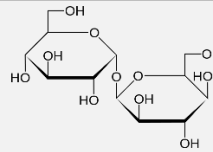
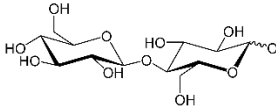
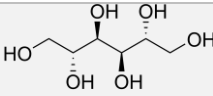
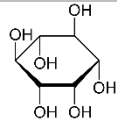
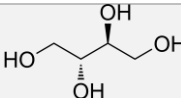
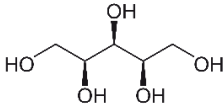
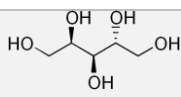
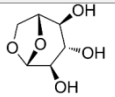
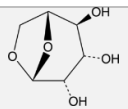
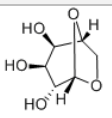
Węglowodany są jednymi z najliczniej występujących cząstek organicznych w środowisku. Są obecne we wszystkich ekosystemach – wodnych, glebowych, a także w atmosferze (Simoneit i in. 2004; Panagiotopoulos i Sempéré 2005; Nouara i in. 2019). Ze względu na skład, wyróżniamy cukry proste (monosacharydy, monozy) zawierające w swej budowie jedną cząsteczkę sacharydu i cukry złożone (polisacharydy, poliozy), które z kolei są polimerami cukrów prostych połączonych wiązaniami glikozydowymi. Polisacharydy występujące naturalnie są zarazem biopolimerami, większość z nich składa się z 200 do 3000 merów (monosacharydów), ale występują także cukry złożone z większej lub mniejszej ilości cukrów prostych (BeMiller 2018). Szczególnym przypadkiem cukrów złożonych są dwucukry – złożone z dwóch cukrów prostych, rozróżniane są także oligosacharydy – w swojej budowie zawierają od 2 do 10 monosacharydów (Neuman 2013).

Cukry bezwodne powstają w wyniku pirolizy materiałów zawierających m.in. celulozę, czy hemicelulozę (Simoneit i in. 1999; Yoshida 2001; Simoneit 2002; Chen i in. 2016). Do najbardziej znanych cukrów bezwodnych i zarazem interesujących ze względu na ich obecność w atmosferze w wyniku spalania biomasy, należą lewoglukoza oraz jego izomery, mannoza i galaktoza (Puxbaum i in. 2007; Saarnio i in. 2010; Bhattarai i in. 2019; Nouara i in. 2019). Powstają one w temperaturze $>300^{\circ}\text{C}$ (Simoneit i in. 1999; Bhattarai i in. 2019). Stąd też pożary lasów, spalanie drewna na potrzeby grzewcze, wypalanie traw i pozostałości rolniczych przyczyniają się do uwalniania tych związków do atmosfery (Theodosi i in. 2017; Bhattarai i in. 2019). Lewoglukoza, ze względu na jego udowodnioną, największą spośród cukrów bezwodnych emisję, jest uznany przez środowisko naukowe markerem spalania biomasy. Stąd, jest często stosowany do wykrywania tego rodzaju źródeł emisji na danym terenie (Puxbaum i in. 2007; Theodosi i in. 2017; Bhattarai i in. 2019). Jednakże, dopiero stosunki wzajemne trzech wymienionych izomerów, dają możliwość określenia z jakim rodzajem spalanej biomasy mamy do czynienia: pozostałości rolnicze, drewno twarde, drewno miękkie (Saarnio i in. 2010; Tsai i in. 2010; Bhattarai i in. 2019).

Alkohole cukrowe (cukrole, alditole) należą do alkoholi wielowodorotlenowych (polioli), są pochodnymi cukrów prostych, zawierają po jednej grupie hydroksylowej przy każdym atomie węgla w łańcuchu. Do grupy tej należą m.in. erytrytol, ksylitol, mannitol, czy arabitol. Mogą być markerami obecności w atmosferze glonów, czy zarodników grzybów (Winkelhausen i in. 1996; Dahlman i in. 2003; Bauer i in. 2008; Nouara i in. 2019). Charakterystyka 14 związków należących do węglowodanów, alkoholi cukrowych i cukrów bezwodnych analizowanych w ramach niniejszej pracy została przedstawiona w tabeli 2.

Tabela 2. Charakterystyka wybranych węglowodanów, alkoholi cukrowych i cukrów bezwodnych.

	Nazwa związku	Wzór sumaryczny	Wzór strukturalny	Masa molowa [g·mol ⁻¹]
cukry proste	Glukoza	C ₆ H ₁₂ O ₆		180,2
	Fruktoza	C ₆ H ₁₂ O ₆		180,2
	Galaktoza	C ₆ H ₁₂ O ₆		180,2

dwucukry	Sacharoza	$C_{12}H_{22}O_{11}$		342,3
	Trehaloza	$C_{12}H_{22}O_{11}$		342,3
	Celobioza	$C_{12}H_{22}O_{12}$		342,3
alkohole cukrowe	Mannitol	$C_6H_{14}O_6$		182,2
	Inozytol	$C_6H_{12}O_6$		180,2
	Erytrytol	$C_4H_{10}O_4$		122,1
	Ksylitol	$C_5H_{12}O_5$		152,2
	Arabitol	$C_5H_{12}O_5$		152,1
anhydrocukry	Lewoglukoza	$C_6H_{10}O_5$		162,1
	Mannoza	$C_6H_{10}O_5$		162,1
	Galaktoza	$C_6H_{10}O_5$		162,1

3.1.3 Skład izotopowy frakcji węglowej pyłu zawieszonego

Izotopy to atomy tego samego pierwiastka, które różnią się od siebie liczbą neutronów w jądrze, a co za tym idzie liczbą masową. Możliwe są do zaobserwowania niewielkie różnice w reaktywności poszczególnych izotopów, spowodowane różnicą ich mas, jednak generalnie nie mają one wpływu na kierunek zachodzenia reakcji chemicznych. Natomiast ich konsekwencją jest

różnicowanie składu izotopowego pierwiastków w reakcjach chemicznych i procesach fizycznych. Zjawisko to nazywamy frakcjonowaniem izotopowym.

Izotopy dzielimy na stabilne (trwałe), których w środowisku naturalnym jest najwięcej oraz promieniotwórcze (nie trwałe, podlegające procesom rozpadu). Z reguły, abundancja lżejszego izotopu jest znacząco wyższa niż izotopów cięższych. Istnieje także grupa syntetycznych (sztucznych) izotopów promieniotwórczych, produkowanych w warunkach laboratoryjnych, przy użyciu metod fizyki jądrowej.

Wśród izotopów węgla wyróżniamy dwa izotopy trwałe (^{12}C , ^{13}C) i jeden promieniotwórczy (^{14}C). Abundancja izotopów trwałych węgla w środowisku wynosi 98,93(8) % oraz 1,07(8) %, odpowiednio dla ^{12}C oraz ^{13}C ; izotop promieniotwórczy ^{14}C obecny jest w stężeniach $<10^{-12}$ % (liczby w nawiasach podają niepewność ostatniej cyfry znaczącej) (De Laeter i in. 2003). Skład izotopowy węgla w różnych formach jego występowania w środowisku wykazuje mieralne zróżnicowanie. Przykładowo, skład izotopowy węgla w CO_2 obecnym w atmosferze będzie się różnił od składu izotopowego węgla zawartego w paliwach kopalnych, czy też w materii organicznej.

Radiowęgiel (^{14}C), którego czas połowicznego rozpadu wynosi 5730 lat, jest izotopem kosmogenicznym tzn. jest on produkowany w procesach oddziaływania promieniowania kosmicznego z atmosferą Ziemi. Neutrony produkowane w reakcjach składowej galaktycznej promieniowania kosmicznego (głównie protony) z jądrami składników atmosfery, reagują z jądrami azotu atmosferycznego (^{14}N) tworząc ^{14}C . W stanie równowagi, produkcja ^{14}C w atmosferze jest równoważona głównie poprzez jego usuwanie z tego rezerwuaru, przede wszystkim w procesach rozpuszczania $^{14}\text{CO}_2$ w oceanie oraz pobierania $^{14}\text{CO}_2$ z atmosfery przez biosferę w procesie fotosyntezy. W latach 60-tych XX wieku poziom radiowęglu w atmosferze wzrósł niemal dwukrotnie w wyniku próbnego eksplozji bomb termojądrowych w atmosferze (Hua i in. 2000; Ancapichún i in. 2021). Dzięki układowi o zakazie prób broni nuklearnej w atmosferze, w przestrzeni kosmicznej i pod wodą z 1963 roku (Treaty Banning Nuclear Weapon Tests in the Atmosphere in Outer Space and Under Water 1963; Levin i in. 2010), stężenie radiowęglu w atmosferze w ostatnich kilkudziesięciu latach systematycznie spada. Na średnich szerokościach geograficznych półkuli północnej wynosi ono obecnie ok. 107 pMC (Kuc i in. 2002; Zimnoch i in. 2020a). Dzieje się tak przede wszystkim ze względu na jego uczestnictwo w globalnym obiegu węgla (pochłanianie przez biosferę kontynentalną i oceaniczną, rozpuszczanie w oceanie i wodach powierzchniowych na kontynentach, a także emisje antropogeniczne dwutlenku węgla do atmosfery, pochodzącego ze spalania paliw kopalnych pozbawionych radiowęglu (patrz dyskusja poniżej).

W 1946 roku Willard Libby opracował metodę datowania materiałów organicznych poprzez pomiar zawartości ^{14}C (Arnold i Libby 1949; Libby 1952). Datowanie radiowęglowe znalazło szerokie zastosowanie w wielu dziedzinach nauki, takich jak dendrochronologia (Pearson i in. 2021), archeologia (Taylor i Bar-Yosef 2016), oceanografia (Druffel i in. 2022), meteorytyka (Jull i in. 2000), czy też badania procesów atmosferycznych i obiegu węgla w środowisku (Currie 2000).

Zawartość radiowęglu w próbkach materiałów środowiskowych badanych w ramach różnorodnych zastosowań tego izotopu można wyrażać na wiele sposobów (Mook i Van Der Plicht 1999; Stenström i in. 2011). W badaniach zawartości radiowęglu w aerozolach atmosferycznych często wykorzystywaną wielkością pomiarową jest tzw. „frakcja współczesna” (ang. f_M – *fraction modern*), zdefiniowana jako (Szidat i in. 2006; Niu i in. 2013; Taylor i Bar-Yosef 2016):

$$f_M = \frac{{}^{14}R_S}{{}^{14}R_0} \quad (1)$$

gdzie ${}^{14}R_S$ oznacza stosunek izotopowy $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ zmierzony w badanej próbce, natomiast ${}^{14}R_0$ oznacza analogiczny stosunek izotopowy zmierzony we wzorcu referencyjnym, odniesiony do roku 1950, dla którego zdefiniowano wzorzec aktywności ^{14}C współczesnej biosfery. Wyniki analiz zawartości radiowęglu w próbkach pyłu zawieszonego wykonanych metodą AMS (akceleratorowa spektrometria

mas) w ramach niniejszej rozprawy wyrażone zostały jako „procent węgla współczesnego” (ang. *pMC* – *percent of Modern Carbon*). Wielkość ta zdefiniowana jest w następujący sposób (zob. np. Stenström i in. 2011):

$$pMC = \frac{{}^{14}R_{SN}}{{}^{14}R_{ON}} \times 10^2 \quad (2)$$

gdzie ${}^{14}R_{SN}$ oznacza stosunek izotopowy ${}^{14}\text{C}/{}^{12}\text{C}$ zmierzony w badanej próbce, natomiast ${}^{14}R_{ON}$ oznacza analogiczny stosunek izotopowy zmierzony we wzorcu referencyjnym (odniesiony do roku 1950, dla którego zdefiniowano wzorzec aktywności ${}^{14}\text{C}$ współczesnej biosfery). Subskrypt ‘N’ w oznaczeniu obu mierzonych stosunków izotopowych określa normalizację tych stosunków do wartości $\delta^{13}\text{C} = -25 \text{ ‰}$ (Stenström i in. 2011). Sto procent węgla współczesnego odpowiada 95 % aktywności właściwej ${}^{14}\text{C}$ przyjętego wzorca referencyjnego, którym był kwas szczawiowy NBS (Ox1) wyprodukowany w 1950 roku, zastąpiony później przez wzorzec referencyjny kwasu szczawiowego II (Ox2) (Van Der Plicht i Hogg 2006; Mook i Van Der Plicht 1999). 95 % aktywności właściwej kwasu szczawiowego z 1950 roku odpowiada zmierzonej zawartości radiowęglu w materiale organicznym (drewnie) pochodzącym z 1890 roku (skorygowane na rozpad radioaktywny do 1950 roku). Drewno z 1890 roku zostało wybrane, ponieważ rośnie przed skutkami rewolucji przemysłowej, która wiązała się ze znaczącym wpływem spalania paliw kopalnych na bilans izotopu ${}^{14}\text{C}$ w atmosferze (Stenström i in. 2011).

Wielkość $\delta^{13}\text{C}$ wykorzystywana we wspomnianym powyżej procesie normalizacji mierzonych wartości ${}^{14}R_S$ oraz ${}^{14}R_O$ jest miarą zawartości izotopu ${}^{13}\text{C}$ w badanych próbkach. Jest ona zdefiniowana jako wyrażone w promilach (‰) odchylenie stosunku izotopowego ${}^{13}\text{C}/{}^{12}\text{C}$ w badanej próbce od tożsamesgo stosunku izotopowego we wzorcu referencyjnym:

$$\delta^{13}\text{C} = \frac{{}^{13}R_S - {}^{13}R_{WZ}}{{}^{13}R_{WZ}} \times 1000 \quad (3)$$

gdzie ${}^{13}R_S$ oznacza stosunek izotopowy ${}^{13}\text{C}/{}^{12}\text{C}$ w mierzonej próbce, a ${}^{13}R_{WZ}$ jest analogicznym stosunkiem izotopowym we wzorcu referencyjnym. Pierwotnym wzorcem dla analiz zawartości ${}^{13}\text{C}$ był wzorzec PDB (ang. *the Pee Dee Belemnite*), który bazował na materiale z belemnitów – wymarłych morskich głowonogów z okresu późnej kredy z formacji Pee Dee (Karolina Południowa, USA); stąd wzięła się też nazwa skali izotopowej PDB stosowanej w pomiarach zawartości izotopu ${}^{13}\text{C}$. Po wyczerpaniu pierwotnego wzorca, zastąpiono go w 1987r. standardem NBS-19 (węglan wapnia) a związana z nim skala została nazwana VPDB (Vienna-PDB). Także wzorzec NBS-19 został wyczerpany (w 2009 roku) i w związku z tym stworzono drugi materiał referencyjny dla skali VPDB (IAEA-603 (kalcyt)) (Assonov i in. 2020), który jest używany obecnie.

Porównanie wzorów (1) i (2) prowadzi do następującej relacji między f_M i pMC : $f_M = pMC/100$, przy założeniu, że ${}^{14}R_S \cong {}^{14}R_{SN}$ i ${}^{14}R_O \cong {}^{14}R_{ON}$. Okazuje się, że założenie to jest bardzo dobrze spełnione przy osiągalnej obecnie precyzji analiz AMS oraz wartości $\delta^{13}\text{C}$ mierzonych próbek oraz wykorzystywanego obecnie wzorca referencyjnego (Stenström i in. 2011). Oznacza to, że proces normalizacji nie zmienia w sposób istotny mierzonych stosunków izotopowych ${}^{14}R_S$ oraz ${}^{14}R_O$. Stąd, wartość $f_M = 1$ odpowiada wartości pMC równej 100 (100 procent węgla współczesnego). Natomiast $f_M = 0$ ($pMC = 0$) oznacza brak węgla ${}^{14}\text{C}$ w badanych próbkach. Jest to przypadek paliw kopalnych, których znaczny wiek geologiczny (rzędu 200-300 mln lat) spowodował całkowity rozpad promieniotwórczy obecnego w nich początkowo radiowęglu. Pomiar zawartości izotopu ${}^{14}\text{C}$ we frakcji węglowej pyłu zawieszonego może być zatem ważnym narzędziem w określaniu udziału węgla pochodzącego ze spalania paliw kopalnych w takim materiale (np. Szidat i in. 2006; Bernardoni i in. 2013).

Węgiel pod różnymi postaciami znajduje się we wszystkich rezerwuarach geosfery – zarówno w atmosferze, glebie, wodach, a także materii żywej. Jego skład izotopowy jest jednak różnicowany, ze względu na mnogość procesów (fizycznych, geochemicznych i biochemicznych),

którym jest nieustannie poddawany. Wielkość frakcjonowania izotopowego w tych procesach jest określana przez tzw. współczynnik frakcjonowania ($\alpha_{A/B}$):

$$\alpha_{A/B} = \frac{R_A}{R_B} = \frac{1000 + \delta_A}{1000 + \delta_B} \quad (4)$$

gdzie R_A i R_B oznaczają mierzone stosunki izotopowe $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ odpowiednio w substracie i w produkcie, wyrażone poprzez wielkość δ_A i δ_B . Ponieważ wartości $\alpha_{A/B}$ zbliżone są do jedności, do opisu zjawiska frakcjonowania izotopowego stosuje się często tzw. wzbogacenie izotopowe ε zdefiniowane jako wartość odchylenia współczynnika $\alpha_{A/B}$ od jedności, wyrażoną w promilach (‰):

$$\varepsilon_{A/B} = (\alpha_{A/B} - 1) \times 1000 \quad (5)$$

Określa ono stopień w jakim skład izotopowy węgla został zmieniony podczas konwersji substratu do produktu. Zatem, jeśli $\varepsilon > 0$ to mamy do czynienia ze wzbogaceniem izotopowym, natomiast jeśli $\varepsilon < 0$ to mówimy o zubożeniu izotopowym (International Atomic Energy Agency and United Nations Educational Scientific and Cultural Organization 2001).

Obecnie, wartość $\delta^{13}\text{C}$ atmosferycznego dwutlenku węgla wynosi ok. -8 ‰, jednak wartość ta systematycznie maleje ze względu na emisje pochodzenia antropogenicznego (spalanie paliw kopalnych, spalanie biomasy, transport) charakteryzujące się niższą wartością tej sygnatury izotopowej (Affek i Yakir 2014; Górka i in. 2020; Zimnoch i in. 2020a).

Wpływ na skład izotopowy atmosfery ma także proces asymilacji CO_2 w procesie fotosyntezy, w trakcie którego cięższe izotopy węgla są dyskryminowane względem ^{12}C . Proces ten zachodzi z różną wydajnością, w zależności od rodzaju procesu fotosyntezy, z którą mamy do czynienia. Rozróżnia się trzy rodzaje procesu fotosyntezy: C3, C4 oraz CAM (ang. *crassulacean acid metabolism*). Każdy z nich charakteryzuje się innym biochemicznym wiązaniem węgla. Na frakcjonowanie izotopowe węgla w procesie fotosyntezy wpływają głównie dwa procesy: (i) dyfuzja CO_2 do aparatów szparkowych liści, gdzie następuje pierwszy etap dyskryminacji ^{13}C względem ^{12}C , oraz (ii) synteza cukrów, zachodząca przy udziale odpowiednich enzymów, która jest odpowiedzialna za etap drugi dyskryminacji. W przypadku roślin C3, u których fotosynteza zachodzi zgodnie z cyklem Calvina, tym enzymem jest karboksylaza/oksygenaza rybulozo-1,5-bisfosforanu znana jako „rubisco”, a w przypadku roślin C4, które wykorzystują cykl Hatcha-Slacka ten enzym to karboksylaza fosfoenolopirogronianu (PEPC). Oba te enzymy charakteryzują się różnymi wartościami dyskryminacji ^{13}C względem ^{12}C przy asymilacji CO_2 , stąd też wynikają znacząco różne wartości $\delta^{13}\text{C}$ grup roślin które reprezentują (Whiticar 1996; Michener i Lajtha 2008). Dla roślin typu C3 $\delta^{13}\text{C}$ mieści się w przedziale od -35 ‰ do -22 ‰, natomiast dla roślin typu C4 przedział ten wynosi od -19 ‰ do -8 ‰ i jest podobny dla roślin typu CAM. Podobieństwo to wynika głównie z wykorzystania tych samych enzymów (i w tej samej kolejności) jak u roślin typu C4, jednakże prowadzenie procesu fotosyntezy przez te rośliny jest bardzo mocno powiązane z cyklem dzień-noc, ze względu na ich występowanie na obszarach bardzo suchych (Whiticar 1996; Szaran 2000; Michener i Lajtha 2008; Xia i in. 2015; Zenker i in. 2020). Przykładem roślin typu CAM są ananas, agawa sisalowa, czy opuncja figowa. Rośliny typu C4 (należą do nich m.in. kukurydza, trzcina cukrowa, sorgo), najczęściej występują w pasie międzyzwrotnikowym, na sawannach i stepach. Najbardziej rozpowszechniony jest jednak proces fotosyntezy typu C3 (ok. 90 % roślin, głównie klimatu umiarkowanego) (Szaran 2000). Reprezentowana jest ona przez wiele gatunków. Są to zarówno zboża (np. pszenica, żyto), warzywa (np. ziemniak, pomidor), czy drzewa (np. sosna, buk, jabłoń, brzoskwinia). To właśnie rośliny typu C3 dominują w badanym regionie i stanowią źródło emisji frakcji węglowej pyłu zawieszonego pochodzenia biogenicznego: uwalniają one swoje pyłki do atmosfery, a także są wykorzystywane do celów grzewczych.

3.2 Frakcja mineralna pyłu zawieszonego

3.2.1 Metale, niemetale

Metale, półmetale i metale grup przejściowych stanowią ważną składową aerozoli atmosferycznych. Ich skład i zawartość w pyłach zależy m.in. od lokalizacji, wpływu transportu, przemysłu, spalania na danym obszarze paliw kopalnych, czy też odpadów (Querol i in. 2007; Yatkin i Bayram 2007; Rohra i in. 2018). Udowodniono, że ich obecność na cząstkach wpływa na toksyczność pyłów, które inhalowane do płuc i przedostają się do krwioobiegu i przyczyniają się do rozwoju chorób układu krążenia (Chapman i in. 1997; Prahalad i in. 1999; Hampel i in. 2015). Pierwiastki zawarte w pyłe zawieszonym mogą być stosowane jako znaczniki (markery) źródeł zanieczyszczeń powietrza atmosferycznego, w związku z tym informacje o ich zawartości wykorzystuje się w modelowaniu receptorowym (np. w modelowaniu PMF opisanym szerzej w rozdziale 5.5.1) (Grivas i in. 2018; Li i in. 2018; Samek i in. 2018; Samek i in. 2020a). Wykorzystanie ich jako znaczników wiąże się jednak z pewnymi trudnościami, opisanymi przez Querol i in. (2007). Należą do nich:

- a) problem z określeniem bezpośredniego związku między znacznikiem a źródłem emisji (obecność w powietrzu markerów z wielu źródeł),
- b) pierwiastki zazwyczaj nie są jednoznacznym markerem dla danego typu źródła,
- c) profile źródłowe mogą zmieniać się w czasie (np. zmiana technologii przetwórczej w przemyśle) (Querol i in. 2007).

Charakterystyka i stężenie pierwiastków w pyłach zależy od wielu czynników, m.in. tych o których mowa powyżej. Istnieje jednak wiele prac, w których autorzy przyporządkowują pierwiastkom zawartym w pyłe zawieszonym ich źródła emisji (m.in. Querol i in. 2007; Yatkin i Bayram 2007; Colombi i in. 2013; Hampel i in. 2015; Samek i in. 2016; Styszko i in. 2017; Rohra i in. 2018). Zestawienie takie dla wybranych pierwiastków zostało przedstawione w tabeli 3.

Tabela 3. Źródła emisji pierwiastków do atmosfery.

Pierwiastek	Źródło	Referencje
K, Cl	Spalanie biomasy	(Yatkin i Bayram 2007; Saarikoski i in. 2008; Hampel i in. 2015; Samek i in. 2016; Styszko i in. 2017)
Cl, S, Cd, Cr, Br	Spalanie węgla	(Yatkin i Bayram 2007; Saarikoski i in. 2008; Good i VanBriesen 2016; Agarwal i in. 2020)
Na, Mg, Ca, Al, Si, Ca, Ti, Fe, K	Emisja z pyłu glebowego/pierwiastki skorupy ziemskiej	(Sternbeck i in. 2002; Arditoglou i Samara 2005; Querol i in. 2007; Yatkin i Bayram 2007; Samek i in. 2016; Agarwal i in. 2020)
Al, Cr, Mn, Ni, Zn, Mo, Cd, Se, Pb, Sn, Fe	Huty stali	(Adachi i Tainosho 2004; Querol i in. 2007; Styszko i in. 2017; Rohra i in. 2018)
Cr, Ni, Mn, Mo	Produkcja stali nierdzewnej	(Querol i in. 2007)
Fe, Al	Cementownie	(Rohra i in. 2018)

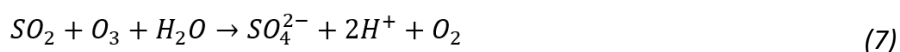
Ni, V, Fe, Pb, Br	Spalanie oleju napędowego/opałowego, emisje z zakładów petrochemicznych/dodatki do paliw	(Lammel i in. 2002; Adachi i Tainosho 2004; Querol i in. 2007; Yatkin i Bayram 2007; Hampel i in. 2015; Samek i in. 2016; Styszko i in. 2017)
Zn, Cu, Ba, Sb, Fe	Ścieranie hamulców, opon, pył ze zużycia kabli elektrycznych	(Sternbeck i in. 2002; Adachi i Tainosho 2004; Querol i in. 2007; Colombi i in. 2013; Hampel i in. 2015; Samek i in. 2016; Styszko i in. 2017)
Ti, Mn, Sr, Zr, Al, Ca, Fe	Resuspensja pyłu drogowego	(Sternbeck i in. 2002; Querol i in. 2007)
Cu, As, Bi, Ga	Huty miedzi	(Querol i in. 2007)
Zn, Cd	Huty cynku	(Querol i in. 2007)

3.2.2 Jony

3.2.2.1 Wtórne aerozole nieorganiczne

Jony siarczanowy(VI), azotanowy(V) i amonowy (ang. *SNA - sulphate, nitrate, ammonium*) są głównymi składnikami grupy wtórnych nieorganicznych aerozoli atmosferycznych (ang. *SIA – secondary inorganic aerosols*), i występują głównie w postaci $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ oraz NH_4NO_3 . Są formowane w atmosferze w wyniku oksydacji gazów pierwotnie emitowanych do atmosfery tj. SO_2 , NO_x pochodzących m.in. ze spalania paliw kopalnych, biomasy i biopaliw i następnie neutralizacji powstałych kwasów: H_2SO_4 i HNO_3 w reakcji z NH_3 , emitowanym m.in. na skutek procesów przemysłowych, procesów glebowych, a także rolnictwa (Yin i in. 2018).

Na powstawanie SIA ma wpływ wiele czynników, takich jak stężenia prekursorów gazowych, stężenia utleniaczy atmosferycznych, a także temperatura i wilgotność powietrza (Squizzato i in. 2013). Neutralizacja bardziej stabilnego kwasu siarkowego, zwykle przewyższa neutralizację kwasu azotowego (Squizzato i in. 2013; Zhao i in. 2015). Tworzenie kwasów H_2SO_4 i HNO_3 może zachodzić w atmosferze na różne sposoby. Pierwszym i mniej znaczącym jest utlenianie w fazie gazowej (głównie przez rodniki $\cdot\text{OH}$). Zjawisko to, z uwagi na swoją fotochemiczną naturę, obserwowane jest głównie w porze letniej, w związku z wyższą temperaturą i zwiększoną ilością wolnych rodników $\cdot\text{OH}$. Drugą, powszechniejszą drogą powstawania H_2SO_4 i HNO_3 jest heterogeniczne utlenianie w fazie ciekłej (*równania 6-10*). Sprzyja jej wysoka wartość wilgotności względnej i niska temperatura (Yin i in. 2018; Agarwal i in. 2020; Duan i in. 2021). Szacuje się, że 80-90 % kwasu siarkowego(VI) powstającego w atmosferze ziemskiej z SO_2 produkowane jest w fazie ciekłej. Utlenianie SO_2 zachodzi najczęściej w wyniku reakcji z nadtlakiem wodoru lub ozonem, ale także w wyniku autooksydacji katalizowanej Fe(III) lub Mn(II) . Jednak ten ostatni sposób jest uznawany za najmniej efektywny, nawet jeśli związki żelaza i manganu zawarte we mgie obecne są w aktywnych katalitycznie formach (Reilly i in. 2001; Deng i in. 2011; Yin i in. 2018).



Reakcje zobojętnienia kwasów amoniakiem, w wyniku których powstają SIA, przebiegają zgodnie z *równaniami 11 i 12* (Agarwal i in. 2020):



3.2.2.2 Jony K^+ , Na^+ , Cl^-

Rozpuszczalny w wodzie potas (K^+) jest powszechnie uznanym markerem spalania biomasy (Deng i in. 2011; Witkowska i in. 2016). Może być emitowany także z innych źródeł, jak sól morska, czy sól drogowa, ale w mniejszym stopniu niż jony sodu i chloru (Zhang i in. 2010; Deng i in. 2011).

Chociaż Na^+ (wraz z Cl^-) emitowane są przede wszystkim z soli drogowej oraz z soli morskiej (Squizzato i in. 2013; Kolesar i in. 2018), Na^+ są także uznawane, obok jonów wapnia (Ca^{2+}) i magnezu (Mg^{2+}), za główny wskaźnik emisji pyłu ze skorupy ziemskiej i gleby (Deng i in. 2011; Agarwal i in. 2020). Szacuje się, że w Europie jony Na^+ i Cl^- , pochodzące z soli morskiej, mogą stanowić od <1 % (w głębi kontynentu) do 11 % (strefy atlantyckie) całkowitej masy cząstek $PM_{2.5}$ (Squizzato i in. 2013).

Chlorki są emitowane do atmosfery również podczas spalania węgla i (w mniejszym stopniu niż jony potasu) biomasy (McCulloch i in. 1999; Saarikoski i in. 2008; Shahid i in. 2014; Agarwal i in. 2020).

Rozdział 4. Charakterystyka obszaru badań

4.1 Położenie

Próbki pyłu zawieszonego frakcji PM_{10} i $PM_{2.5}$ wykorzystane w tej pracy zostały pobrane na terenie Krakowa. Miasto położone jest w południowej części Polski, nad rzeką Wisłą, na terenie 5 makroregionów geograficznych: Wyżyny Krakowsko-Częstochowskiej (północno-zachodnia część miasta), Niecki Nidziańskiej (północno-wschodnia część miasta), Bramy Krakowskiej (zachodnia część miasta), Pogórza Zachodniobeskidzkiego (południowa część miasta) oraz Kotliny Sandomierskiej (południowa i wschodnia część miasta) (Matuszko 2007). Kraków jest stolicą Małopolski i drugim co do wielkości, a także liczby ludności miastem Polski. Jego łączna powierzchnia w 2019 roku to 327 km², zaś liczba mieszkańców wynosiła 779115 (Urząd Statystyczny w Krakowie 2020). Leży on w strefie klimatu umiarkowanego ciepłego przejściowego. Za najniższy położony punkt miasta uznaje się Ujście Kościelnickiego Potoku do Wisły (188 m n.p.m.), natomiast za punkt najwyższy położony – Kopiec J. Piłsudskiego (383 m n.p.m.) (Urząd Statystyczny w Krakowie 2019). W 2016 roku tereny zielone zajmowały 14,6 % powierzchni Krakowa, z czego same lasy 1404 ha (4,3 % powierzchni miasta) (Urząd Miasta Krakowa 2017).

Zwarta zabudowa śródmiejska, a także usytuowanie Krakowa we wklęsłej formie terenu (wzdłuż doliny Wisły), ograniczonej od południa i północy terenem wyżynnym utrudnia naturalne przewietrzanie miasta – wentylacje poziomą tj. przemieszczanie przez wiatr zanieczyszczeń z miejsca emisji ku dalszym obszarom (Matuszko 2007; Bokwa 2010; Bokwa 2019).

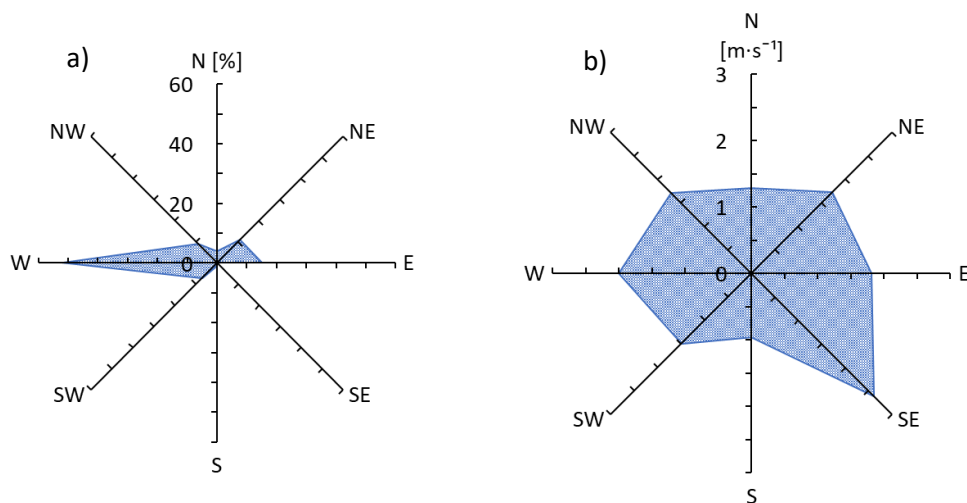
4.2 Klimat i meteorologia

Dane dotyczące kierunku i siły wiatru, opadów atmosferycznych, wilgotności względnej, ciśnienia atmosferycznego, a także temperatury dobowej w okresie pobierania próbek (21.04.2018 – 19.03.2019) pochodzą ze stacji meteorologicznej Zespołu Fizyki Środowiska (ZFS) WFiIS AGH (<http://meteo.ftj.agh.edu.pl/main>) zlokalizowanej, podobnie jak poborniki pyłu zawieszonego PM_{10} i $PM_{2.5}$, na dachu budynku D10 WFiIS AGH. Dane meteorologiczne uogólnione dla Miasta Krakowa z lat 2011-2020 pochodzą ze stacji klimatologicznej Instytutu Meteorologii i Gospodarki Wodnej - Państwowego Instytutu Badawczego (IMGW-PIB) przy ul. Kopernika 27 w Krakowie (<https://danepubliczne.imgw.pl/>). Dane meteorologiczne dla dni objętych badaniami zostały przedstawione w załączniku III.

Według publikacji pod red. Doroty Matuszko, w Krakowie najczęściej występują wiatry bardzo słabe ($<2 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$) oraz słabe ($2-4 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$), ich sumaryczne prawdopodobieństwo wystąpienia to 87,9 % (Matuszko 2007). Wiatr sprzyja usuwaniu zanieczyszczeń z miejsca emisji na dalsze odległości, przy czym za najlepsze warunki wietrzne, sprzyjające poziomej dyspersji zanieczyszczeń w atmosferze miejskiej uznawane są te, gdy do miasta dociera powietrze o prędkości większej niż $10 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ (Niedźwiedz i Ustrnul 1989).

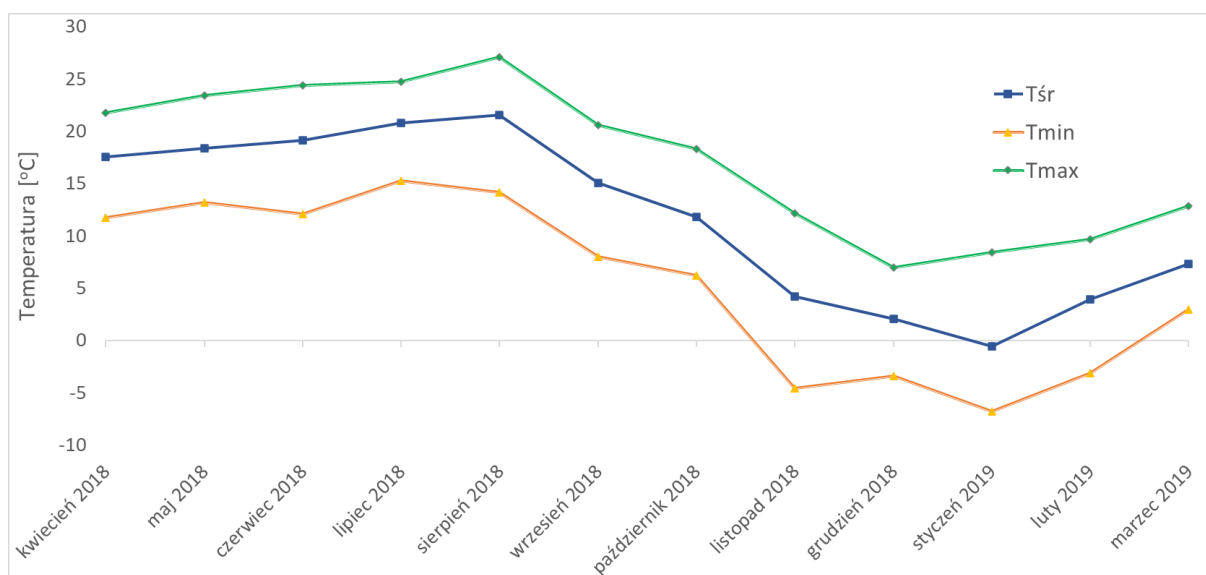
Dla badanego okresu (21.04.2018r. – 19.03.2019r.) średnie prędkości dla każdego kierunku wiatru wahały się w zakresie od $1 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ (wiatr południowy) do $2 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ (wiatr zachodni), pod uwagę nie został wzięty wiatr południowo-wschodni, który wystąpił tylko jeden raz w dn. 29.10.2018r. i osiągnął prędkość $2,6 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$. Odpowiednio najniższą i najwyższą prędkość wiatru odnotowano w dniach 7.11.2018 i 4.03.2019, wynosiły one $0,6 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ i $4,9 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, w obu przypadkach wiatr wiał z kierunku zachodniego. Można zatem zauważyć, że odnotowane prędkości wiatru w całym okresie, nie przekroczyły skali dla wiatrów umiarkowanych ($>4-7 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$). Zdecydowanie najczęściej występował wiatr z kierunku zachodniego (52 %), następne w kolejności były wiatr wschodni (15 %), a także północno-wschodni i północno-zachodni (odpowiednio: 11 % i 9 %), wiatry z kierunków południowych

stanowiły łącznie 8 % przypadków. Rozkład kierunków i prędkości wiatrów dla badanego okresu został zobrazowany na rysunku 3 (a-b).

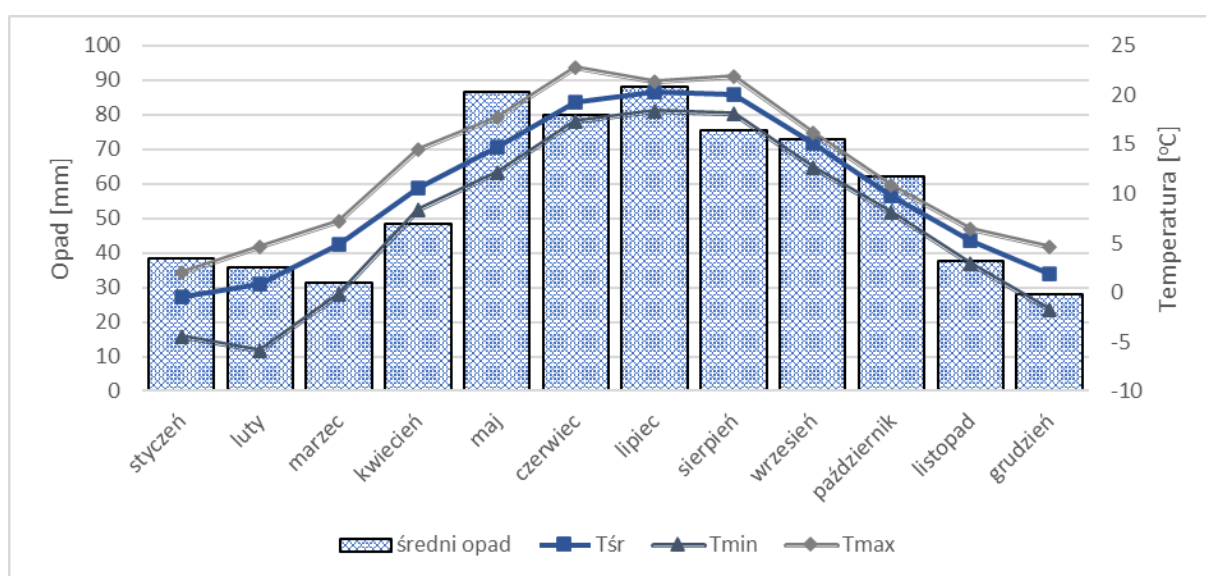


Rys. 3 (a-b) Rozkład kierunków (a) i prędkości (b) wiatrów w Krakowie w okresie, w którym prowadzono badania (21.04.2018 – 19.03.2019). Dla 12 dni nie udało się ustalić kierunku wiatru; sumaryczna liczba dni wzięta pod uwagę wyniosła 318.

Temperatura ma pośredni wpływ na jakość powietrza atmosferycznego. Wysoka temperatura i związane z nią silne nagrzanie gruntu, sprzyja pojawieniu się konwekcji. Zjawisko to ma pozytywny wpływ na mieszanie pionowe atmosfery (Godłowska 2019). Z kolei niskie temperatury przyczyniają się do wzrostu spalania paliw stałych w gospodarstwach domowych, co przekłada się na zwiększoną emisję zanieczyszczeń do atmosfery (Bokwa 2010). W przypadku Krakowa istotnym zjawiskiem mającym wpływ na jakość powietrza jest tzw. inwersja temperatury tj. wzrost temperatury powietrza wraz z wysokością. Przygruntowa warstwa inwersyjna zaburza mieszanie powietrza, a jej górna granica stanowi przeszkodę dla pionowego przepływu zanieczyszczeń. Stąd, zjawisko to sprzyja narostowi stężenia pyłów w miejscu występowania (Godłowska 2019). Według analiz przeprowadzonych przez Matuszko i in. (2007) średnia miesięczna temperatura w Krakowie wyższa niż 0 °C może być notowana w ciągu całego roku, natomiast niższa niż 0 °C w okresie od listopada do marca (Matuszko 2007). W badanym okresie (21.04.2018-19.03.2019), tylko w styczniu 2019 roku, średnia miesięczna temperatura okazała się ujemna (-1 °C), z najniższą dobową temperaturą -7 °C odnotowaną w dniach 18-19.01.2019 roku. Podobny trend występuje w całym dziesięcioleciu (2011-2020), kiedy to średnie ujemne temperatury przypadały w pierwszym miesiącu roku w sumie pięciokrotnie (w latach 2012, 2013, 2016, 2017 i we wspomnianym 2019), czyniąc tym samym styczeń miesiącem z najniższą średnią temperaturą w ostatnich 10 latach (-0,5 °C) (Rys. 4 i Rys. 5). Ujemne temperatury średnie w latach 2011-2020 pojawiały się tylko w 3 miesiącach – w styczniu, lutym i grudniu, natomiast najwyższe średnie temperatury odnotowano dla miesięcy letnich (czerwiec-sierpień), wahały się one w granicach 17-23 °C, z najwyższą dobową temperaturą odnotowaną 08.08.2018r. wynoszącą 27 °C.



Rys. 4 Zmienność sezonowa temperatury powietrza w Krakowie w okresie, w którym prowadzono badania (21.04.2018-19.03.2019).



Rys. 5 Zmienność sezonowa temperatury powietrza i opadów atmosferycznych w Krakowie w okresie 2011-2020.

Roczne sumy opadów atmosferycznych w Krakowie zawierają się zazwyczaj w przedziale 650 - 700 mm, notowane były jednak sumy opadów znacznie odbiegające od tych wartości. Najwyższa suma opadów w XX wieku tj. 999,9 mm (odnotowana w 1912 roku) i najniższa 448,4 mm (odnotowana w 1993 roku) różniły się od siebie aż o 551,5 mm (Matuszko 2007). Ponadto, 41 % rocznej sumy opadów, stanowią te, które występują w miesiącach letnich (Matuszko 2007).

Według danych IMGW-PIB w latach 2018 i 2019 roczne sumy opadów wyniosły odpowiednio 588,0 mm i 698,8 mm. W okresie objętym badaniami w ramach rozprawy doktorskiej, największe opady odnotowano w lipcu 2018 roku (130,4 mm), zaś najmniejsze w listopadzie 2018 roku (8,8 mm). Jak pokazano na *rysunku 5* w skali dziesięciolecia 2011-2020 największe średnie opady notowano w miesiącach letnich. Lipiec okazał się miesiącem, z największą średnią równą 88,2 mm, zaś najmniejszą średnią opadów notowano w miesiącach zimowych, z najniższą średnią miesięczną w grudniu – 27,9 mm.

Co do zasady, opady atmosferyczne sprzyjają usuwaniu zanieczyszczeń, w szczególności pyłowych, z atmosfery. Jednakże, skuteczność ich wymywania zależy przede wszystkim od natężenia tych opadów (Bokwa 2010).

4.3 Potencjalne źródła zanieczyszczenia powietrza w Krakowie

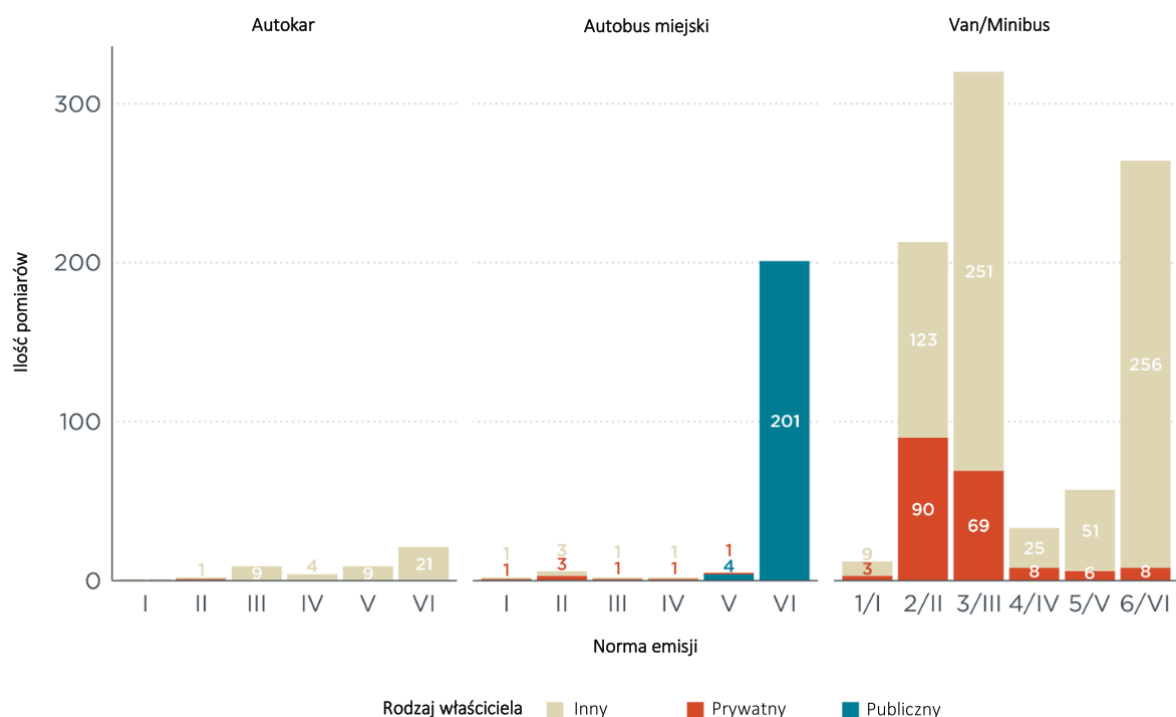
Dla Krakowa rozważa się następujące, główne kategorie źródeł zanieczyszczeń: spalanie paliw stałych, emisje drogowe i przemysł. Oprócz ww. źródeł znaczący wpływ na niską jakość powietrza w Krakowie w ostatnich dziesięcioleciach miało słabe przewietrzanie miasta związane z jego położeniem geograficznym i ukształtowaniem terenu (opisane w rozdziałach 4.1-4.2). Emisje drogowe związane są z transportem samochodowym, w szczególności ze spalaniem paliw ciekłych, ale także m.in. ze ścieraniem opon samochodowych, czy ze zużyciem powierzchni ulicznych (asfaltowych). Na ich wielkość ma wpływ stale zwiększająca się liczba pojazdów w Krakowie. Stąd źródła tych emisji znajdują się do kilkudziesięciu centymetrów nad powierzchnią ziemi, co sprzyja występowaniu zjawiska smogu w obecności inwersji temperaturowej (Godłowska 2019). W tabeli 4 przedstawiono zmiany liczby wszystkich pojazdów zarejestrowanych w Krakowie w latach 2016-2020 (Urząd Miasta Krakowa 2017; Urząd Miasta Krakowa 2020; Urząd Miasta Krakowa 2021).

Tabela 4. Liczba wszystkich pojazdów zarejestrowanych w Krakowie w latach 2016-2020 (Urząd Miasta Krakowa 2017; Urząd Miasta Krakowa 2020; Urząd Miasta Krakowa 2021).

rok	liczba pojazdów
2016	567201
2017	592046
2018	619140
2019	663356
2020	665881

Z tabeli 4 wynika, że w okresie 2016-2020 liczba pojazdów zarejestrowanych w Krakowie zwiększyła się o ponad 98 tysięcy. Ponadto, raportowana sumaryczna długość dróg (w tym krajowe, wojewódzkie, powiatowe i gminne) na terenie miasta systematycznie się zwiększa: w 2016 roku było to 1104,9 km, a w 2020 roku już 1110,2 km. Podobna sytuacja ma miejsce odnośnie długości linii autobusowych. Ich sumaryczna długość zwiększyła się o ponad 110 km, z 2283,92 km w 2016 roku do 2394 km w roku 2020 (Urząd Miasta Krakowa 2017; Urząd Miasta Krakowa 2020; Urząd Miasta Krakowa 2021).

Parlament Europejski i Komisja Europejska systematycznie (od 1993 roku) wprowadzają dyrektywy i rozporządzenia regulujące dopuszczalne emisje zanieczyszczeń pochodzących z lekkich pojazdów pasażerskich i użytkowych oraz analogicznie samochodów ciężarowych i autobusów tzw. normy Euro 1/I – Euro 6/VI. Obecnie obowiązuje już norma Euro 6/VI (Komisja Europejska 2014; Komisja Europejska 2016). Miasto Kraków aktywnie modernizuje pojazdy komunikacji miejskiej w celu dostosowania ich do ww. normy. Nie ma jednak wpływu na przewoźników prywatnych i pozostałe floty autobusowe poruszające się po mieście. Dobrze obrazuje to raport z września 2020 roku zlecony przez Zarząd Transportu Publicznego w Krakowie (Yoann i in. 2020). Jego autorzy w ciągu 17 dni, korzystając m.in. z metody teledetekcji emisji spalin oraz zdjęć tablic rejestracyjnych pojazdów, szacowali emisje z poszczególnych typów pojazdów na terenie Krakowa. Wyniki tych pomiarów przedstawiono na rysunku 6.



Rys. 6 Liczba pomiarów autobusów według normy emisji, rodzaju właściciela i typu nadwozia (źródło: Yoann i in. 2020).

Widać wyraźnie, że autobusy miejskie poddane badaniu, w przeważającej większości (98 %) spełniały normę Euro VI, podczas gdy duża część pojazdów nienależących do Miasta Krakowa tej normy nie spełniała. To w konsekwencji przyczyniało się do wzmózonych emisji zanieczyszczeń takich jak pył zawieszony, NO_x, CO, czy węglowodory do atmosfery.

Dane przedstawione powyżej obrazują ciągły rozwój komunikacyjno-transportowy dokonujący się na przestrzeni lat w obrębie miasta. Związany jest on zarówno z modernizacją taboru komunikacji miejskiej jak i rozbudową dróg i linii autobusowych. Nie można jednak bagatelizować zagrożenia wynikającego ze skończonej przepustowości systemu komunikacyjnego, przy ciągle narastającej liczbie nowych pojazdów na krakowskich drogach. Brak płynności ruchu w miastach niesie ze sobą ryzyko występowania coraz większych emisji drogowych. Dodatkowo transport samochodowy indukuje procesy tzw. resuspensji gleby i pyłu ulicznego, tj. ponowne wprowadzenie do powietrza zdeponowanych wcześniej na powierzchni ziemi zanieczyszczeń (Godłowska 2019).

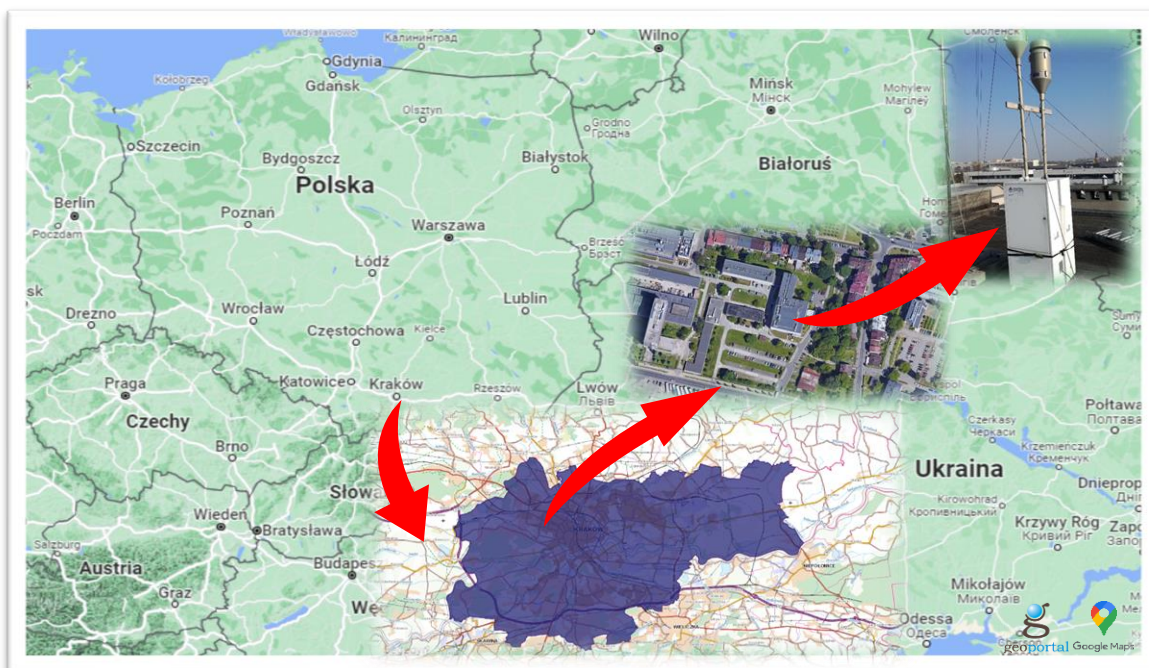
Kolejnym wyróżniającym się źródłem emisji jest spalanie paliw stałych, z którym Kraków boryka się od dziesięcioleci. W ostatnich latach wprowadzano sukcesywnie kolejne rozwiązania legislacyjne mające na celu ich ograniczenie i w konsekwencji całkowite wykluczenie ich zużycia. 24 kwietnia 2017 roku Sejmik Województwa Małopolskiego przegłosował uchwałę dopuszczającą stosowanie jedynie paliw stałych o odpowiedniej jakości (Sejmik Województwa Małopolskiego 2017a). Z kolei przyjęcie przez Radę Miasta Programu Ograniczenia Niskiej Emisji dla miasta Krakowa w znacznym stopniu wpłynęło na ilość palenisk i kotłowni węglowych na jego terenie - w latach 2014-2019 zlikwidowano ich w sumie 22749 (Rada Miasta Krakowa 2014; Urząd Miasta Krakowa 2017; Urząd Miasta Krakowa 2020), wg danych z listopada 2020 roku w mieście pozostaje nadal ok. 1800 palenisk, nawet pomimo wprowadzenia całkowitego zakazu spalania paliw stałych na mocy tzw. „Uchwały antysmogowej dla Krakowa”, która weszła w życie 1 września 2019 roku (Sejmik Województwa Małopolskiego 2016; Krakowski Alarm Smogowy 2020). Dodatkowym źródłem zanieczyszczenia powietrza jest tzw. wysoka emisja (spaliny przedostające się do atmosfery na wysokości powyżej 40 metrów), generowana przez przemysł. Wśród emitatorów tego typu na terenie Krakowa, możemy wymienić zakłady przemysłowe ArcelorMittal (dawniej Huta im. T. Sendzimira) znajdujące się we wschodniej części miasta, a także spółki odpowiedzialne za zaopatrzenie miasta w ciepło. Wśród nich

jest elektrociepłownia (PGE Energia Ciepła S.A. Oddział nr 1 w Krakowie) znajdująca się również we wschodniej części miasta (Dzielnica Czyżyny), elektrownia w Skawinie (obecnie CEZ Skawina S.A), miejscowości położonej w powiecie krakowskim, w kierunku południowo-zachodnim od centrum Krakowa, a także Zakład Termicznego Przekształcania Odpadów zlokalizowany przy ul. Jerzego Giedroycia (także wschodnia część Krakowa). Łącznie moc cieplna pobrana z ww. podmiotów w latach 2018-2020 wahała się od 1383,9 do 1503,2 MW/rok (Urząd Miasta Krakowa 2021). Nie można także pominąć bliskiego sąsiedztwa (ok. 60 km) konurbacji górnośląskiej - przemieszczające się stamtąd masy powietrza, również mają wpływ na atmosferę Krakowa.

Rozdział 5. Baza aparaturowa i metodyka pomiarów

5.1 Miejsce poboru próbek

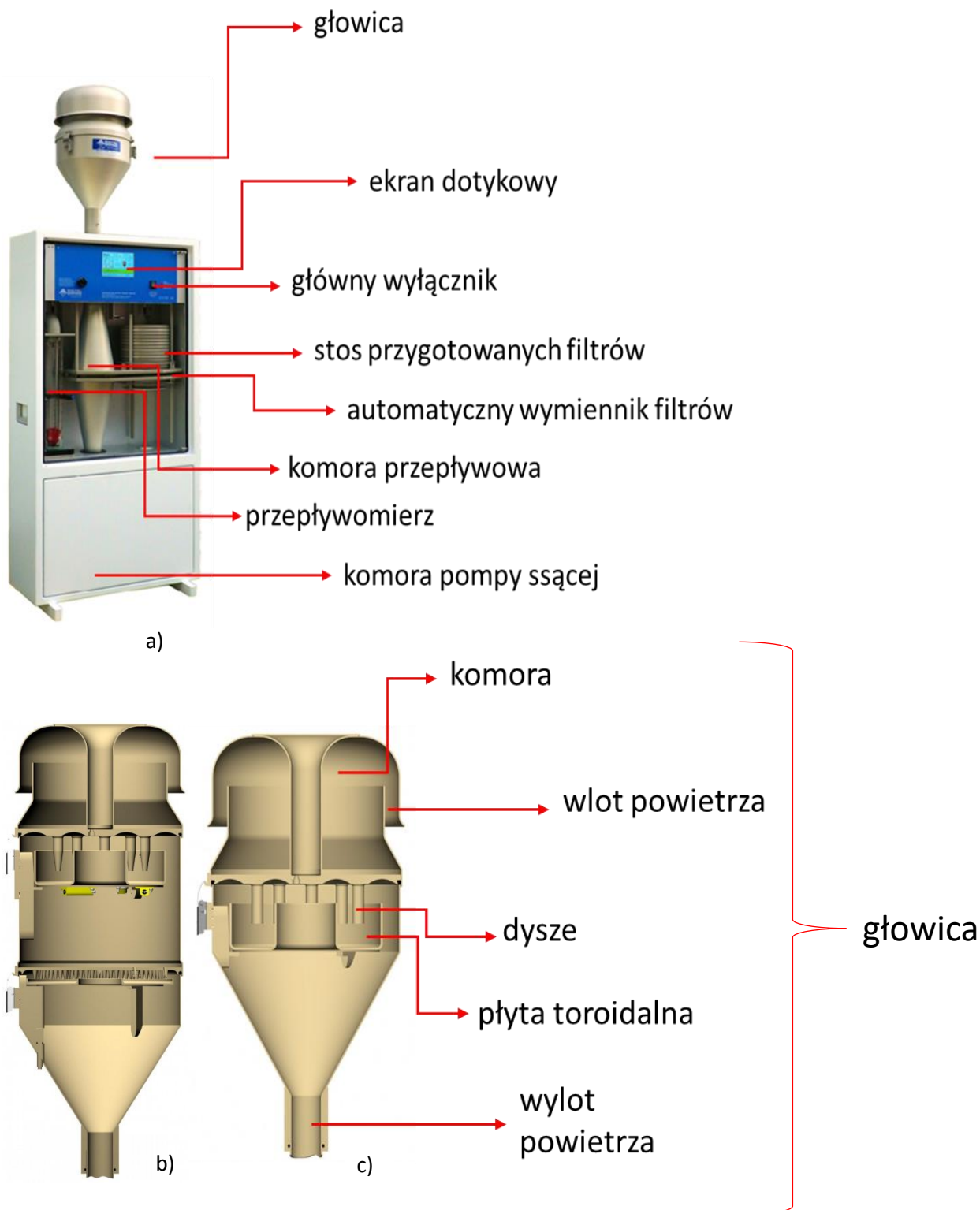
Próbki pyłu zawieszonego były pobierane w okresie 24.04.2018 – 19.03.2019 (z wyjątkiem okresu od 28.09.2018 – 25.10.2018). Poborniki pyłu zostały ustawione na dachu budynku D10 (Wydział Fizyki i Informatyki Stosowanej) Akademii Górniczo-Hutniczej im. Stanisława Staszica w Krakowie (50° 04' N 19° 55' E, wys. 220 m n.p.m.) na wysokości ok. 20 metrów nad powierzchnią gruntu. Pobór próbek w tej lokalizacji był ściśle powiązany z udziałem w europejskim programie: „COST COLOSSAL Action CA16109”, w którym wzięło udział ok. 30 państw. Program miał na celu optymalizację pomiarów aerozoli atmosferycznych. W ramach programu koordynowane były analizy mające na celu ocenę zmienności przestrzennej i czasowej, fenomenologii i źródeł aerozoli atmosferycznych w obrębie Europy. Udział w programie umożliwił nawiązanie współpracy m.in. z Instytutem Paula Scherrera (PSI), w ramach której dostarczono do Krakowa poborniki firmy DIGITEL oraz Uniwersytetem Technicznym we Wiedniu (TU Wien), gdzie odbyła się część analiz.



Rys. 7 Lokalizacja poboru próbek pyłu zawieszonego PM_1 i PM_{10} w okresie 24.04.2018 – 19.03.2019 pobornikami DHA-80 firmy DIGITEL.

5.2 Charakterystyka i sposób poboru próbek

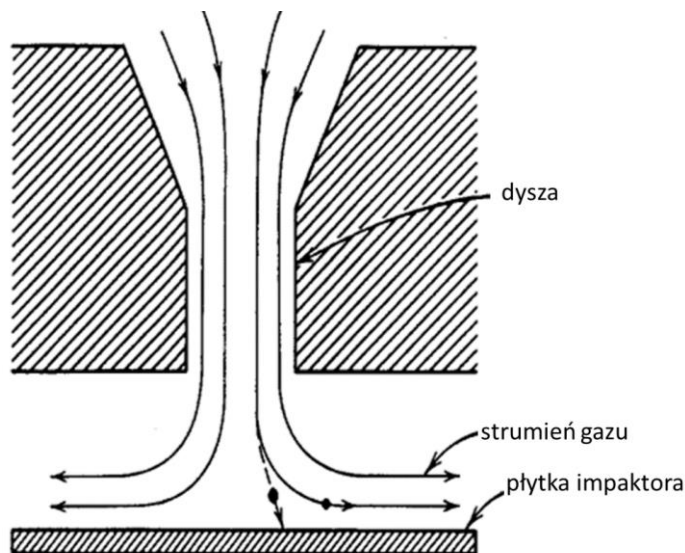
Pobierano dwie frakcje pyłu zawieszonego: PM_1 i PM_{10} , tj. mieszaniny zawieszonych w powietrzu cząstek o średnicy aerodynamicznej nie większej niż, odpowiednio: 1 μm – w przypadku PM_1 oraz 10 μm w przypadku PM_{10} . Każda próbka była pobierana na filtrach kwarcowych Pallflex® o średnicy 15 cm przez 24 h przy pomocy poborników wysokoobjętościowych DHA-80 firmy DIGITEL (przepływ powietrza 720 $m^3 \cdot doba^{-1}$), wyposażonych w głowice tej samej firmy do poboru odpowiedniej frakcji pyłu zawieszonego (PM_1 Inlet DPM01/30/00 oraz PM_{10} Inlet DPM10/30/00, (por. Rys. 8 (a-c)).



Rys. 8 (a-c), (a) - pobornik wysokoobjętościowy DHA-80, (b) - głowica do poboru próbek PM_{10} , (c) - głowica do poboru próbek $PM_{2.5}$ (www.digitel-ag.com, zmodyfikowano).

Cząstki pyłu zawieszonego rozdzielane są w obu głowicach (impaktorach) w strumieniu zasysanego przez pobornik powietrza na podstawie ich średnicy aerodynamicznej. Impaktor wykorzystuje siłę bezwładności do osadzania cząstek na powierzchni umieszczonych w poborniku płytek toroidalnych. Płytki impaktora powoduje silne wygięcie linii strumienia gazu. Małe cząstki mogą

podążać za strugami gazu i nie są osadzone z powodu ich małej bezwładności i krótkiego czasu relaksacji, natomiast większe cząstki nie podążają za liniami strumienia i osadzają się na płytce, która dla wzmocnienia efektu wyściełana jest regularnie wymienianym żelazem krzemionkowym. Te z nich, które nie zostały zatrzymane, są przepuszczane dalej przez wylot powietrza i trafiają na zamontowany w poborniku filtr kwarcowy. W ten sposób wychwytywana jest jedynie pożądana frakcja. W przypadku cząstek PM_{10} , zastosowano impaktor kaskadowy – zawierał on dwie płytki toroidalne oraz dwa zestawy dysz. Najpierw ze strumienia gazu odseparowywane były cząstki $PM_{2.5}$, a na następnym etapie, przy mniejszych średnicach dysz, cząstki PM_{10} (Hinds 1999) (por. rysunek 9).



Rys. 9 Widok przekroju impaktora (Hinds 1999, zmodyfikowano).

Pobór próbek odbywał się zgodnie z obowiązującą normą (PN-EN 12341:2014-07). Filtry przed poborem poddawane były kondycjonowaniu. Wyprażano je w 450 °C przez 4 h, po czym przenoszono na 2 h do eksykatora wypełnionego wodą. Następnie wstawiano na 48 h do komory, w której panowały stałe warunki (temperatura 20±1 °C i wilgotność względna 50±5 %). Etap przygotowania filtrów kończył się na ich ważeniu za pomocą wagi OHAUS Discovery DV215CD (precyzja 0,01 mg). Każdorazowo (przed i po poborze materiału) każdy filtr był ważony 3-krotnie. Masa osadzonej frakcji pyłu zawieszonego była określana jako różnica mas filtra przed i po poborze danej frakcji.

Średnie dobowe stężenie danej frakcji pyłu zawieszonego w powietrzu w okresie próbkowania otrzymano rozwiązując równanie 13:

$$PM_X = \frac{m_{PMX}}{V_{total}} [\mu g \cdot m^{-3}] \quad (13)$$

gdzie:

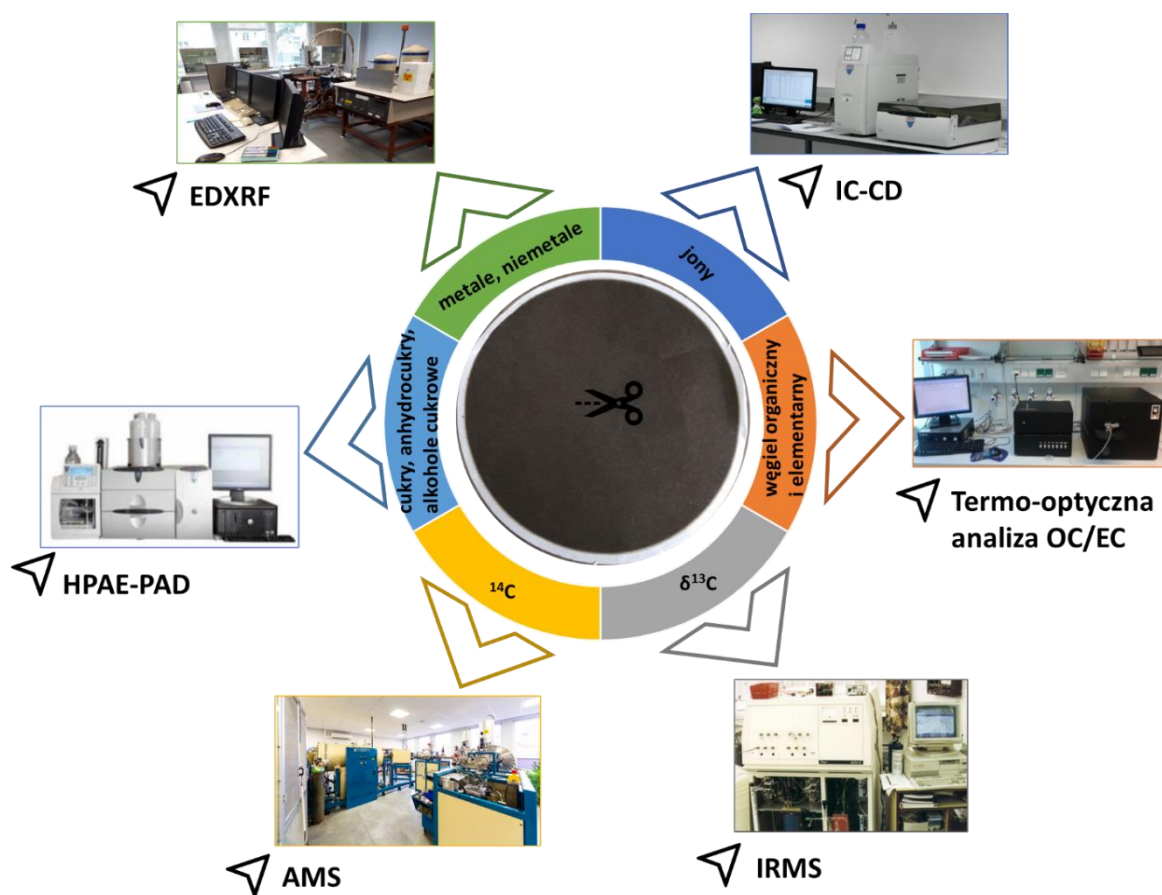
m_{PMX} – masa danej próbki pyłu [μg],

V_{total} – objętość przepuszczonego przez filtr powietrza [m^3]

Ze względu na uzyskaną w trakcie kampanii pomiarowej dużą liczbę próbek (>600), analizowano co czwartą próbkę z obu frakcji. Uznano, że taka liczba próbek (n=162) jest wystarczająca do scharakteryzowania zmienności sezonowej źródeł zanieczyszczeń w Krakowie w latach 2018-2019.

5.3 Metodyka pomiarów

W celu określenia źródeł zanieczyszczeń pyłowych w Krakowie, w pierwszej kolejności wybrano pierwiastki i związki chemiczne, które oznaczano w zebranych materiałach badawczych. Wśród tej grupy znalazły się: węgiel organiczny i elementarny, cukry (w tym szczególnie anhydrosacharydy – lewoglukoza będąca markerem spalania drewna i biomasy), jony (zarówno kationy jak i aniony, w szczególności SO_4^{2-} , NH_4^+ oraz NO_3^- , stanowiące tzw. wtórne aerozole nieorganiczne) oraz izotopy węgla ^{14}C i $\delta^{13}\text{C}$ (pozwalające wyznaczyć udziały źródeł fosylnych w stosunku do pozostałych źródeł pyłowych). Ponadto uznano, że ważną rolę dopełniającą obraz źródeł zanieczyszczeń stanowi obecność pierwiastków wskazujących na emisję pochodzącą ze specyficznych źródeł, ale także na zmienność sezonową tych źródeł. Następnie dobrano metody analityczne, potrzebne do ustalenia niezbędnej charakterystyki izotopowo-chemicznej pobranych pyłów. Dobór tych metod został przedstawiony na rysunku 10.



Rys. 10 Schemat blokowy obrazujący dobór metod analitycznych zastosowanych w tej pracy.

AMS – Akceleratorowa spektrometria mas (wykorzystano akceleratorowy spektrometr masowy typu 1.5 SDH-Pelletron Model „Compact Carbon AMS” – wyprodukowany przez National Electrostatics Corporation, Middleton (USA)),

IRMS – Spektrometria stosunków izotopowych (wykorzystano spektrometr masowy stosunków izotopowych Finnigan Delta-S),

Termo-optyczna analiza OC/EC (wykorzystano analizator OC/EC Sunset Laboratory Inc.),

IC-CD – Izokratyczna chromatografia jonowa z detektorem konduktometrycznym (wykorzystano chromatograf jonowy ICS-1100 (Thermo Scientific)),

EDXRF – Spektrometria fluorescencji rentgenowskiej z dyspersją energii (wykorzystano wielofunkcyjny fluoroscencyjny spektrometr rentgenowski z dyspersją energii (spektrometr zaprojektowany i wykonany przez pracowników WFilS AGH)),

HPAE-PAD – Wysokosprawna chromatografia anionowymienna z pulsacyjnym detektorem amperometrycznym (wykorzystano chromatograf anionowymienny ICS 3000 (Dionex)).

5.3.1 Analiza termo-optyczna zawartości węgla organicznego i elementarnego

Wycięty krążek próbki o średnicy 10 mm umieszczano w piecu aparatu Sunset Laboratory Inc., po czym poddawano go działaniu różnych warunków termicznych i gazowych, w celu desorpcji frakcji węglowej z powierzchni filtra. Początkowo próbka była wygrzewana w 4 etapach w atmosferze helu w zakresie temperaturowym 200 – 650 °C, a następnie w kolejnych 4 etapach w atmosferze utleniającej (zawierającej mieszaninę helu i tlenu) i w zakresie temperaturowym 500 – 850 °C. Pierwszy etap służył ustaleniu zawartości węgla organicznego, natomiast drugi węgla elementarnego w próbce. Pod koniec analizy następowała automatyczna kalibracja aparatury metanem (wzorzec wewnętrzny). Cała analiza była wykonywana zgodnie z wytycznymi protokołu EUSAAR2 (Cavalli i in. 2010). Powtarzalność wyników była regularnie kontrolowana poprzez oznaczenia zawartości węgla całkowitego w roztworze sacharozy ($5 \mu\text{g} \cdot \mu\text{l}^{-1}$) oraz przy użyciu filtrów referencyjnych. Względne odchylenie standardowe pojedynczej analizy wynosiło ok. 5 %. Granica wykrywalności (LOD) dla węgla organicznego, elementarnego i całkowitego wynosiła odpowiednio $0,54 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, $0,09 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, $0,62 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$. Wartości te określano jako 3-krotność odchylenia standardowego próby pięciu próbek ślepych tj. fragmentów wyciętych z filtrów umieszczonych w pobornikach (w tych samych warunkach co filtry, na których zbierane były frakcje PM_{10} i $\text{PM}_{2,5}$ pyłu zawieszonego), jednak nie włączone do mechanizmu poboru próbek.

5.3.2 Chromatografia jonowa

5.3.2.1 Izokratyczna chromatografia jonowa z detektorem konduktometrycznym

Za pomocą izokratycznej chromatografii jonowej z detektorem konduktometrycznym, przy użyciu aparatu ICS-1100 (Thermo Scientific) mierzono zawartość następujących jonów w pobranych próbkach: Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , F^- , Cl^- , NO_2^- , NO_3^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} . W celu dokonania analizy chromatograficznej zawartości kationów, wycinki filtra z próbką, o średnicy 10 mm, ekstrahowano w 1,5 ml, $12 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$ roztworu kwasu metanosulfonowego (MSA) poprzez wytrząsanie przez 40 min. Uzyskany roztwór, po uprzednim odwirowaniu, w celu usunięcia cząstek zawieszonych ($4000 \text{ obr} \cdot \text{min}^{-1}$ przez 5 min), przenoszono do fiolek chromatograficznych, a następnie analizowano. Taką samą procedurę stosowano w celu wykonania analizy anionów, jednak w tym wypadku do ekstrakcji używano wody dejonizowanej Milli-Q. Każdorazowo, do analizy sekwencji próbek wyznaczano pięciopunktową krzywą kalibracyjną, składającą się z mieszaniny 6 kationów lub 7 anionów (w zależności od rodzaju analizy). Roztwory kalibracyjne dostarczyła firma Thermo Scientific. W zależności od analizy, stosowano następujące supresory i kolumny jonowymienne:

- I. IonPac AS22 (4 x 250 mm) dla anionów, faza ruchoma: $4,5 \text{ mM Na}_2\text{CO}_3 + 1,4 \text{ mM NaHCO}_3$, supresor AERS 500 (4 mm),
- II. IonPac CS16 (5 x 250 mm) dla kationów, faza ruchoma: 12 mM MSA , supresor CERS 500 (4 mm).

Parametry walidacyjne metod, krzywe kalibracyjne oraz granice wykrywalności i oznaczalności wymienionych jonów zostały przedstawione w **załączniku I**.

5.3.2.2 Wysokosprawna chromatografia anionowymienna z pulsacyjnym detektorem amperometrycznym

Za pomocą wysokosprawnej chromatografii anionowymiennej z pulsacyjnym detektorem amperometrycznym HPAE-PAD na analizatorze Dionex ICS 3000 wyposażonym w pompę gradientową, kolumnę CarboPac MA1 i ogniwo elektrochemiczne dokonywano pomiaru zawartości 14 związków organicznych tj. cukrów, anhydrocukrów oraz alkoholi cukrowych. Wśród badanych związków były: inozytol, erytrytol, ksylitol, lewoglukoza, arabitol, mannoza, trehaloza, mannitol, galaktoza, glukoza, galaktoza, fruktoza, celobioza oraz sacharoza. Wycięte krążki filtrów o średnicy 10 mm ekstrahowano przy użyciu 3 ml wody Mili-Q w łaźni ultradźwiękowej przez 30 minut. Po zakończonej ekstrakcji próbki odwirowano przy 4000 obr·min⁻¹ przez 10 min. Probki przygotowane w ten sposób przenoszono do odpowiednich fiolek chromatograficznych i poddawano analizie chromatograficznej. Każdorazowo, do analizowanej sekwencji próbek, wykonywano siedmiopunktową krzywą kalibracyjną, składającą się z mieszaniny 14 oznaczanych cukrów. Parametry walidacyjne, krzywe kalibracyjne oraz granice wykrywalności i oznaczalności powyższych związków zostały przedstawione w **załączniku I**.

5.3.3 Spektrometria fluorescencji rentgenowskiej z dyspersją energii (EDXRF)

Za pomocą wielofunkcyjnego fluoroscencyjnego spektrometru rentgenowskiego z dyspersją energii (EDXRF), zbadano zawartość następujących 18 pierwiastków w pobranych próbkach pyłu zawieszonego: Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Br, Rb, Sr, As, Pb. Spektrometr został zaprojektowany i wykonany przez pracowników Wydziału Fizyki i Informatyki Stosowanej. Źródłem promieniowania była czteroookienkowa lampa rentgenowska wysokiej mocy z anodą molibdenową i chłodzeniem wodnym. Spektrometr EDXRF wykorzystuje geometrię z targetem wtórnym i charakteryzuje się niewielkimi odległościami pomiędzy źródłem promieniowania, targetem i próbką (tj. 8,8 cm i 2,1 cm), dzięki czemu redukowane są straty w natężeniu promieniowania wzbudzającego. Kąty padania i wyjścia dla próbki i targetu są takie same i wynoszą 45 °. Zastosowano detektor firmy Ketek typu silicon-drift (SDD) o powierzchni czynnej 70 mm², skolimowany do 50 mm² za pomocą kolimatora wielowarstwowego. Detektor posiadał również okienko berylowe (Be) o grubości 12,5 μm i pozwalał na szeroki kąt bryłowy detekcji przy odległości 1 cm od próbki. Przed wykonaniem pomiarów spektrometr został skalibrowany przy użyciu wzorców cienkowarstwowych firmy Micromatter, następnie kalibrację zweryfikowano poprzez analizę certyfikowanego materiału odniesienia NIST SRM2783 - szczegółowy opis wraz z granicami wykrywalności znajduje się w **załączniku I**. Pomiaru wykonywane były przy napięciu 55 kV oraz prądzie 30 mA, a czas pojedynczego pomiaru wynosił 2400 s.

Opisana metoda była już wcześniej stosowana do analiz składu pierwiastkowego próbek pyłu zawieszonego i jest szeroko opisana w publikacjach (Samek i in. 2016; Samek i in. 2017; Styszko i in. 2017; Samek i in. 2018; Samek i in. 2020b). Oznaczenie zawartości ww. pierwiastków we frakcjach pyłu zawieszonego PM₁ i PM₁₀, zostało wykonane przez mgr inż. Annę Ryś, pod opieką dr hab. inż. Lucyny Samek, prof. AGH z Katedry Fizyki Medycznej i Biofizyki na Wydziale Fizyki i Informatyki Stosowanej AGH.

5.3.4 Spektrometria masowa stosunków izotopowych (IRMS)

W celu przeprowadzenia analizy pod kątem zawartości izotopu $\delta^{13}\text{C}$ we frakcji węglowej analizowanych próbek zastosowano spektrometrię masową stosunków izotopowych (IRMS). Wykorzystano spektrometr masowy Finnigan Delta-S. Przygotowanie próbek i pomiary stosunku izotopowego $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ zostały wykonane w Laboratorium Izotopów Stabilnych Zespołu Fizyki Środowiska

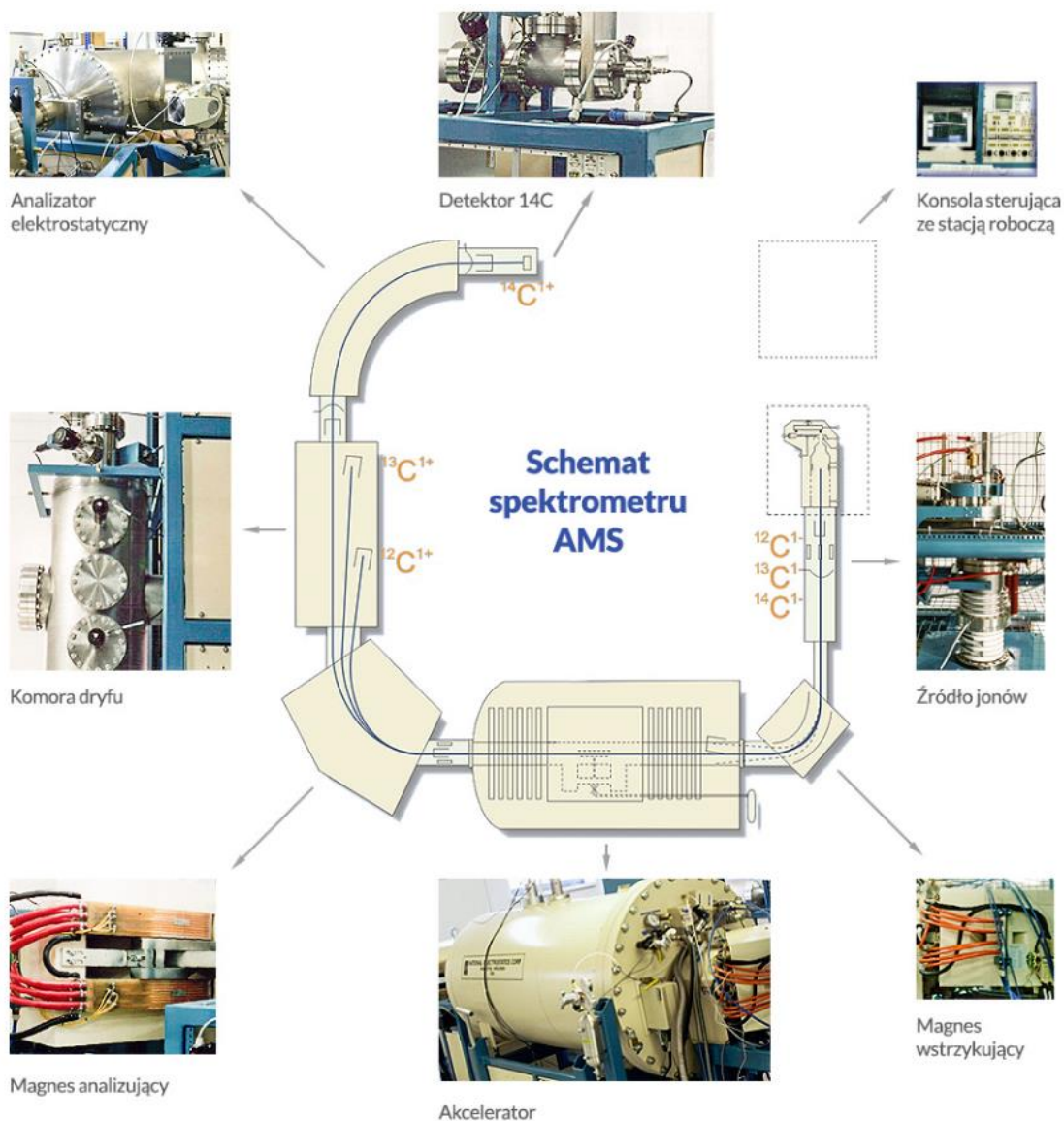
na Wydziale Fizyki i Informatyki Stosowanej AGH przez dr inż. Zbigniewa Gorczycę przy współudziale Autorki pracy. Próbkę przeznaczoną do analizy zostały podzielone na okresy miesięczne i odpowiednio zagregowane. Ponieważ dla każdej frakcji wzięto do dalszych analiz co czwartą próbkę z całego okresu pomiarowego, w zagregowanej próbce znajdowało się od 7 do 9 wycinków filtrów kwarcowych (o jednakowej średnicy) wraz z pobranym materiałem. Średnice wycinków zostały dobrane w taki sposób, by sumaryczna masa węgla w zagregowanej próbce wynosiła co najmniej 1 mg. Tak przygotowane próbki umieszczano we wcześniej wygrzanych kwarcowych probówkach i po dodaniu tlenu miedzi(II) (Major i in. 2012; Zimnoch i in. 2020a) i usunięciu powietrza próbkę zatapiano. Kolejnym etapem było wygrzewanie w temperaturze 950 °C przez 3 h. Po ostygnięciu probówek uzyskany CO₂ był kriogenicznie oczyszczany i następnie poddawany właściwej analizie składu izotopowego (stosunek ¹³C/¹²C) za pomocą IRMS. *Równanie 14* obrazuje zachodzący w probówkach proces oksydacji węgla prowadzący do powstania dwutlenku węgla.



Niepewność analiz $\delta^{13}C$ wynosiła maksymalnie 0,5 ‰.

5.3.5 Akceleratorowa spektrometria mas (AMS)

Przygotowanie próbek do analiz AMS przebiegało analogicznie jak do analiz IRMS (Major i in. 2012; Zimnoch i in. 2020a). Wcześniej przygotowane próbki CO₂ do analizy IRMS, po jej przeprowadzeniu, były przekazywane do Poznańskiego Laboratorium Radiowęglowego (PLRw), gdzie poddawano je grafityzacji, w celu uzyskania katody w analizie AMS (Czernik i Goslar 2001). Metoda stosowaną w PLRw (Goslar i in. 2004, www.radiocarbon.pl) została schematycznie przedstawiona na *rysunku 11*.



Rys. 11 Schemat spektrometru AMS (źródło: www.radiocarbon.pl).

W spektrometrze „Compact Carbon AMS” źródło jonów emituje silny prąd ujemnie naładowanych jonów węgla z uzyskanych wcześniej katod i kieruje je na magnes wstrzykujący, który zakrzywia tor jonowy tak, by tylko jony o wymaganych w analizie masach trafiły do akceleratora typu 1.5 SDH Pelletron (napięcie ok. 460 kV). Tam jony węgla zmieniają ładunek na dodatni i z końcową energią ok. 1 MeV kierowane są dalej do magnesu analizującego, gdzie w zależności od ich masy, po różnych torach trafiają dalej do komory dryfu, gdzie mierzone są prądy $^{12}\text{C}^{1+}$ i $^{13}\text{C}^{1+}$, zaś jony $^{14}\text{C}^{1+}$ przechodzą dalej przez analizator elektrostatyczny (tam usuwane są jony zakłócające) do półprzewodnikowego krzemowego detektora ^{14}C , o energetycznej zdolności rozdzielczej 23 keV, gdzie są zliczane (www.radiocarbon.pl). Niepewność u(pMC) przeanalizowanych metodą AMS próbek zawiera się w przedziale od 0,2 do 0,3 pMC.

Rozdział 6. Metody interpretacji wyników pomiaru składu chemicznego, pierwiastkowego i izotopowego próbek PM₁ i PM₁₀ analizowanych w pracy

6.1 Dodatnia faktoryzacja macierzy (PMF)

Dodatnia faktoryzacja macierzy (ang. *positive matrix factorization*) należy do grupy modeli receptorowych, tj. narzędzi, które w sposób statystyczny są w stanie określić profile i udziały źródeł pyłu zawieszonego w atmosferze, bazując na zbiorze składającym się z szeregu danych wejściowych (parametrów) opisujących analizowane próbki pyłu (Paatero i Tapper 1994; Zhang i in. 2009; U.S. Environmental Protection Agency 2014). Model ten znalazł szerokie zastosowanie w określaniu źródeł i profili emisji w badaniach aerozoli atmosferycznych, gdyż spełnia swoje zadanie dla różnych frakcji pyłu zawieszonego, odmiennych miejsc poboru próbek oraz pozostawia możliwość modelowania charakterystyk źródeł w funkcji czasu (Paterson i in. 1999; Hopke i in. 2001; Zhang i in. 2009; Samek i in. 2017; Samek i in. 2018; Samek i in. 2020a; Samek i in. 2021). Jednym z kluczowych elementów modelu jest oszacowanie niepewności pomiarowej danych wejściowych (Paatero i Tapper 1994).

Podstawowym celem PMF jest rozwiązywanie *równania 15* przedstawionego poniżej i dotyczącego chemicznego bilansu masy między ustalonymi stężeniami składników a profilami źródłowymi:

$$x_{ij} = \sum_{k=1}^p g_{ik}f_{kj} + e_{ij} \quad (15)$$

gdzie:

i – indeks próbki,

j – indeks składnika,

k – indeks źródła,

x_{ij} – stężenie j -tego składnika w i -tej próbce,

g_{ik} – udział k -tego źródła w i -tej próbce,

f_{kj} – stężenie j -tego składnika w k -tym źródle,

p – liczba źródeł

e_{ij} – pozostałość.

Na potrzeby tej pracy modelowanie zostało wykonane w programie EPA PMF 5.0. Program, jest udostępniony przez U.S. Environmental Protection Agency na stronie internetowej (www.epa.gov). EPA PMF 5.0 w procesie optymalizacji uwzględnia niepewności wyznaczenia wartości każdego składnika w badanych próbkach. W związku z tym, zgodnie z procedurą przedstawioną przez Zabalza i in. (2006) brakujące wartości zmiennych zostały zastąpione przez średnią geometryczną zmierzonych próbek, natomiast wartości <LOD zostały zastąpione przez wartość połowy uzyskanego limitu detekcji dla danych składników chemicznych. Ponieważ dane bazowe nie zawierały przypisanych niepewności do poszczególnych wartości, zostały one wyznaczone z poniższych *równań (16-18)* (Zabalza i in. 2006; Chlebowska-Styś 2020; Juda-Rezler i in. 2020):

$$\sigma_{(x_{ij} < LOD_j)} = x_{ij} + \frac{2}{3}(LOD_j) \quad (16)$$

$$\sigma_{\{LOD_j < x_{ij} < 3(LOD_j)\}} = 0,2x_{ij} + \frac{2}{3}(LOD_j) \quad (17)$$

$$\sigma_{\{x_{ij}>3(LOD_j)\}} = 0,1x_{ij} + \frac{2}{3}(LOD_j) \quad (18)$$

gdzie:

x_{ij} – stężenie j -tego składnika w i -tej próbce,

LOD – granica wykrywalności dla j -tego składnika

W zależności od frakcji i pory roku do analiz wzięto od 15-21 składników chemicznych spośród oznaczonych jonów i pierwiastków, ponadto lewoglukozan oraz węgiel elementarny i organiczny. Wyszczególnione zostały one w tabeli 5. Wiązało się to z koniecznością zastosowania kryterium, wg którego do analizy PMF wzięto tylko te zmienne, dla których procent danych powyżej limitu detekcji był wyższy niż 50 % (Cesari i in. 2018). Dodatkowo, ponieważ niektóre składniki zostały zmierzone w postaci jonów za pomocą IC-CD i w postaci pierwiastkowej za pomocą EDXRF, żeby nie dublować w modelu uzyskanych w ten sposób informacji, odrzucono Cl^- , K^+ , Ca^{2+} na rzecz Cl , K i Ca , za główne kryterium obierając ilość danych powyżej LOD , a w przypadku podobnych ilości danych, kierując się korzystniejszymi wzajemnymi korelacjami między składnikami.

Tabela 5. Składniki chemiczne zastosowane w analizie PMF frakcji PM_1 i PM_{10} w poszczególnych porach roku.

frakcja pyłu zawieszonego	pora roku	składniki chemiczne	suma
PM₁	wiosna	OC, EC, lewoglukozan, Na^+ , NH_4^+ , SO_4^{2-} , K, Ca, Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Br, Pb	18
	lato	OC, EC, lewoglukozan, Na^+ , NH_4^+ , SO_4^{2-} , K, Ca, Cr, Mn, Fe, Cu, Zn, Br, Pb	15
	jesień	OC, EC, lewoglukozan, Na^+ , NH_4^+ , NO_3^- , SO_4^{2-} , Cl, K, Ca, Cr, Mn, Fe, Cu, Zn, Br, Rb, Pb	18
	zima	OC, EC, lewoglukozan, Na^+ , NH_4^+ , NO_3^- , SO_4^{2-} , Cl, K, Ca, Ti, Mn, Fe, Zn, As, Br, Pb	17
PM₁₀	wiosna	OC, EC, lewoglukozan, Na^+ , NH_4^+ , NO_3^- , SO_4^{2-} , K, Ca, Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Cu, Zn, As, Br, Rb, Sr, Pb	21
	lato	OC, EC, lewoglukozan, Na^+ , NH_4^+ , NO_3^- , SO_4^{2-} , K, Ca, Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Cu, Zn, As, Br, Rb, Sr, Pb	21
	jesień	OC, EC, lewoglukozan, Na^+ , NH_4^+ , NO_3^- , SO_4^{2-} , Cl, K, Ca, Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Cu, Zn, As, Br, Rb, Sr, Pb	22
	zima	OC, EC, lewoglukozan, Na^+ , NH_4^+ , NO_3^- , SO_4^{2-} , Cl, K, Ca, Ti, Mn, Fe, Co, Cu, Zn, As, Br, Rb, Sr, Pb	20

6.2 Metoda rekonstrukcji masy pyłu zawieszonego

Metoda ta, znana również z ang. jako *mass closure* (Chow i in. 2015), polega na porównaniu wyznaczonego grawimetrycznie stężenia masowego danej frakcji pyłu z sumą stężeń zmierzonych analitycznie poszczególnych komponentów tego pyłu. Pozwala na określenie zmienności sezonowej i przestrzennej składu chemicznego pyłów, a co za tym idzie dokonania wstępnej analizy jakościowej źródeł jego emisji (Rogula-Kozłowska i in. 2014; Furman i in. 2021). Istnieje wiele założeń i równań dotyczących rekonstrukcji masy. W swoim artykule Chow i in. (2015) wymienia 11 takich równań. W modelu tym w pierwszej kolejności zakładamy, że rekonstruowana masa pyłu składa się z ok. siedmiu (w zależności od przyjętych założeń może być ich mniej lub więcej) reprezentatywnych składowych chemicznych (Harrison i in. 2003; Hueglin i in. 2005; Ho i in. 2006; Sillanpää i in. 2006; Yin i Roy M Harrison 2008; Chow i in. 2015; Genga i in. 2017; Masiol i in. 2020). Należą do nich zazwyczaj: jony nieorganiczne, węgiel elementarny, węgiel organiczny (lub materia organiczna), materiał glebowy (określany również jak materia skorupy ziemskiej), sól (w zależności od przypadku – może być to sól drogowa lub morską), pierwiastki śladowe oraz ostatnia grupa określana ogólnie jako: niezidentyfikowana materia/pozostałość/inne, itp.

Kolejnym krokiem jest zastosowanie odpowiednich równań i mnożników pozwalających na zrekonstruowanie najważniejszych składowych pyłu zawieszonego wg wyróżnionych kategorii. Model rekonstrukcji masy pyłu zawieszonego jest metodą pólnościową. Operuje więc on na pewnych założeniach: do równań brane są tylko ustalone w metodzie pierwiastki/jony itd., kolejnym założeniem może, lecz nie musi, być uwzględnienie w modelu pierwiastków niemierzonych bezpośrednio jak wodór, czy tlen – a zatem także wody, której w samym PM_{2.5} znajduje się do 10% (Masiol i in. 2020).

Wcześniej próbowano stosować bardziej skomplikowane metody tj. uwzględniające jak największą możliwą liczbę przeanalizowanych komponentów, aby uzyskać obraz pyłu, jak najbardziej odpowiadający jego rzeczywistemu składowi (Young i in. 1994; Chan i in. 1997). Jednak to podejście nie dawało wyników bliższych pełnej masie grawimetrycznej, co przypisuje się właśnie obecności niezanalizowanej, silnie związanej wody. Ponadto, takie podejście okazało się niepraktyczne – trudne do stosowania na co dzień w warunkach laboratoryjnych (Harrison i in. 2003; Genga i in. 2017).

Metody obliczeniowe odnoszące się do poszczególnych komponentów pyłu zawieszonego użyte w tej pracy zostały zaczerpnięte z wcześniej opracowanych modeli i mnożników i przedstawione w tabeli 6.

Tabela 6. Kategorie przyjęte w zastosowanej metodzie rekonstrukcji masy pyłu zawieszonego.

Kategorie	Skrót	Równanie	Referencje
Wtórne jony nieorganiczne	SIA	$SIA = [NH_4^+] + [SO_4^{2-}] + [NO_3^-]$	(Andrews i in. 2000; Maenhaut i in. 2002; Rogula-Kozłowska i in. 2012)
Materia organiczna	OM	$OM = 1,8 \times [OC]$	(Hand 2011; Simon i in. 2011)
Węgiel elementarny	EC	$EC = [EC]$	(Andrews i in. 2000; Maenhaut i in. 2002; Sillanpää i in. 2006; Rogula-Kozłowska i in. 2012; Furman i in. 2021)
Materia glebowa	CM	$CM^* = 1,63 \times [Ca] + 1,94 \times [Ti] + 2,42 \times [Fe] + [K]$	(Malm i in. 1994; Rogula-Kozłowska i in. 2012)
Sól	NaCl	$NaCl = 2,54 \times [Na^+]$	(Chow i in. 2015)
Pierwiastki śladowe	PS	$PS = [V] + [Cr] + [Mn] + [Co] + [Ni] + [Cu] + [Zn] + [As] + [Br] + [Rb] + [Sr] + [Pb]$	(Sillanpää i in. 2006; Rogula-Kozłowska i in. 2012)
Niezidentyfikowana materia	N	$N = [PM_x] - [\Sigma_{\text{zidentyfikowanych komponentów } PM_x}]$	(Sillanpää i in. 2006; Hand 2011)

* Oryginalne równanie Malm i in. (1994) ma postać: $CM = 2,2 \times [Al] + 2,49 \times [Si] + 1,94 \times [Ti] + 2,42 \times [Fe]$, jednakże pierwiastki Al i Si nie zostały zmierzone w ramach wykonanych w tej pracy badań EDXRF, dodano za to zmierzony K, jako jeden z głównych składników skorupy ziemskiej.

6.3 Współczynnik wzbogacenia

Współczynnik wzbogacenia (ang. *EF – Enrichment Factor*) jest wskaźnikiem używanym do identyfikacji źródeł pochodzenia pierwiastków w pyłe zawieszonym. Z jego pomocą można dokonać identyfikacji pochodzenia pierwiastków, dzieląc je na te pochodzenia glebowego i/lub ze skorupy ziemskiej, mieszanego i antropogenicznego. Współczynnik wzbogacenia (EF) danego pierwiastka (x) wyliczany jest wg następującego równania (Belis i in. 2013):

$$EF_x = \frac{\left(\frac{C_x}{C_{ref}}\right)_{PM}}{\left(\frac{C_x}{C_{ref}}\right)_{crust}} \quad (19)$$

gdzie:

$(C_x/C_{ref})_{PM}$ – stosunek stężenia pierwiastka x do stężenia pierwiastka referencyjnego w pyłe zawieszonym,

$(C_x/C_{ref})_{crust}$ - stosunek stężenia pierwiastka x do stężenia pierwiastka referencyjnego w skorupie ziemskiej

Pierwiastek referencyjny, jako element odniesienia, powinien być stabilny w glebie. Typowymi pierwiastkami stosowanymi w wielu pracach badawczych są Si, Al, Fe, Mn, Rb, Ti (Rogula-Kozłowska i in. 2012; Barbieri 2016; Samek i in. 2021). Możliwość oszacowania współczynnika wzbogacenia w zależności od przyjętego pierwiastka referencyjnego wskazuje na półilościowy charakter metody.

Przyjmuje się, że $EF < 10$ wskazuje na pochodzenie glebowe/ze skorupy ziemskiej danego pierwiastka w pyłe zawieszonym. Z kolei, na mieszane pochodzenie (zarówno glebowe i ze skorupy ziemskiej jak i antropogeniczne) wskazuje współczynnik wzbogacenia mieszczący się w przedziale: $10 < EF < 100$, natomiast $EF > 100$ na antropogeniczne źródła emisji pierwiastka.

6.4 Bilans masowo-izotopowy

Zastosowanie bilansu masowo-izotopowego pozwala na identyfikację i określenie udziałów węgla we frakcji węglowej obecnej w próbkach pyłu zawieszonego w atmosferze. W bilansie wykorzystywane są zawartości izotopów ^{13}C oraz ^{14}C w badanych próbkach, uzyskane z analiz IRMS oraz AMS, a także sygnatury izotopowe różnych źródeł węgla pełniące rolę parametrów, które dobiera się na podstawie zgromadzonej wiedzy o źródłach emisji na danym terenie.

W ramach niniejszej pracy, do identyfikacji źródeł węgla w analizowanych próbkach frakcji PM_{10} i $\text{PM}_{2.5}$ pyłu zawieszonego, zastosowany został bilans masowo-izotopowy. Wyróżniono w nim trzy typy źródeł emisji węgla dające wkład do frakcji węglowej analizowanych próbek: (i) emisje biogeniczne, (ii) emisje związane ze spalaniem węgla kamiennego, oraz (iii) emisje związane z transportem drogowym. Równania bilansu masowo-izotopowego przedstawione zostały poniżej (20-22).

Bilans masowy:

$$m_{TC} = m_{bio} + m_{coal} + m_{traff} \quad (20)$$

Bilans dla izotopu ^{13}C :

$$^{13}R_{TC} \times m_{TC} = ^{13}R_{bio} \times m_{bio} + ^{13}R_{coal} \times m_{coal} + ^{13}R_{traff} \times m_{traff} \quad (21)$$

Bilans dla izotopu ^{14}C :

$$^{14}R_{TC} \times m_{TC} = ^{14}R_{bio} \times m_{bio} + ^{14}R_{coal} \times m_{coal} + ^{14}R_{traff} \times m_{traff} \quad (22)$$

gdzie:

m_{TC} – całkowita masa frakcji węglowej PM_{10} badanych próbek [mg],

m_{bio} – masa frakcji węglowej PM_{10} pochodząca ze źródeł biogenych [mg],

m_{coal} – masa frakcji węglowej PM_{10} pochodząca ze spalania węgla [mg],

m_{traff} – masa frakcji węglowej PM_{10} pochodząca z transportu drogowego [mg],

$^{13}R_{TC}$, $^{13}R_{bio}$, $^{13}R_{coal}$, $^{13}R_{traff}$ – stosunki izotopowe $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ frakcji węglowych analizowanych próbek pyłu zawieszonego wymienionych powyżej,

$^{14}R_{TC}$, $^{14}R_{bio}$, $^{14}R_{coal}$, $^{14}R_{traff}$ – stosunki izotopowe $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ frakcji węglowej analizowanych próbek pyłu zawieszonego wymienionych powyżej. Ponieważ węgiel jest pozbawiony radiowęgla, $^{14}R_{coal} = 0$.

Ponieważ mierzone w pracy stosunki izotopowe ($^{14}R_{TC}$ oraz $^{13}R_{TC}$) wyrażone są odpowiednio poprzez wielkości pMC oraz $\delta^{13}\text{C}$, występujące w równaniach (20-22) stosunki izotopowe należy wyrazić poprzez te wielkości. Można łatwo pokazać, że układ równań (20-22) przyjmie wtedy następującą postać:

$$m_{TC} = m_{bio} + m_{coal} + m_{traff} \quad (23)$$

$$\delta^{13}C_{TC} \times m_{TC} = \delta^{13}C_{bio} \times m_{bio} + \delta^{13}C_{coal} \times m_{coal} + \delta^{13}C_{traff} \times m_{traff} \quad (24)$$

$$pMC_{TC} \times m_{TC} = pMC_{bio} \times m_{bio} + pMC_{traff} \times m_{traff} \quad (25)$$

Ponieważ celem zastosowanego bilansu masowo-izotopowego jest wyznaczenie udziałów we frakcji węglowej analizowanych próbek PM₁₀ i PM₁ węgla pochodzącego z emisji biogenicznych, spalania węgla kamiennego oraz transportu drogowego, wygodnie jest podzielić równania (23-25) stronami przez m_{TC} :

$$1 = F_{bio} + F_{coal} + F_{traff} \quad (26)$$

$$\delta^{13}C_{TC} = \delta^{13}C_{bio} \times F_{bio} + \delta^{13}C_{coal} \times F_{coal} + \delta^{13}C_{traff} \times F_{traff} \quad (27)$$

$$pMC_{TC} = pMC_{bio} \times F_{bio} + pMC_{traff} \times F_{traff} \quad (28)$$

gdzie F_{bio} , F_{coal} oraz F_{traff} reprezentują udziały masowe węgla pochodzącego odpowiednio z emisji biogenicznych, ze spalania węgla kamiennego oraz emisji związanych z transportem drogowym, dające wkład do frakcji węglowej analizowanych próbek PM₁₀ oraz PM₁. Układ równań (26-28) pozwala wyznaczyć te udziały masowe przy założeniu, że wszystkie pozostałe parametry występujące w tych równaniach są znane. Wielkości $\delta^{13}C_{TC}$ oraz pMC_{TC} pochodzą z pomiaru, natomiast wielkości pozostałych parametrów ($\delta^{13}C_{bio}$, $\delta^{13}C_{coal}$, $\delta^{13}C_{traff}$, pMC_{bio} oraz pMC_{traff}) muszą być przyjęte na podstawie danych literaturowych lub/i wcześniejszych dedykowanych badań, z uwzględnieniem ich zmienności sezonowej.

Emisje drogowe frakcji węglowej są związane przede wszystkim ze spalaniem paliw płynnych, ale także ze zużywaniem opon samochodowych oraz asfaltu. Gdyby wziąć pod uwagę samą ropę naftową, która jest paliwem kopalnym, to udział węgla współczesnego (pMC_{traff}) w cząstkach emitowanych z jej spalania wynosiłby 0 pMC (jak to ma miejsce w przypadku węgla kamiennego - pMC_{coal}). Jednakże, biorąc pod uwagę dodatkowe czynniki wchodzące w skład emisji drogowych, w tym używanie biopaliw, a także wykorzystywanie w przemyśle motoryzacyjnym kauczuku naturalnego do wyrobu opon samochodowych (ok. 15-20 %), przyjmuje się, że udział węgla współczesnego w emisjach drogowych wynosi ok. 10 pMC (Zimnoch i in. 2020a; Zimnoch i in. 2020b).

Wartości $\delta^{13}C_{traff}$ dla emisji drogowych są dyskutowane w pracach Zimnoch (2009) oraz Aguilera i Whigham (2018). W pierwszej z wymienionych prac scharakteryzowano emisje z samochodów napędzanych gazem LPG (ang. *liquefied petroleum gas*), olejem napędowym i benzyną. Dla próbek z 2000 roku wartość $\delta^{13}C_{traff}$ emitowanego CO₂ wahała się między -31,9 ‰ a -29,2 ‰ w zależności od badanego paliwa. Aguilera i Whigham (2018) dokonali przeglądu dostępnych prac, które charakteryzowały wartości $\delta^{13}C$ frakcji PM_{2.5} emisji pyłowych związanych z transportem. Zakres $\delta^{13}C_{traff}$ dla emisji samochodowych wynosił od -28,3 ‰ do -24,5 ‰. Do obliczeń w ramach niniejszej rozprawy przyjęto średnią dla emisji drogowych, wyliczoną dla danych raportowanych w pracy Aguilera i Whigham (2018) i wynoszącą -27,6 ‰.

Wartości $\delta^{13}C_{coal}$ związane z emisją powstałą na skutek spalania węgla znacznie różnią się od siebie w skali globalnej. Jak raportują Aguilera i Whigham (2018) mogą się one wahać od -30,1 ‰ do -23,3 ‰ – w zależności od pochodzenia spalanego węgla. Węgiel kamienny wydobywany w Polsce został bardzo dobrze scharakteryzowany m.in. w pracy Lewan i Kotarba (2014) i jego wartości $\delta^{13}C$ zawierają się w stosunkowo wąskim zakresie, od -24,5 ‰ do -23,3 ‰.

Zgodnie z wcześniejszymi badaniami (Zimnoch i in. 2020a) przyjęto, że źródła biogeniczne w Krakowie przyjmują wartości $\delta^{13}\text{C}_{\text{bio}}$ w granicach od -28 ‰ do -24 ‰. Z kolei pMC_{bio} przyjmuje wartości w granicach 105-115 pMC. Wpływ na wartość tych parametrów może mieć pora roku. Dzieje się tak z powodu szerokiej klasyfikacji materiału biogenicznego wchodzącego do kategorii „źródła biogeniczne”. Są to m.in. pyłki/zarodniki roślin – emitowane głównie w sezonie wegetacyjnym. Znajduje to potwierdzenie w badaniach przeprowadzonych na terenie Wrocławia w 2007 roku (Górka i in. 2012; Górka i in. 2014), gdzie wzrost stężenia PM_{10} w okresie wczesnej wiosny, autorzy wiążą ze zwiększonym udziałem cząstek organicznych, pojawiających się w powietrzu wraz z początkiem okresu wegetacyjnego (innym wytłumaczeniem według tych autorów może być transport dalekiego zasięgu). Materiałem biogenicznym jest również drewno i biomasa, których cząstki dostają się do atmosfery w wyniku procesów spalania, co w przeważającej większości ma miejsce w chłodniejszych porach roku. Wyniki analiz źródeł aerozoli organicznych zawartych we frakcji PM_{10} , przeprowadzonych w Krakowie za pomocą analizatora Q-ACSM (ang. *quadrupole aerosol chemical speciation monitor*) wykazały, że obecność źródeł związanych ze spalaniem biomasy może sięgać w lecie nawet do 11% (Tobler i in. 2021).

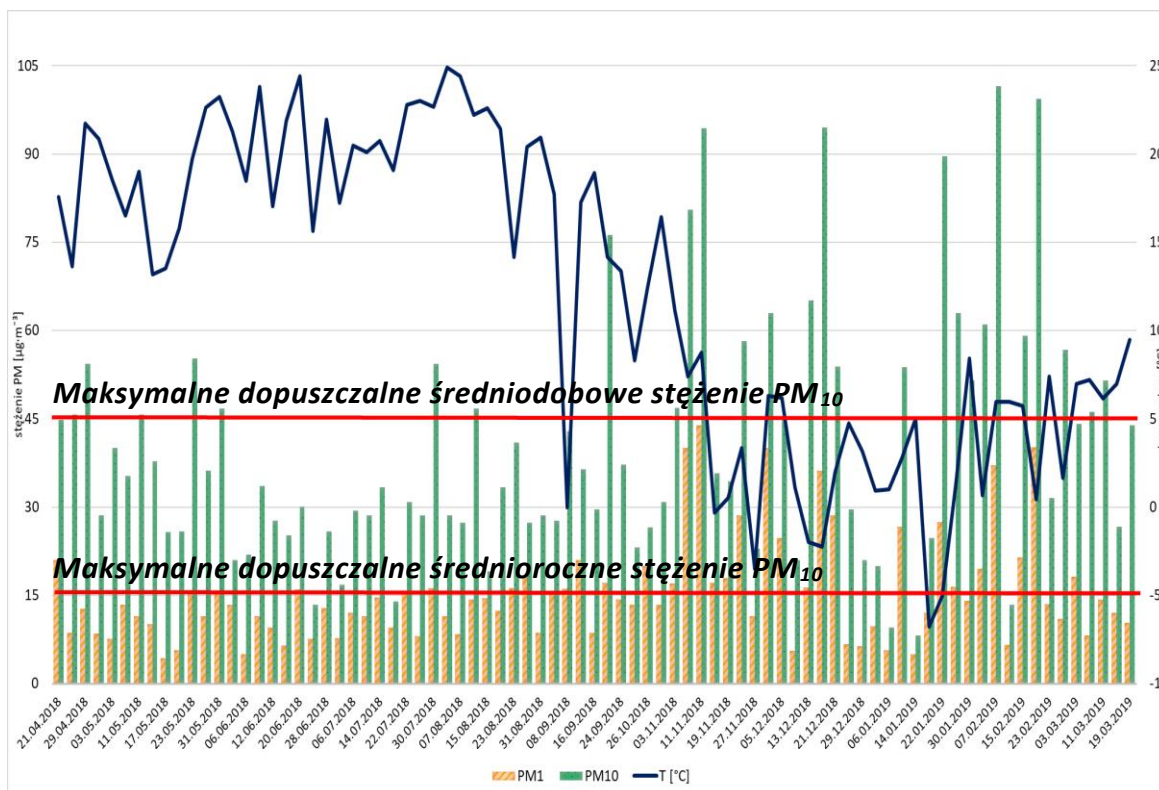
W pracy Morera-Gómez i in. (2021) analizowano frakcję węglową próbek pyłu zawieszonego TSPM (ang. *TSPM - total suspended particulate matter*) pobieranych w okresie jednego roku (2013) na czterech stacjach miejskich zlokalizowanych w Montrealu (Kanada). Wartości $\delta^{13}\text{C}_{\text{EC+OC}}$ zmierzone dla stacji tła miejskiego i industrialnego spadają w okresie zimowym poniżej -25 ‰ a nawet -26 ‰ (w zależności od stacji badawczej i miesiąca) (Morera-Gómez i in. 2021). Autorzy zwracają uwagę na fakt, że spalanie drewna (oprócz spalania paliw kopalnych) jest ważnym źródłem opału w dzielnicach mieszkalnych i jedną z przyczyn smogu w miesiącach zimowych i w tym doszukują się źródeł uzyskanych wartości $\delta^{13}\text{C}_{\text{EC+OC}}$.

Warto zaznaczyć, że drewno używane w celach opałowych pozyskiwane jest zazwyczaj z roślin kilkunasto-kilkudziesięcioletnich i przez to może cechować się nieco wyższymi poziomami radiowęgla w porównaniu do pyłków uwalnianych w danym okresie wegetacyjnym przez rośliny (por. rozdział 3.1.3.).

Rozdział 7. Opracowanie i dyskusja wyników badań

7.1 Stężenie pyłu zawieszonego w badanym okresie a warunki meteorologiczne

Na rysunku 12 pokazano zmiany stężenia frakcji PM_1 i PM_{10} pyłu zawieszonego w Krakowie w badanym okresie (21.04.2018 – 19.03.2019) w funkcji temperatury powietrza. Czerwonymi poziomymi liniami zaznaczono dopuszczalną średniodobową i średnioroczną wartość PM_{10} , które według opublikowanych w 2021 roku zaleceń Światowej Organizacji Zdrowia (World Health Organization 2021), wynoszą odpowiednio $45 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ oraz $15 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. Jak dotąd Światowa Organizacja Zdrowia nie opublikowała zaleceń dotyczących frakcji PM_1 pyłu zawieszonego.

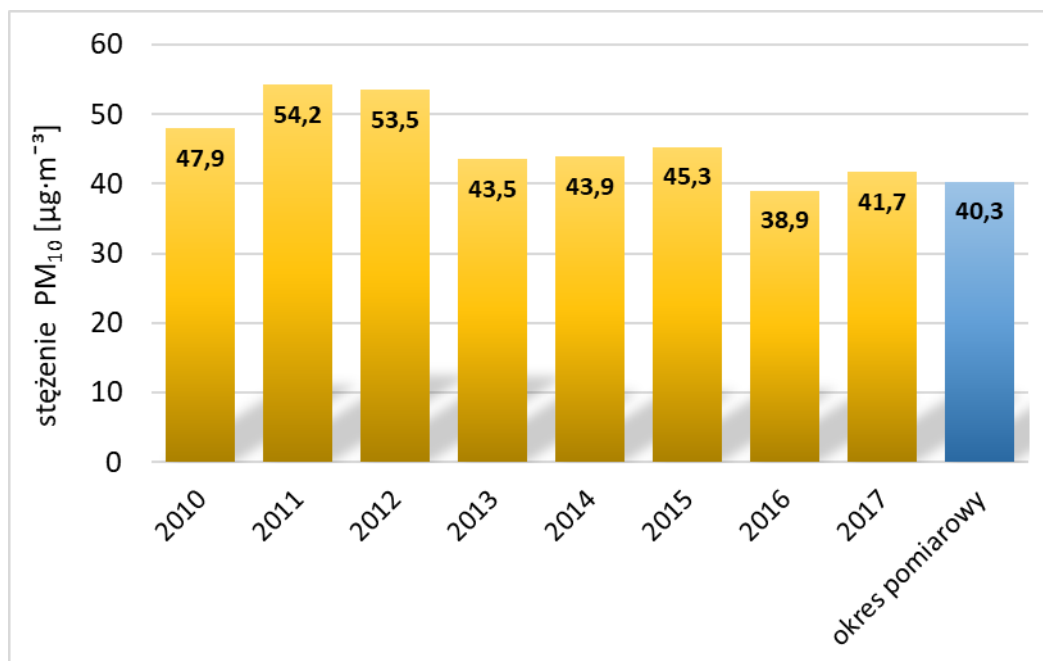


Rys. 12 Zmienność stężenia pyłu zawieszonego frakcji PM_1 i PM_{10} w Krakowie w badanym okresie (21.04.2018 – 19.03.2019) w odniesieniu do temperatury powietrza.

Stężenie pyłu PM_{10} w badanym okresie zmieniało się od $8,2 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ (odnotowane 14.01.2019r.) do $101,5 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ (odnotowane 07.02.2019r.). Dopuszczalne średniodobowe stężenie zostało przekroczone dla 27 z 81 badanych dni, głównie w okresie jesienno-zimowym, ale zdarzały się także przekroczenia w lecie (tj. 30.07.2018 – $54,34 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 11.08.2018 – $46,71 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$). Natomiast wartość średnia stężenia PM_{10} uzyskana dla całego okresu badawczego wyniosła $40,25 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, czyli była 2,6 razy wyższa niż rekomendowane przez WHO dopuszczalne średnioroczne stężenie PM_{10} . W badanym okresie było tylko 5 dni, w których stężenie PM_{10} nie przekroczyło $15 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. Dla porównania frakcja PM_1 (choć nie objęta ww. normą), także przekraczała regularnie wartość $15 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ – w badanym okresie zdarzyło się to aż 32 razy. Stężenia frakcji PM_1 wahały się od $4,28 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ (odnotowane 17.05.2018r) do $43,85 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ (odnotowane 11.11.2018r), a średnie stężenie wyniosło $15,25 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. Uzyskane szczegółowe wyniki stężeń frakcji PM_1 i PM_{10} oraz przeprowadzonych analiz chemicznych zostały przedstawione w załączniku IV.

Uzyskane w ramach niniejszej pracy średnioroczne stężenia frakcji PM_{10} zestawiono ze średniorocznymi stężeniami ze stacji tła miejskiego przy ul. Bujaka w Krakowie pozyskanymi przez Główny Inspektorat Ochrony Środowiska (GIOŚ) w latach 2010-2017

(<https://powietrze.gios.gov.pl/pjp/archives>) (Rys. 13). Pomiary PM_1 nie były prowadzone, stąd brak porównania dla tej frakcji.



Rys. 13 Porównanie średniego rocznego stężenia PM_{10} otrzymanego w okresie pomiarowym w ramach niniejszej pracy ze średniorocznymi stężeniami otrzymanymi w latach 2010-2017 przez GIOŚ na stacji monitoringu powietrza przy ul. Bujaka w Krakowie.

Jak widać na rysunku 13 średnioroczne stężenie PM_{10} w latach 2010-2017 na stacji monitoringu powietrza przy ul. Bujaka wahało się od $54,2 \mu g \cdot m^{-3}$ (w 2011 roku) do $38,9 \mu g \cdot m^{-3}$ (w 2016 roku). W tej skali czasu zauważalna jest tendencja spadkowa odnotowanych średniorocznych stężeń pyłu zawieszonego PM_{10} . Średnia dla okresu pomiarowego badanego w ramach niniejszej rozprawy, jest wyższa jedynie od tej odnotowanej w 2016 roku.

Zbadano również wpływ warunków meteorologicznych na stężenia obu badanych frakcji. W tabeli 7 przedstawiono wartości współczynników korelacji Pearson'a pomiędzy frakcją PM_1 oraz PM_{10} pyłu zawieszonego a warunkami metrologicznymi (temperatura powietrza, prędkość wiatru, opad atmosferyczny oraz wilgotność względna) w okresie poboru próbek (21.04.2018 - 19.03.2019).

Tabela 7. Współczynniki korelacji Pearson'a pomiędzy frakcją PM_1 oraz PM_{10} pyłu zawieszonego a warunkami metrologicznymi w okresie poboru próbek (21.04.2018 - 19.03.2019) - kolorem zielonym oznaczono istotne współczynniki korelacji dla $p < 0,05$.

	PM_1	PM_{10}
Temperatura	-0,33	-0,34
Prędkość wiatru	-0,29	-0,18
Opad	0,01	-0,05
Wilgotność względna	0,14	0,01

Statystycznie istotną korelację (dla $p < 0,05$) dla ww. okresu zaobserwowano wyłącznie między poszczególnymi frakcjami pyłu zawieszonego a temperaturą powietrza oraz między frakcją PM_{10} a prędkością wiatru. Współczynniki korelacji między odpowiednimi frakcjami a temperaturą wynosiły odpowiednio: -0,33 dla PM_1 i -0,34 dla PM_{10} , natomiast między PM_1 a prędkością wiatru -0,29. Według przyjętej siły korelacji dla wartości współczynnika korelacji (r) Pearson'a były to korelacje umiarkowane (Akoglu 2018). Ujemne współczynniki korelacji pomiędzy stężeniem pyłu a temperaturą powietrza świadczą o tym, że przy niższych temperaturach obserwowano większe stężenie pyłu zawieszonego i odwrotnie – przy wysokich temperaturach powietrza obserwowano niższe stężenia PM_1 i PM_{10} . Są to korelacje, których należało się spodziewać, gdyż w okresie grzewczym wraz ze spadkiem temperatury następuje wzmożone spalanie paliw stałych, które generuje większe stężenia aerozoli atmosferycznych w powietrzu.

Podobną zależność wykazano między stężeniem obu frakcji pyłu zawieszonego a prędkością wiatru, przy czym współczynnik korelacji otrzymany dla zależności stężenie pyłu PM_{10} /prędkość wiatru wynosił -0,18. Analiza w tym przypadku nie wykazała zależności istotnej statystycznie (dla $p < 0,05$). Dominacja wiatrów słabych i bardzo słabych w badanym okresie w Krakowie, ma mniejszy wpływ na przemieszczanie się pyłów większej frakcji (PM_{10}), niż frakcji drobniejszej (PM_1). Ujemna wartość tych współczynników korelacji wskazuje, że im większa prędkość wiatru, tym niższe stężenie pyłu zawieszonego. Dzieje się tak, ponieważ wiatr ułatwia szybsze rozpraszanie się zanieczyszczeń i zapobiega ich kumulowaniu się nad miastem.

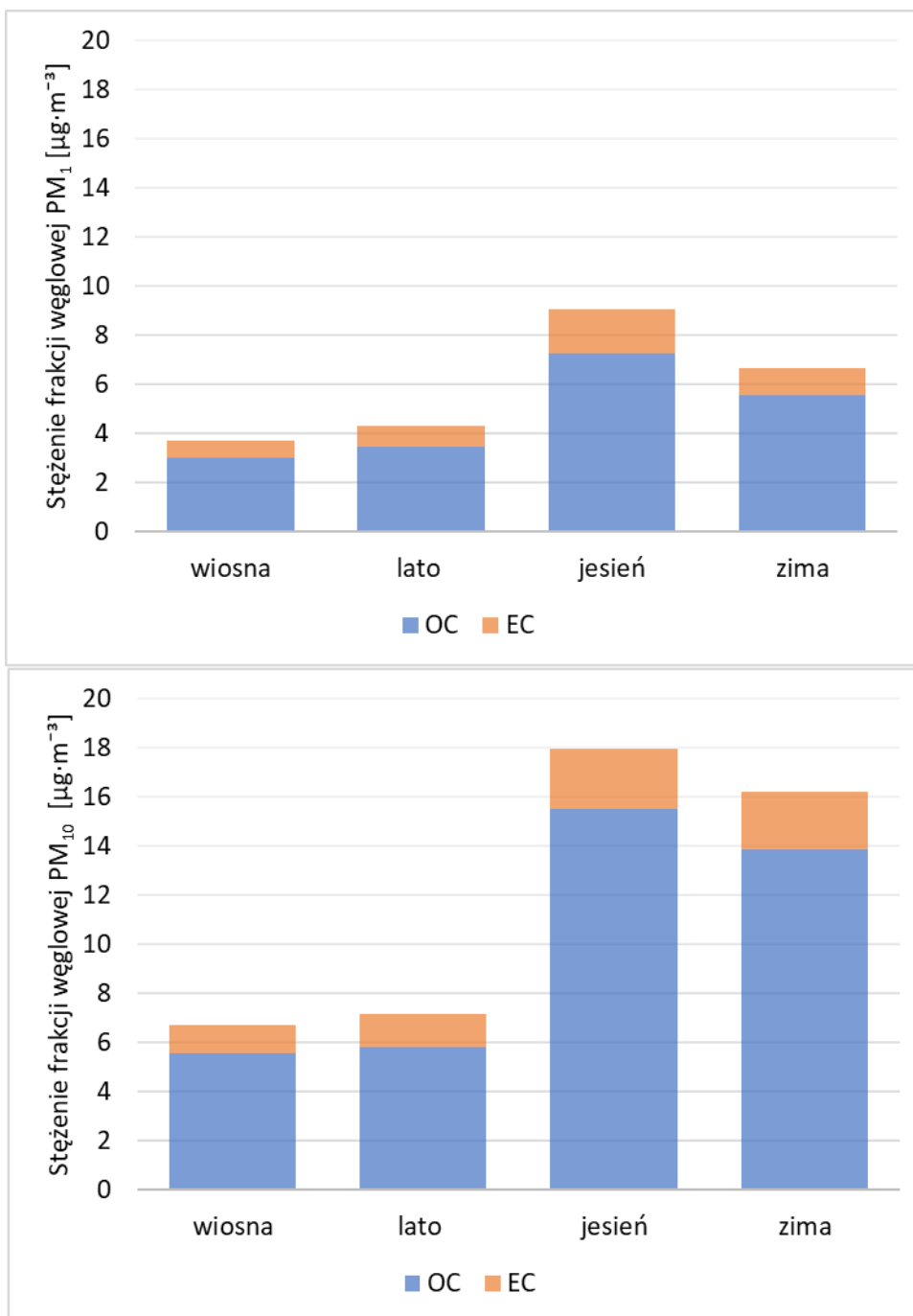
Warto zaznaczyć, że występowanie epizodów wysokich stężeń pyłu zawieszonego związane jest zwykle ze zwiększoną emisją zanieczyszczeń. Jednakże wpływają na nie również warunki pogodowe, w szczególności zjawisko inwersji temperaturowej w dolnej części atmosfery. Warunki meteorologiczne wpływają również na formowanie się wtórnych aerozoli atmosferycznych na danym obszarze.

Najwyższe zaobserwowane stężenia frakcji PM_{10} (powyżej $75 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) odnotowano w ciągu okresu pomiarowego (21.04.2018-19.03.2019) siedmiokrotnie, w dniach: 20.09.2018, 07.11.2018, 11.11.2018, 17.12.2018, 22.01.2019, 07.02.2019 oraz 19.02.2019. Cechą wspólną warunków meteorologicznych występujących w tych dniach był brak opadów, wiatry głównie z kierunków zachodnich (wyj. 11.11.2018 północny, 22.01.2019 wschodni) o niskiej prędkości (od $0,6 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ w dniu 07.11.2018 do $2,6 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ w dniach 22.01.2019 oraz 19.02.2019). Wilgotność względna odnotowana w tych dniach była stosunkowo wysoka, zawierała się w zakresie (54-79 %). W czterech przypadkach odnoszących się do okresu listopad 2018 – styczeń 2019 przekroczyła ona średnią roczną wynoszącą 61 %. Temperatura powietrza dla wyżej wymienionych okresów zmieniała się od -5°C (22.01.2019) do 14°C (20.09.2018).

7.2 Zmienność sezonowa frakcji węglowej pyłu zawieszonego

Na *rysunku 14* przedstawiono średnie stężenia węgla organicznego i elementarnego we frakcjach PM_1 i PM_{10} pyłu zawieszonego w Krakowie w poszczególnych porach roku. Pory roku przedstawione w tej pracy są tożsame z przyjętym porządkiem kalendarzowym. Wyjątek stanowią próbki pyłu zawieszonego poddane analizie IRMS i AMS, dla których zastosowano nieco inny podział przedstawiony w *tabeli 11*.

Wiosną i latem średnie stężenie frakcji węglowej (tj. sumy węgla organicznego i elementarnego) wynosiło, dla frakcji PM_1 , odpowiednio $3,71 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ i $4,30 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, a dla frakcji PM_{10} odpowiednio $6,74 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ i $7,17 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. W okresie grzewczym, obejmującym jesień i zimę, średnie stężenia frakcji węglowej wzrastają niemal dwukrotnie (1,96 razy w przypadku frakcji PM_1 i ponad dwukrotnie (ok. 2,46 razy) w przypadku PM_{10} . Wyniosły one $6,65 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ zimą i $9,05 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ jesienią (frakcja PM_1), oraz $16,20 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ zimą i $17,96 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ jesienią (frakcja PM_{10}).



Rys. 14 Średnie stężenie frakcji węglowej we frakcjach PM_1 i PM_{10} pyłu zawieszonego w Krakowie w poszczególnych porach roku.

Jak wspomniano w rozdziale **3.1.1**, węgiel elementarny należy do grupy zanieczyszczeń pierwotnych i emitowany jest głównie w wyniku niecałkowitego spalania biomasy i paliw kopalnych. Często wskazywany jest jako marker emisji drogowych, związanych ze spalaniem paliw ciekłych. Z kolei, w węglu organicznym wyróżnia się węgiel pierwotny (emitowany bezpośrednio do atmosfery na skutek działań antropogenicznych, ale także naturalnych procesów zachodzących w przyrodzie) oraz wtórny, czyli ten który powstaje w wyniku zachodzenia procesów fizyko-chemicznych w atmosferze, przy sprzyjających warunkach termicznych i fotochemicznych. Zjawisko inwersji występujące w Krakowie w chłodniejszych porach roku sprzyja powstawaniu wtórnego węgla organicznego. W tabeli 8 przedstawiono parametry statystyczne obliczone dla węgla organicznego i elementarnego dla obu badanych frakcji pyłu zawieszonego (PM_1 i PM_{10}), dla różnych pór roku.

Tabela 8. Podstawowe parametry statystyczne obliczone dla węgla organicznego i elementarnego w PM_1 i PM_{10} dla różnych pór roku.

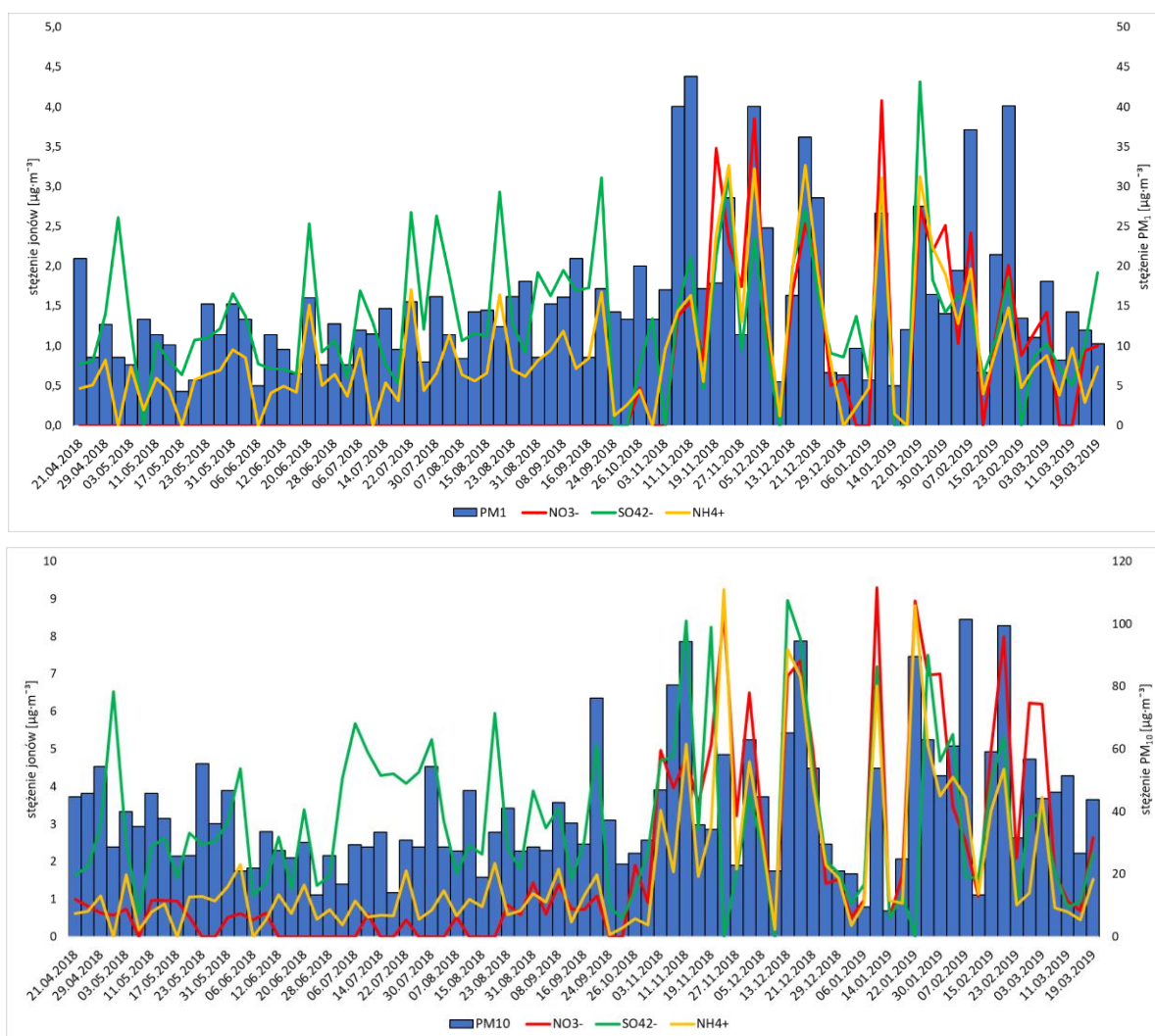
parametr	OC [$\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$]	EC [$\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$]	OC/EC
PM₁ wiosna, n=19			
min	1,62	0,35	1,61
max	4,57	1,35	7,13
średnia	3,01	0,70	4,67
mediana	2,83	0,69	4,63
odchylenie std.	0,72	0,24	1,4
PM₁ lato, n=23			
min	2,16	0,28	2,52
max	5,24	1,91	9,03
średnia	3,46	0,84	4,43
mediana	3,04	0,84	3,94
odchylenie std.	0,99	0,40	1,7
PM₁ jesień, n=17			
min	2,01	0,28	2,17
max	18,08	4,36	6,65
średnia	7,28	1,76	4,26
mediana	6,30	1,40	4,29
odchylenie std.	4,1	1,2	1,4
PM₁ zima, n=22			
min	1,77	0,31	3,05
max	13,59	4,18	9,91
średnia	5,54	1,11	5,82
mediana	4,14	0,86	5,88
odchylenie std.	3,8	0,94	1,8
PM₁₀ wiosna, n=19			
min	3,11	0,43	2,53
max	7,30	1,74	9,55
średnia	5,58	1,16	5,25
mediana	5,46	1,19	4,93
odchylenie std.	1,2	0,38	1,6
PM₁₀ lato, n=23			
min	2,51	0,45	2,20

max	9,27	3,06	9,52
średnia	5,80	1,37	4,97
mediana	5,63	1,33	4,57
odchylenie std.	1,8	0,71	1,9
PM₁₀ jesień, n=17			
min	2,04	0,28	3,46
max	48,92	5,98	10,57
średnia	15,52	2,44	6,26
mediana	11,95	1,98	5,98
odchylenie std.	12	1,7	2,2
PM₁₀ zima, n=22			
min	2,85	0,64	2,67
max	42,99	9,96	13,14
średnia	13,87	2,33	6,17
mediana	8,40	1,78	5,58
odchylenie std.	11	2,3	2,3

Można zauważyć, że chociaż stosunek OC/EC jest zróżnicowany, w przypadku obu badanych frakcji, niezależnie od pory roku, najmniejsze i największe wartości tego stosunku występują odpowiednio dla minimalnych i maksymalnych wartości stężeń OC i EC. Największe stężenia OC i EC występują w okresie jesienno-zimowym a najmniejsze w okresie letnim. Średni stosunek dla OC/EC dla frakcji PM₁ zawiera się w zakresie od 4,43 latem do 5,82 zimą, a dla frakcji PM₁₀ od 4,97 latem do 6,17 zimą. Dla lokalizacji miejskiej jaką jest Kraków, spodziewamy się zróżnicowanych źródeł emisji wpływających na stosunki OC/EC w różnych porach roku. Obejmują one zarówno spalanie biomasy, ale też paliw kopalnych (w tym węgla, benzyny i oleju napędowego). Nieco wyższe stosunki OC/EC zimą w stosunku do lata, świadczą jednoznacznie o wzmożonym spalaniu węgla i biomasy w celach grzewczych, w chłodniejszej porze roku. W innych pracach opisano wysokie stosunki OC/EC związane m.in. ze spalaniem drewna w celach grzewczych (4,15), spalaniem biomasy (OC/EC wynoszący nawet 13), czy pożarami lasów (OC/EC wynoszący 14,51) (Na i in. 2004; Diapouli i in. 2014; Szramowiat i in. 2016). Niższe stosunki OC/EC, które pojawiły się np. latem najprawdopodobniej ujawniają wyższy wpływ źródeł z emisji drogowych (spalanie paliw ciekłych). Stosunek OC/EC pochodzący ze źródeł związanych ze spalaniem paliw ciekłych może wynosić 0,8-2,2 (Na i in. 2004). Z kolei wysokie stosunki OC/EC mogą wskazywać na wyższe udziały procesów wtórnych w tworzeniu frakcji węglowej (Sánchez de la Campa i in. 2009; Szramowiat-Sala 2017). Jak widać z przytoczonych powyżej danych literaturowych i wyników uzyskanych w ramach niniejszej rozprawy, nie jest możliwa jednoznaczna identyfikacja źródeł emisji frakcji węglowej tylko na podstawie stosunku węgla organicznego do elementarnego.

7.3 Wtórne aerozole nieorganiczne w pyłe zawieszonym frakcji PM₁ i PM₁₀

Jak opisano w rozdziale 3.2.2.1, jony siarczanowe(VI), azotanowe(V) i amonowe są głównymi składnikami grupy wtórnych, nieorganicznych aerozoli atmosferycznych, które występują przede wszystkim w postaci soli $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ oraz NH_4NO_3 . Na powstawanie SIA i ich stężenie w atmosferze ma wpływ wiele czynników. Wśród nich możemy wymienić m.in. warunki meteorologiczne np. temperaturę i wilgotność powietrza, a także wpływ stężenia prekursorów gazowych, w tym SO_2 i NO_x , pochodzących najczęściej ze spalania węgla, biomasy, ale także paliw ciekłych i biopaliw, oraz NH_3 za którego emisję odpowiadają głównie procesy przemysłowe oraz rolnictwo, a na obszarach miejskich emisje drogowe – spalanie paliw ciekłych (Squizzato i in. 2013). Na rysunku 15 zaprezentowano przebieg zmienności stężeń NO_3^- , SO_4^{2-} , NH_4^+ w Krakowie w okresie objętym badaniem (21.04.2018-19.03.2019).



Rys. 15 Zmienność stężenia pyłu zawieszonego frakcji PM₁ i PM₁₀ oraz stężenia jonów NO_3^- , SO_4^{2-} , NH_4^+ w Krakowie w okresie objętym badaniem (21.04.2018-19.03.2019).

Stężenia jonów azotanowego(V) i amonowego oraz siarczanowego(VI), tak we frakcji PM₁ jak i PM₁₀, są wyższe w chłodniejszych porach roku (jesień, zima). W tych porach roku wpływ na ich obecność w powietrzu mają emisje ze spalania paliw kopalnych i biomasy, ale także warunki atmosferyczne, w tym niska temperatura oraz wysoka wilgotność względna. Sprzyjają one powstawaniu H_2SO_4 i HNO_3 na drodze heterogenicznego utleniania w fazie ciekłej, a następnie ich

zobojętnianiu NH_3 (Agarwal i in. 2020). Z kolei, wysokie stężenie SO_4^{2-} w sezonie wiosenno-letnim, w porównaniu do pozostałych jonów tworzących SIA, mogą świadczyć o procesach tworzenia związanych z drogą fotochemiczną, której sprzyja wyższa temperatura oraz zwiększona ilość wolnych rodników $\cdot\text{OH}$.

W tabeli 9 przedstawiono parametry statystyczne obliczone dla jonów tworzących SIA w PM_{10} i PM_{10} dla badanego okresu (21.04.2018-19.03.2019). Względne udziały jonów w badanych frakcjach są większe w pyłach PM_{10} w porównaniu z pyłem PM_{10} . Wynosiły dla pyłu PM_{10} odpowiednio: 0,07 (NH_4^+), 0,12 (NO_3^-), 0,10 (SO_4^{2-}) a dla PM_{10} odpowiednio: 0,05 (NH_4^+), 0,07 (NO_3^-), 0,08 (SO_4^{2-}).

Tabela 9. Podstawowe parametry statystyczne obliczone dla jonów tworzących SIA w PM_{10} i PM_{10} dla badanego okresu (21.04.2018-19.03.2019).

parametr	NH_4^+ [$\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$]	NO_3^- [$\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$]	SO_4^{2-} [$\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$]
PM_{10}, n=81			
min	0,12	0,47	0,46
max	3,27	4,08	4,31
średnia	1,02	1,76	1,45
mediana	0,73	1,56	1,23
odchylenie std.	0,79	0,97	0,77
PM_{10}, n=81			
min	0,05	0,46	0,49
max	9,25	9,30	8,96
średnia	1,88	2,72	3,18
mediana	1,08	1,40	2,58
odchylenie std.	2,0	2,6	2,0

7.4 Zmienność stężeń pierwiastków śladowych we frakcji PM_{10} i PM_{10} w badanym okresie

W dobowych próbkach PM_{10} i PM_{10} zebranych w okresie (21.04.2018-19.03.2019r.) zmierzono zawartość 17 pierwiastków. Podstawowe parametry statystyczne tych analiz przedstawiono w tabeli 10, natomiast zmienność ich stężeń na tle stężenia frakcji PM_{10} i PM_{10} w okresie objętym badaniem została pokazana na rysunku 16 (a-f). Średnie stężenia chloru znacznie przewyższały stężenia pozostałych pierwiastków, stąd dla zachowania przejrzystości wykresów, nie został on na nich przedstawiony.

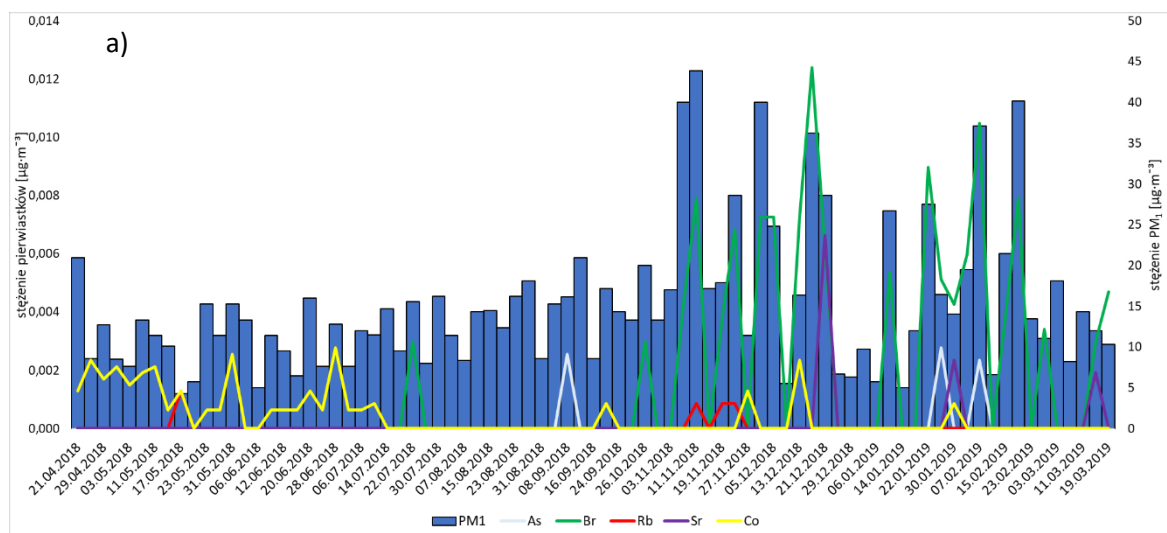
Tabela 10. Podstawowe parametry statystyczne dla wyznaczonych wartości stężeń wybranych pierwiastków we frakcjach PM_1 i PM_{10} , analizowanych w badanym okresie (21.04.2018-19.03.2019r.).

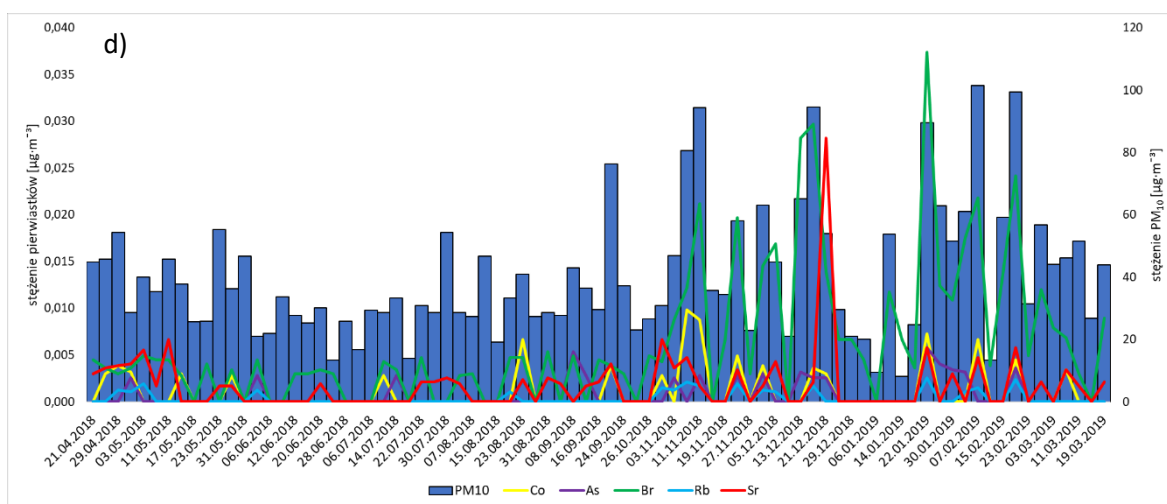
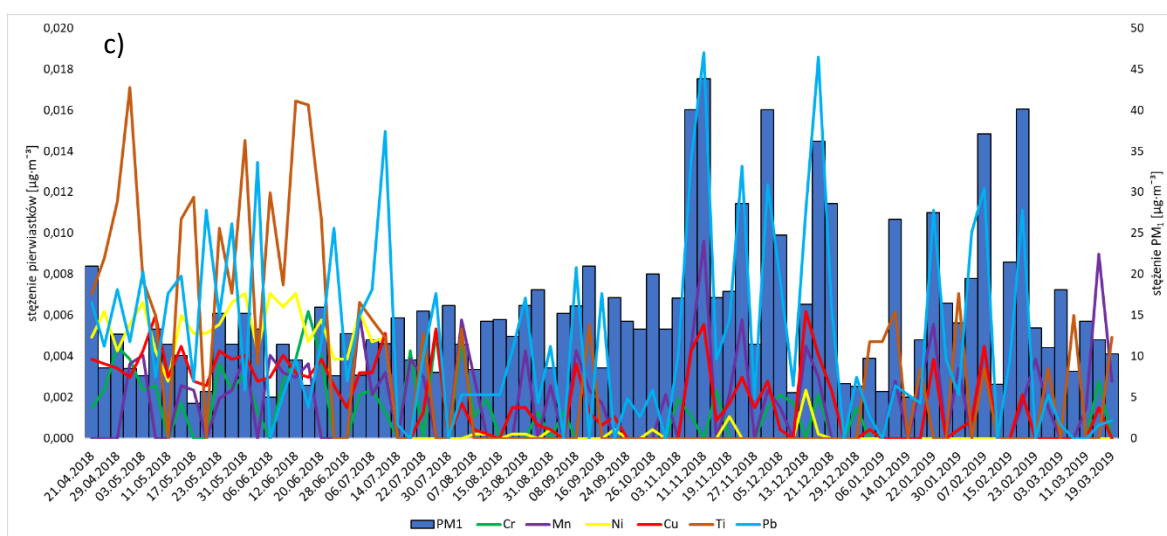
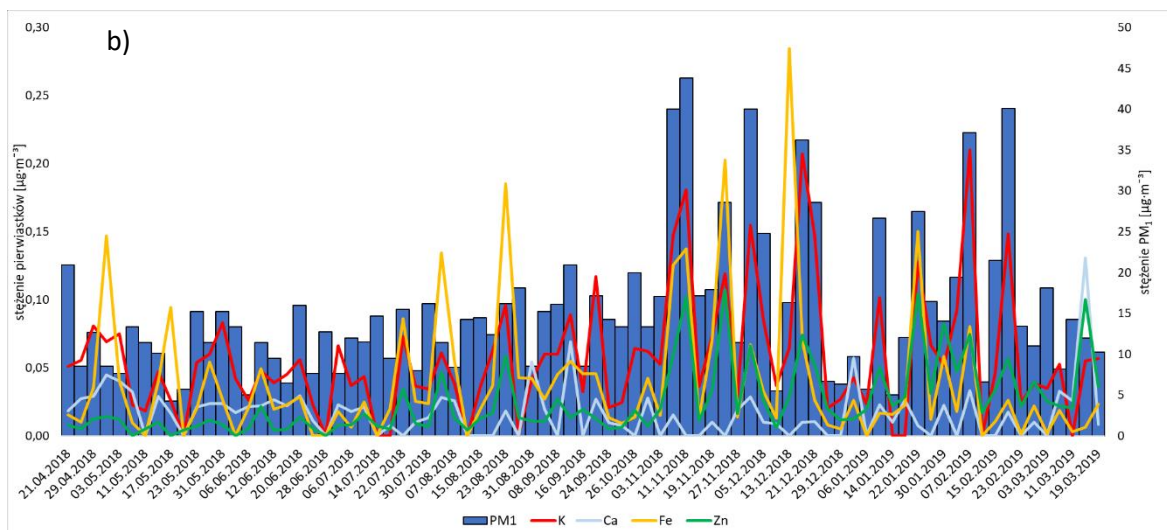
		min	max	średnia	mediana	odchylenie std.
Cl	PM₁ [$\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$], n=81	0,1377	0,9080	0,3304	0,2492	0,21
K		0,0186	0,2104	0,0653	0,0541	0,043
Ca		0,0075	0,1311	0,0247	0,0220	0,019
Ti		0,0034	0,0171	0,0080	0,0068	0,0039
V		<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
Cr		0,0011	0,0062	0,0026	0,0024	0,0013
Mn		0,0015	0,0096	0,0035	0,0030	0,0017
Fe		0,0015	0,2848	0,0452	0,0259	0,052
Co		0,0006	0,0028	0,0013	0,0013	0,0007
Ni		0,0002	0,0071	0,0040	0,0047	0,0024
Cu		0,0002	0,0062	0,0027	0,0030	0,0016
Zn		0,0043	0,1073	0,0264	0,0165	0,026
As		0,0024	0,0028	0,0026	0,0026	0,0002
Br		0,0030	0,0124	0,0060	0,0057	0,0025
Rb		0,0009	0,0013	0,0010	0,0009	0,0002
Sr		0,0019	0,0066	0,0036	0,0024	0,0021
Pb		0,0006	0,0188	0,0058	0,0044	0,0044
Cl	PM₁₀ [$\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$], n=81	0,0966	3,1844	0,7766	0,4547	0,73
K		0,0304	0,7201	0,1749	0,1394	0,13
Ca		0,0421	1,5370	0,3881	0,3035	0,32
Ti		0,0100	0,0817	0,0265	0,0195	0,017
V		<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
Cr		0,0043	0,0252	0,0074	0,0056	0,0044
Mn		0,0030	0,0594	0,0117	0,0088	0,011
Fe		0,0207	1,8034	0,4196	0,3414	0,35
Co		0,0028	0,0098	0,0046	0,0038	0,0021
Ni		0,0004	0,0051	0,0009	0,0006	0,0010
Cu		0,0028	0,0411	0,0107	0,0083	0,0076
Zn		0,0100	0,5371	0,0796	0,0552	0,085
As		0,0026	0,0058	0,0033	0,0028	0,0009
Br		0,0028	0,0374	0,0086	0,0048	0,0076

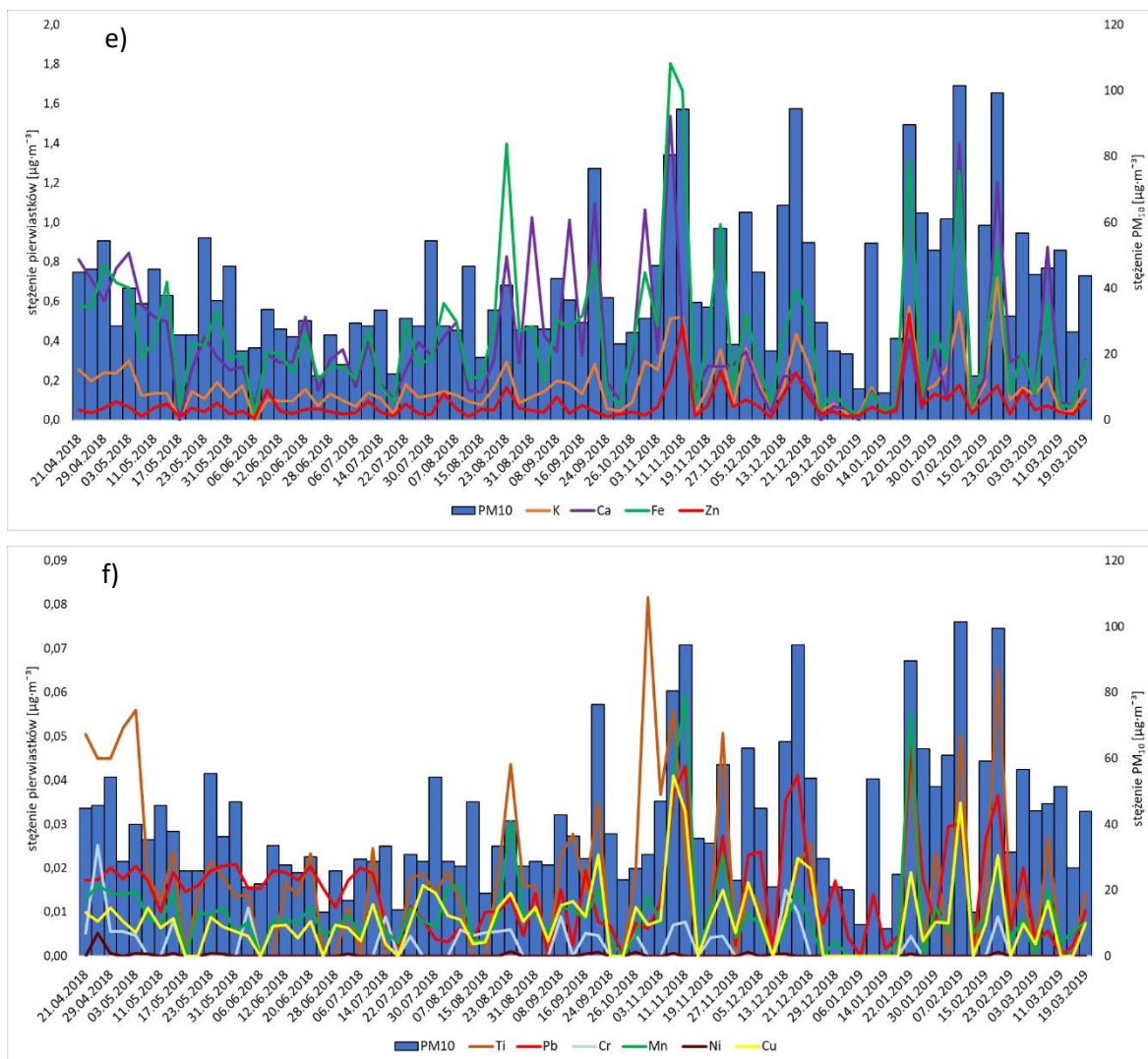
Rb		0,0011	0,0026	0,0016	0,0015	0,0005
Sr		0,0017	0,0282	0,0038	0,0026	0,0043
Pb		0,0015	0,0475	0,0153	0,0154	0,01

Spośród wszystkich analizowanych pierwiastków najwyższymi stężeniami zarówno w przypadku frakcji PM₁ jak i PM₁₀ charakteryzowały się Cl, Ca, K, Fe, Zn. Średnie stężenia pierwiastków we frakcji PM₁₀ były od 1,1 raza (w przypadku Sr) do 15,7 razy (w przypadku Ca) wyższe niż w PM₁. Wyjątkiem był wanad, którego stężenie we frakcjach PM₁₀ i PM₁ pozostawało poniżej progu oznaczalności w całym badanym okresie. Stężenia pierwiastków skorupy ziemskiej takich jak np. wapń, tytan, żelazo wynosiły średnio 0,025 µg·m⁻³ (Ca), 0,008 µg·m⁻³ (Ti), 0,045 µg·m⁻³ (Fe) w przypadku PM₁ oraz 0,39 µg·m⁻³ (Ca), 0,027 µg·m⁻³ (Ti), 0,42 µg·m⁻³ (Fe) w przypadku PM₁₀. Ich obecność może mieć związek z procesami resuspensji gleby. Na ich stężenie w powietrzu wpływ mógł mieć również przemysł (np. w przypadku Ti - farbiarski, Ca – cementowy, Fe, Ti – motoryzacyjny itd. (Adachi i Tainosho 2004; Caballero i in. 2010; Good i VanBriesen 2016)). Wzrost wartości stężeń w okresie grzewczym tj. głównie jesienią i zimą zauważalny był w przypadku chloru, potasu oraz bromu. Maksymalne stężenia tych pierwiastków wynosiły odpowiednio 0,91 µg·m⁻³ (Cl), 0,21 µg·m⁻³ (K) i 0,012 µg·m⁻³ (Br) w przypadku PM₁ oraz 3,2 µg·m⁻³ (Cl), 0,72 µg·m⁻³ (K) i 0,037 µg·m⁻³ (Br) w przypadku PM₁₀. Ma to bezpośredni związek ze wzmożonym spalaniem, w okresie jesienno-zimowym, biomasy oraz węgla, w których znajdują się te pierwiastki (Kundu i in. 2010; Good i VanBriesen 2016; Dong i in. 2020).

Większość pierwiastków cechowała się występowaniem na podobnym poziomie stężeń w trakcie całego okresu badawczego, co może świadczyć o ich stałych źródłach emisji w atmosferze Krakowa, np. w związku z działalnością przetwórczą czy industrialną na terenie miasta lub napływem mas powietrza z pobliskich okręgów przemysłowych.



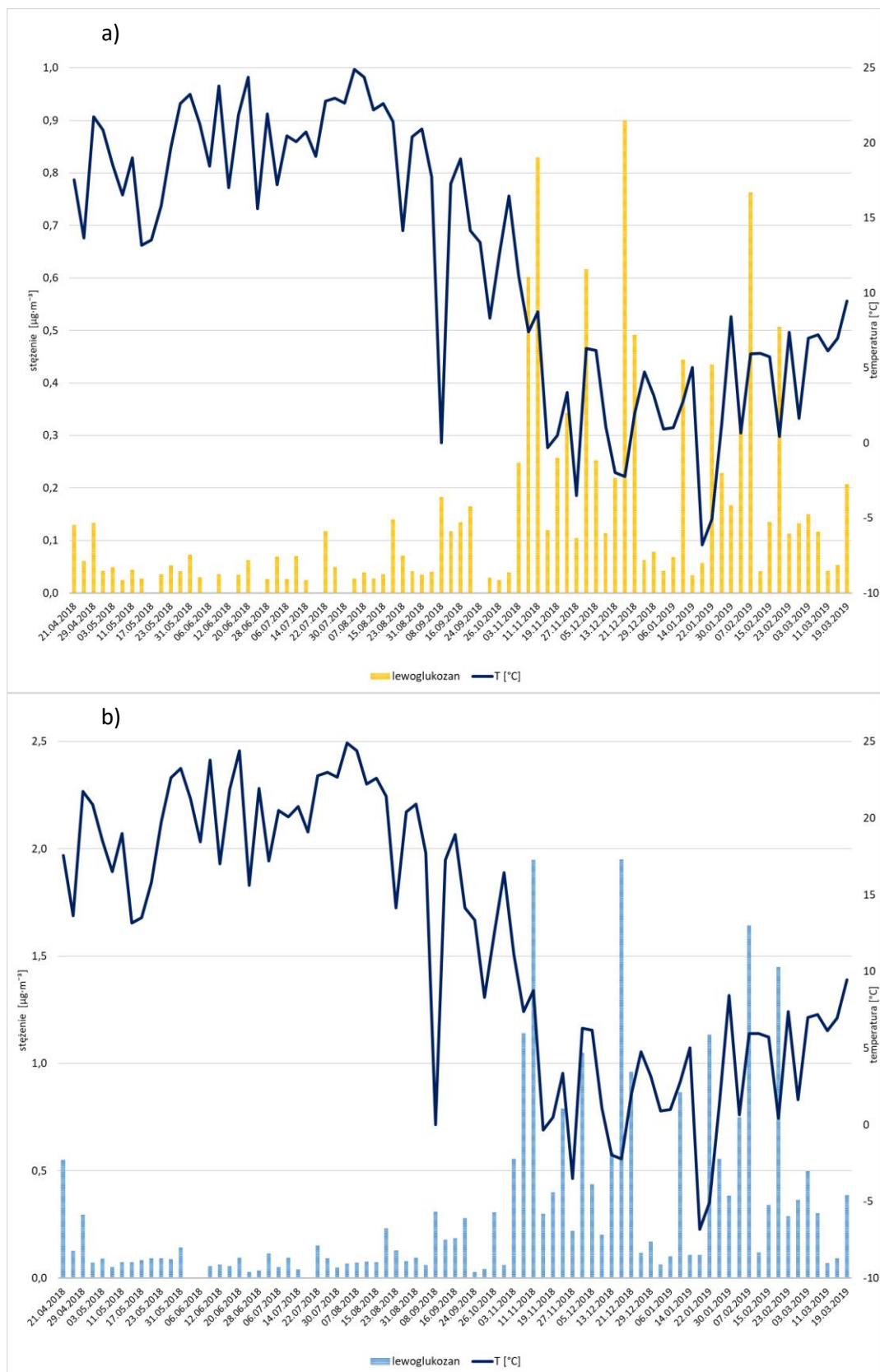




Rys. 16 (a-f) Zmienność stężenia pyłu zawieszonego frakcji PM_1 i PM_{10} i stężeń pierwiastków K, Ca, Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Br, Rb, Sr oraz Pb w nim zawartych, w Krakowie w okresie pomiarowym (21.04.2018-19.03.2019).

7.5 Stężenie lewoglukozy w pyłe zawieszonym PM_1 i PM_{10}

Lewoglukoza jest związkiem organicznym (cukrem bezwodnym), który okazał się dobrym markerem procesów spalania biomasy (Simoneit i in. 1999). Na rysunku 17 (a-b) przedstawiono jego stężenie we frakcji PM_1 i PM_{10} pyłu zawieszonego w funkcji temperatury powietrza.

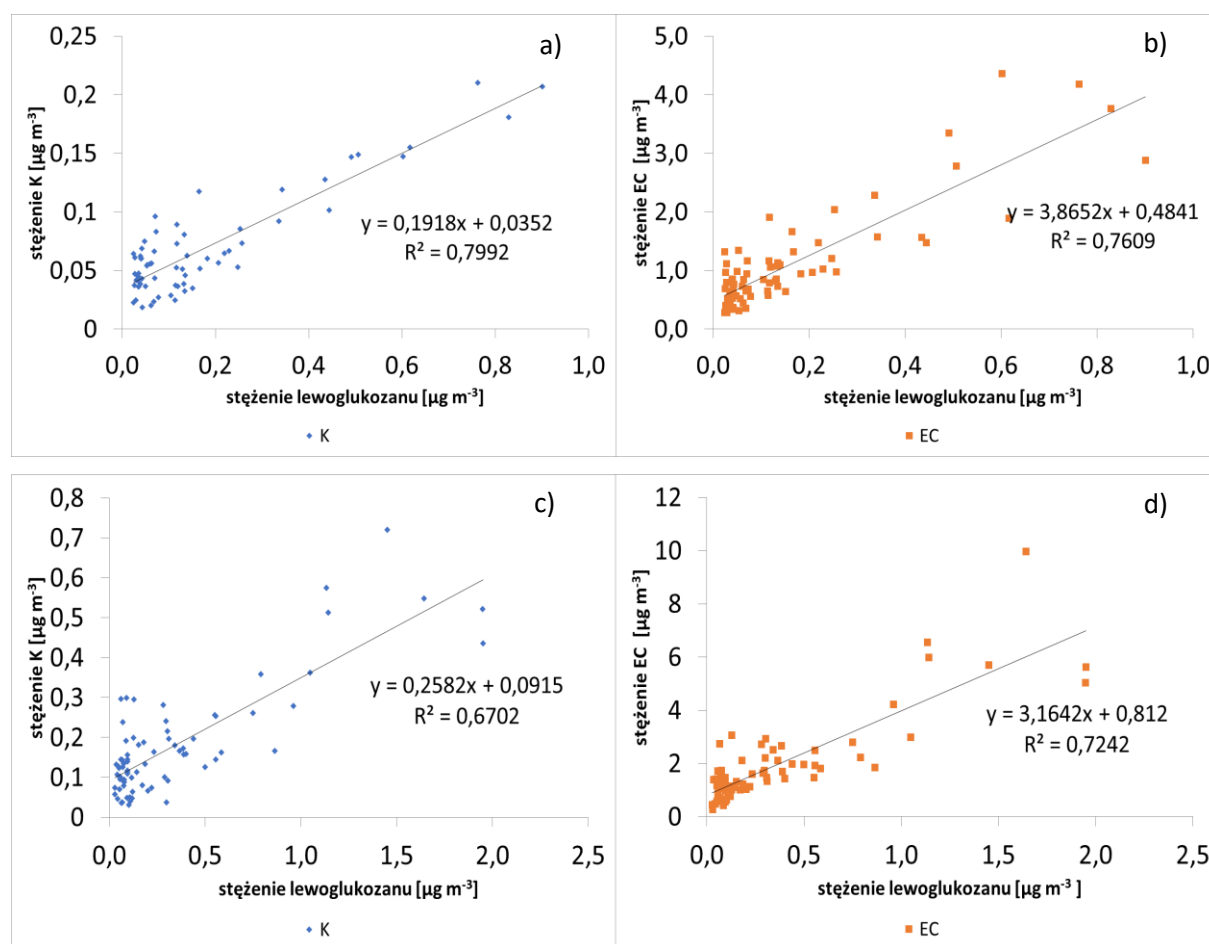


Rys. 17 (a-b) Zmienność stężenia lewoglukożanu we frakcji PM_{10} (a) oraz PM_1 (b) w Krakowie w badanym okresie (21.04.2018 – 19.03.2019) w odniesieniu do temperatury powietrza.

Wraz ze spadkiem temperatury w okresie jesienno-zimowym zaobserwowano większe wartości stężeń lewoglukożanu w pyłe zawieszonym (zarówno we frakcji PM_1 jak i PM_{10}). Wyniki te

potwierdziły częściowe pochodzenie pyłu zawieszonego ze spalania biomasy - jest ona często używana jako materiał opałowy.

Na rysunku 18 (a-d) skorelowano stężenie lewoglukozy ze stężeniem potasu oraz stężeniem węgla elementarnego dla obu badanych frakcji pyłu zawieszonego. Węgiel elementarny, jak opisano w rozdziale 3.1.1, pochodzi głównie z niepełnego spalania i swoje źródła może mieć zarówno w spalaniu paliw kopalnych, jak i biomasy. Potas, obok lewoglukozy, także uznawany jest za marker spalania biomasy, chociaż swoje źródła może mieć także m.in. w materii glebowej (Witkowska i in. 2016; Bhattarai i in. 2019). Jest obok azotu i fosforu, jednym z najważniejszych składników odpowiedzialnych za prawidłowy rozwój roślin.

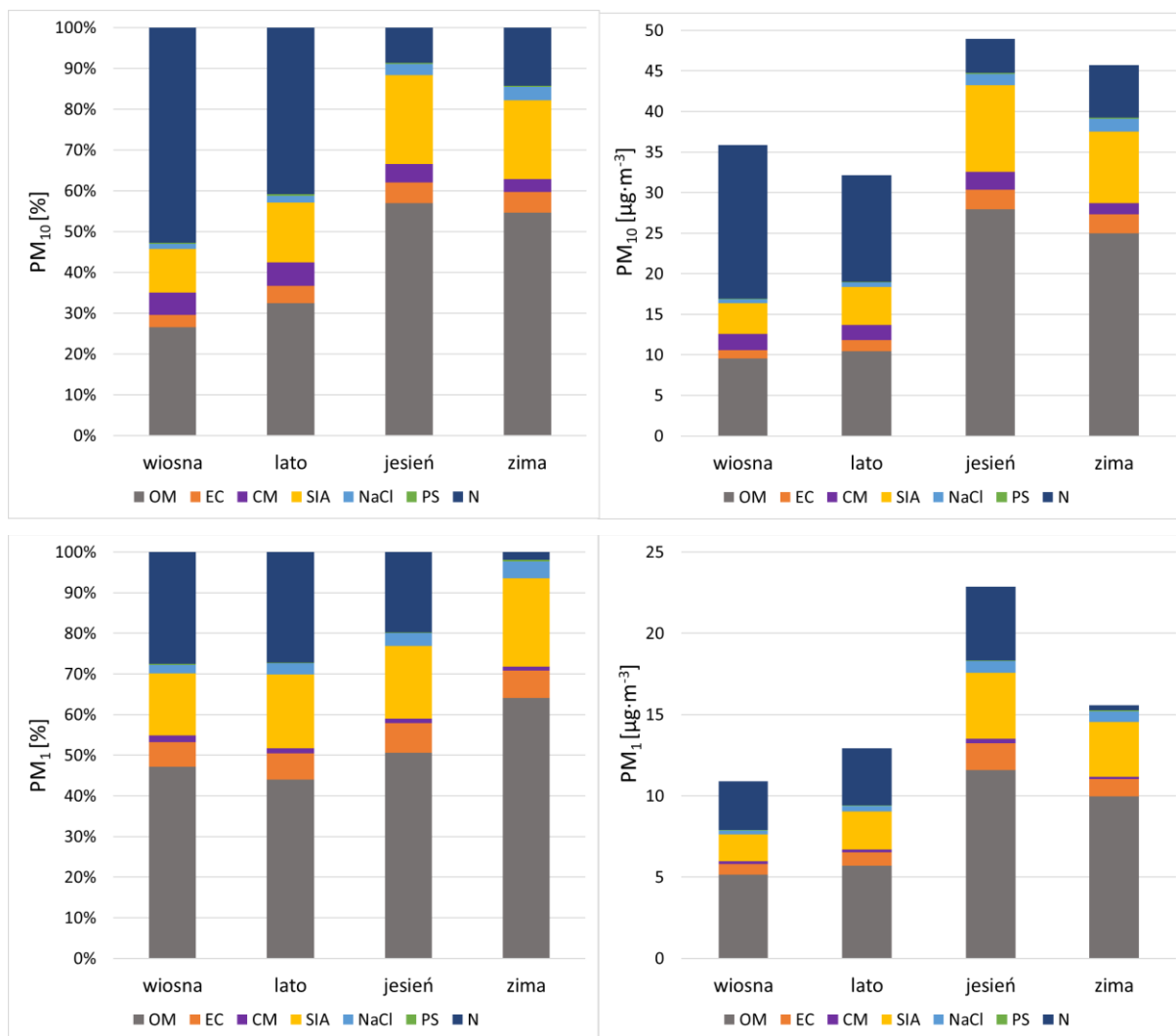


Rys. 18 (a-d) Zależność stężenia lewoglukozy i stężenia potasu oraz stężenia lewoglukozy i stężenia węgla elementarnego, w próbkach pyłu zawieszonego, w badanym okresie, we frakcjach PM₁ (a, b) oraz PM₁₀ (c, d).

Jak widać na rysunku 18 (a-d) zaobserwowano istotne korelacje między stężeniem lewoglukozy a stężeniem potasu oraz węgla elementarnego. Dla frakcji PM₁₀ współczynnik determinacji R^2 wynosi 0.6702 w przypadku korelacji lewoglukozy z potasem i 0.7242 w przypadku korelacji lewoglukozy z EC. Z kolei współczynnik determinacji R^2 jest nieco wyższy dla frakcji PM₁ i wynosi 0.7992 w przypadku korelacji lewoglukozy z potasem oraz 0.7609 w przypadku korelacji lewoglukozy z EC. Oczywiście, pomimo zadowalającej korelacji, należy pamiętać, że na stężenie zarówno potasu jak i węgla elementarnego mają wpływ także inne źródła emisji niż biomasa.

7.6 Analiza źródeł emisji pyłu zawieszonego frakcji PM_1 i PM_{10} metodą rekonstrukcji masy pyłu zawieszonego

W tabeli 6, w rozdziale 6.2 przedstawiono podstawowe założenia metody rekonstrukcji masy pyłu zawieszonego przyjęte w tej pracy. Próbkę frakcji PM_1 ($\Sigma 81$) i PM_{10} ($\Sigma 81$) podzielono na 4 pory roku: wiosnę (21.04.2018-20.06.2018), lato (24.06.2018-20.09.2018), jesień (24.09.2018-21.12.2018) oraz zimę (25.12.2018-19.03.2018). Na rysunku 19 przedstawiono strukturę masy pyłu zawieszonego uzyskaną na podstawie przedstawionego modelu. Uzyskane dzięki metodzie *mass closure* wyniki, zostały ponadto poddane analizie korelacji Pearson'a, co zostało zawarte w drugiej części niniejszego rozdziału.



Rys. 19 Rekonstrukcja masy pyłu zawieszonego frakcji PM_{10} i PM_1 dla 4 różnych pór roku wyrażona w jednostkach stężenia oraz % wagowych (OM – materia organiczna, EC – węgiel elementarny, CM – materia glębowa/skorupy ziemskiej, SIA – wtórne jony nieorganiczne, NaCl – sól, PS – pierwiastki śladowe, N – niezidentyfikowana materia).

Wyniki zastosowanej metody rekonstrukcji masy pyłu zawieszonego wskazują jednoznacznie, że materia organiczna wносиła największy udział ze wszystkich zidentyfikowanych składników pyłu zawieszonego i stanowiła w przypadku PM_{10} od 26,5 % wiosną do 57 % jesienią, natomiast w przypadku PM_1 było o od 44 % latem do 64,1 % zimą. Wartości stężeń OM są średnio 2,2 razy większe w przypadku frakcji PM_{10} w porównaniu do PM_1 . Metoda rekonstrukcji masy pyłu zawieszonego wykazała także zmienność sezonową stężenia węgla elementarnego (wzrost od 3,1 % wiosną do 5,1 % zimą

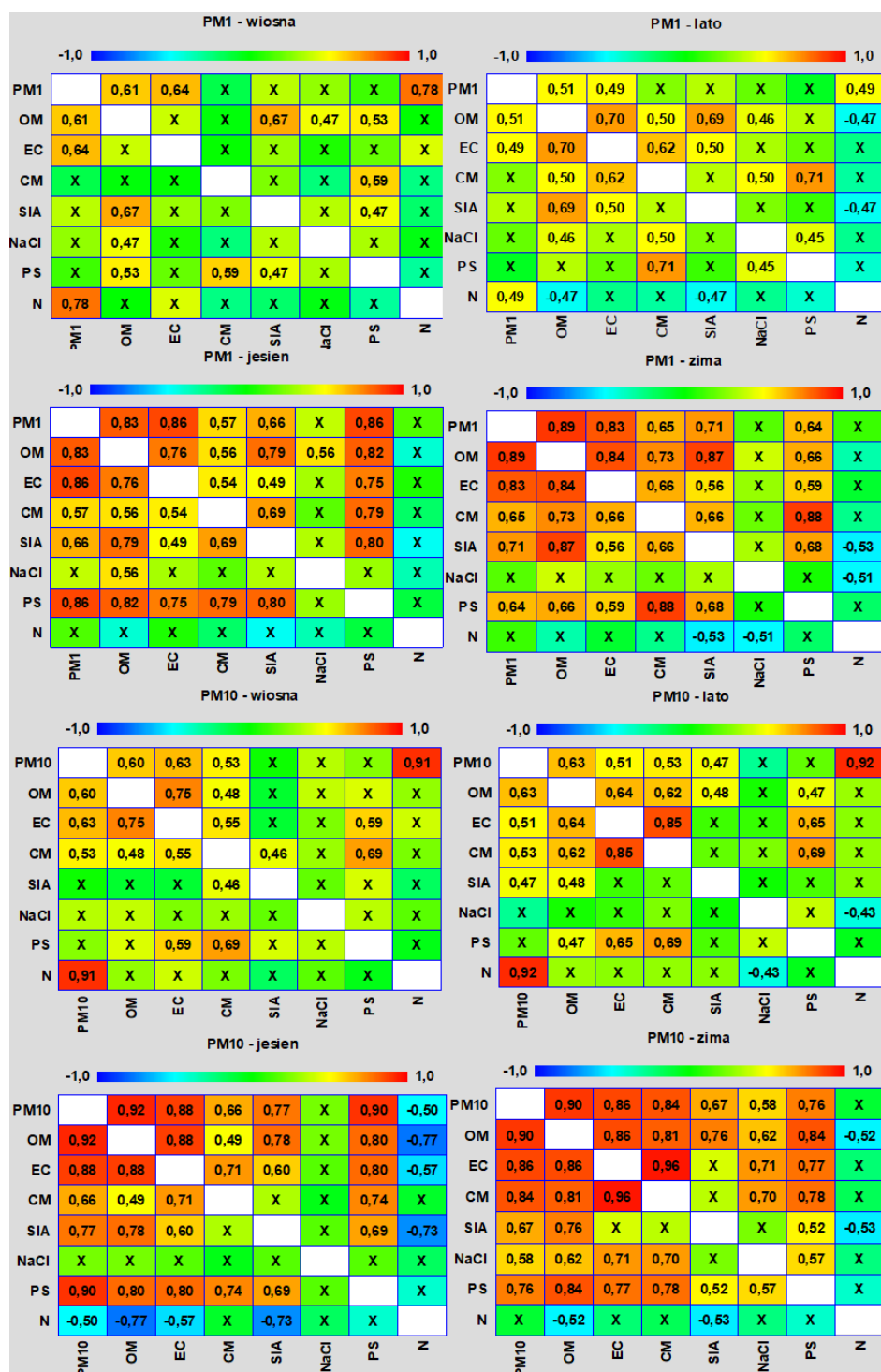
w przypadku PM_{10} i od 6,1 % wiosną do 6,8 % zimą w przypadku PM_1 , przy czym największy udział procentowy EC dla tej frakcji odnotowano jesienią (7,3 %). Dla SIA obserwowany był wzrost od 10,7 % wiosną do 19,3 % zimą w przypadku PM_{10} , przy czym najwyższy udział SIA (21,8 %) wystąpił jesienią. Z kolei dla frakcji PM_1 odnotowano wzrost od 15,2 % wiosną do 21,7 % zimą.

Zauważalny jest także wzrost stężenia soli (NaCl). W przypadku PM_{10} średnie stężenie w miesiącach ciepłych (wiosna + lato) wyniosło wg modelu $10,41 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, natomiast w miesiącach zimnych (jesień + zima) $28 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, w przypadku PM_1 różnica sezonowa jest odpowiednio mniejsza, wartości stężenia wynoszą $6,14 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ (miesiące ciepłe) oraz $13,32 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ (miesiące chłodne). Można powiązać te dane, ze wzmożonym użyciem soli drogowej w miesiącach chłodnych w Krakowie.

Zawartość procentowa pierwiastków śladowych waha się w zależności od frakcji od 0,2 % do 0,4 % i wykazuje taką samą średnią roczną (0,3 % zarówno dla PM_1 jak i PM_{10}). Zawartość procentowa materii glebowej jest wyższa w ciepłych porach roku (wiosna + lato), w porównaniu do okresu chłodniejszego (jesień + zima). W przypadku PM_1 wynosi ona średnio 1,5 % (wiosna + lato) oraz 1,1 % (jesień + zima), a w przypadku PM_{10} odpowiednio: 5,6 % do 3,8 %. Warto zaznaczyć, że materia glebowa jest niedoszacowana przez brak danych dotyczących Si i Al oraz tworzonych przez nie związków chemicznych w badanych próbkach.

Biorąc pod uwagę wszystkie pory roku w przypadku frakcji PM_1 oraz jesień i zimą w przypadku frakcji PM_{10} procent oszacowanej masy w modelu *mass closure* waha się od 73 % do 98 %. Większe niedoszacowanie masy stwierdzono we frakcji PM_{10} wiosną i latem - odpowiednio 52,8 % i 40,9 % materii niezidentyfikowanej. W tym przypadku możemy mieć do czynienia z niedoszacowaniem materii organicznej, gdyż jej procentowy udział jest mniejszy niż odpowiadający jej udział we frakcji PM_1 odpowiednio 1,8 raza wiosną i 1,4 raza latem. Niedoszacowany może być także udział węgla elementarnego, którego procentowy udział we frakcji PM_{10} jest mniejszy niż odpowiadający udział we frakcji PM_1 odpowiednio 2 razy wiosną i 1,5 raza latem. Jednakże do frakcji niezidentyfikowanej zaliczamy także pozostałe jony nieorganiczne, a także atomy tlenu wchodzące w skład tlenków metali, czy wreszcie wodę związaną z higroskopijnymi składnikami próbek (por. rozdział 6.2); w zależności od frakcji jej udział może wynosić nawet 10 % masy pyłu zawieszonego.

Powstałe z zastosowaniem metody rekonstrukcji masy pyłu modele uzupełniono o obróbkę statystyczną danych dokonaną w programie Statgraphics Centurion 18. Analiza korelacji Pearson'a posłużyła do dalszego opisu sezonowych zmian trendów źródeł emisji pyłu zawieszonego, w oparciu o zaobserwowane w metodzie *mass closure* stężenie pyłu i jego składników. Korelacje te zostały przedstawione na rysunku 20.



Rys. 20 Współczynniki korelacji Pearson'a dla wyszczególnionych w metodzie mass closure komponentów pyłu PM₁ i PM₁₀ (przyjęty poziom istotności $p < 0,05$).

Sezonowe zmiany poszczególnych składników pyłu zawieszonego zostały zidentyfikowane niemal dla każdej przyjętej w modelu *mass closure* grupy składników. Zarówno w przypadku frakcji PM₁ jak i PM₁₀ najwięcej korelacji istotnych statystycznie odnotowano jesienią oraz zimą, co jest zrozumiałe, ze względu na większe stężenia pyłu zawieszonego w zimnych porach roku w porównaniu do ciepłych (wiosna + lato). Ponadto, korelacje te mogą świadczyć o częściowym pochodzeniu składników z tych samych źródeł. W zależności od frakcji, odnotowane wartości współczynników korelacji (r) między poszczególnymi grupami składników jak np. OM-EC, OM-SIA, EC-PS, PS-CM wskazują na korelacje umiarkowane lub silne w ciepłych porach roku oraz silne i bardzo silne w chłodniejszych porach roku.

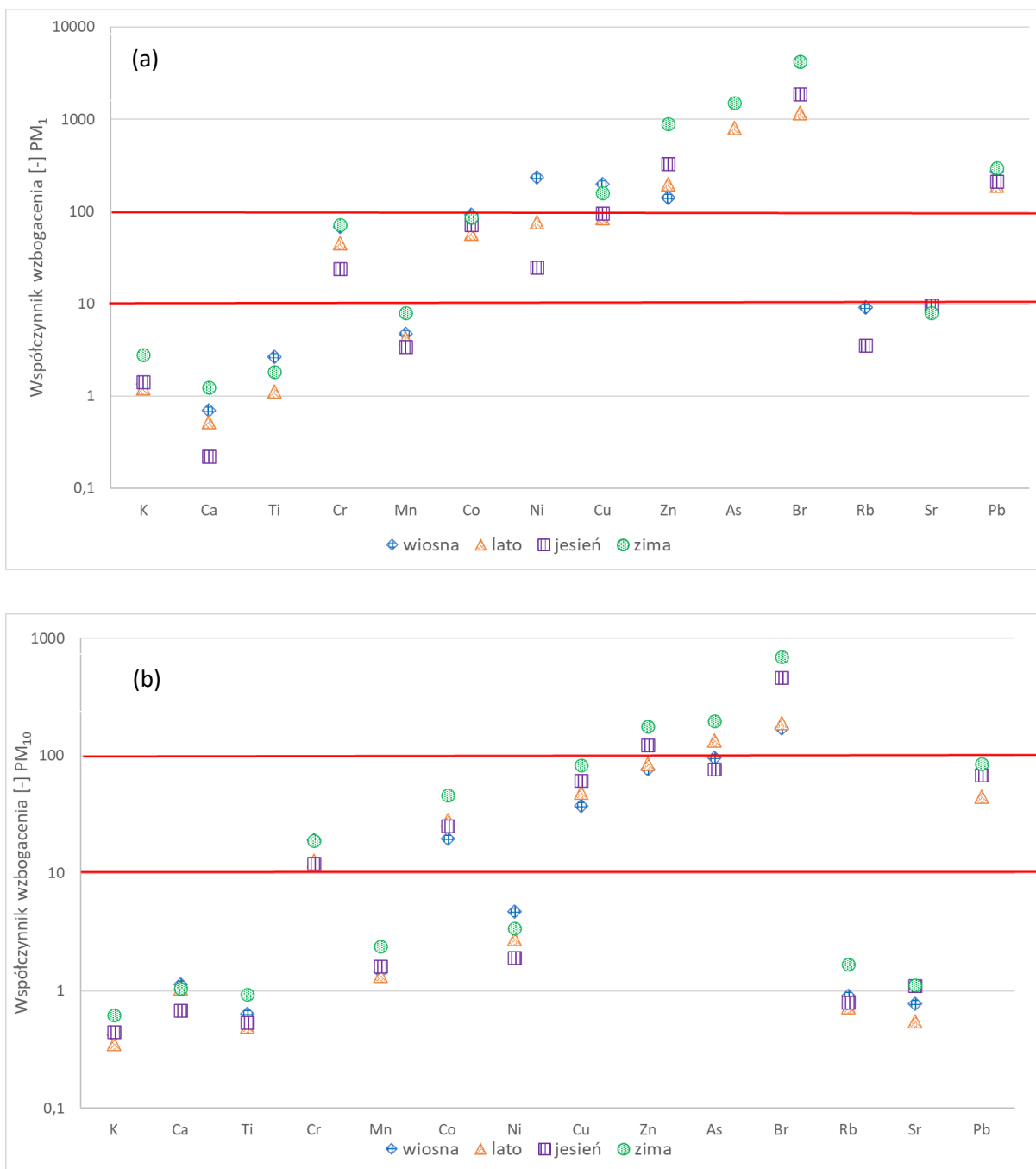
Wiosną i latem w przypadku obu frakcji pyłu zawieszonego najwyższe wartości korelacji odnotowano dla węgla elementarnego, materii organicznej oraz materii glebowej. Obserwowane we wszystkich ciepłych porach roku (wyjątek wiosna PM₁) zależności między materią glebową a organiczną oraz materią glebową a węglem elementarnym, mogą świadczyć o związku pyłu glebowego/ulicznego z ruchem samochodowym poprzez np. procesy adsorpcji gazowych składników na pyłe powstającym z resuspensji gleby.

Korelacje typowe dla zimnych pór roku tj. okresu grzewczego w Krakowie to: OM-EC, OM-SIA. W obu frakcjach, zarówno w przypadku jesieni jak i zimy stwierdzono między tymi grupami korelacje bardzo silne. Takie zależności potwierdzają pochodzenie składników z tego samego źródła, co w tym przypadku wiąże się przede wszystkim ze spalaniem węgla kamiennego oraz biomasy w okresie jesienno-zimowym w Krakowie. W wyniku tego procesu uwalniane są do atmosfery zarówno węgiel organiczny (na podstawie którego w metodzie rekonstrukcji masy pyłu zawieszonego wyliczana jest materia organiczna), jak i węgiel elementarny. Co więcej, niska temperatura i duża wilgotność powietrza notowana w okresie jesienno-zimowym mają wpływ na stężenie prekursorów gazowych (jak SO₂, NO_x), z których powstają SIA. Silna korelacja OM-SIA może być także dodatkowo wynikiem zależności pomiędzy materią organiczną pyłu zawieszonego a jego składnikami nieorganicznymi emitowanymi z transportu (znanego źródła NO_x w środowisku miejskim). Z kolei, silna korelacja OM-NaCl w przypadku frakcji PM₁₀ zimą może wskazywać na używanie soli drogowej w celu zapobiegania poślizgom na chodnikach i drogach Krakowa.

Pozostałe korelacje, które nie zostały poddane dyskusji dotyczą materii niezidentyfikowanej (N). Niemożliwe jest wyodrębnienie jej trendów, gdyż wykazuje ona dużą zmienność zarówno w obrębie pór roku, jak i poszczególnych frakcji. Związane jest to z faktem, że grupa ta jest najbardziej różnorodna, jej procentowa zawartość w pyłe zawieszonym wg zaproponowanego modelu *mass closure* waha się od 2 % we frakcji PM₁ zimą (co wiąże się praktycznie z pełną identyfikacją składu) aż do 52,8 % wiosną we frakcji PM₁₀.

7.7 Źródła pochodzenia pierwiastków śladowych we frakcjach PM₁ i PM₁₀ pyłu zawieszonego na podstawie współczynnika wzbogacenia (EF)

Zgodnie z opisem przedstawionym w rozdziale 6.3 wyliczono współczynniki wzbogacenia dla następujących pierwiastków K, Ca, Ti, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, As, Br, Rb, Sr, Pb, osobno dla frakcji PM₁ i PM₁₀. Za pierwiastek referencyjny przyjęto Fe (EF_{Fe}=1). Skład górnej skorupy ziemskiej przyjęto za Wedepohl (1995). Współczynniki wzbogacenia wyznaczono osobno dla każdej pory roku (wiosna: 21.04.2018 – 20.06.2018, lato: 24.06.2018 – 20.09.2018, jesień 24.09.2018 – 21.12.2018, zima: 25.12.2018 – 19.03.2019) dla obu frakcji pyłu zawieszonego. Zostały one przedstawione na *rysunku 21 (a-b)*. Czerwonymi liniami zaznaczono poziom wzbogacenia równy 10 i 100. Wartość EF znajdująca się w tak wyznaczonym przedziale świadczy o mieszanym pochodzeniu pierwiastków. Wartości poniżej 10 wskazują na pochodzenie pierwiastków ze skorupy ziemskiej lub/i gleby, a powyżej 100 na antropogeniczne źródła ich pochodzenia.



Rys. 21 (a-b) Współczynniki wzbogacenia pierwiastków w poszczególnych porach roku we frakcji pyłu PM_1 (a), oraz PM_{10} (b).

Wartości współczynników wzbogacenia (EF), zarówno we frakcji PM_1 jak i PM_{10} dla pierwiastków K, Ca, Ti, Mn, Rb i Sr nie przekraczają 10-ciu, wskazując na ich pochodzenie glebowe lub/i ze skorupy ziemskiej (Sternbeck i in. 2002; Arditoglou i Samara 2005; Querol i in. 2007; Yatkin i Bayram 2007). Podobne współczynniki wzbogacenia dla tych pierwiastków otrzymano w pracy Samek i in. (2020b), która dotyczyła frakcji $PM_{2.5}$ pobranej na terenie Krakowa w podobnym terminie (za referencyjne pierwiastki przyjęto w tej publikacji Si oraz Ti).

Jednocześnie warto zauważyć, że wartości EF wyliczone dla K, Mn, Rb, Sr są nawet kilkakrotnie wyższe we frakcji PM_1 , niż we frakcji PM_{10} ; w zimie EF_{K_PM1} jest ponad 4 razy większy, a EF_{Mn_PM1} ponad 3 razy większy, natomiast EF_{Sr_PM1} jest ponad 7 razy większy, co może świadczyć o większym zróżnicowaniu źródeł pochodzenia tych pierwiastków w przypadku drobnej frakcji pyłu zawieszonego.

Współczynniki wzbogacenia niklu nie przekraczają wartości 10 w przypadku frakcji PM_{10} we wszystkich porach roku, natomiast w przypadku frakcji PM_1 są wyższe od 10, świadcząc o zróżnicowanym źródle pochodzenia tego pierwiastka. Wyjątkiem jest frakcja PM_1 zimą, dla której wartości stężeń niklu były poniżej LOQ.

Wartości EF wyznaczone dla pierwiastków Cr, Co, Cu, Pb dla frakcji PM_{10} mogą wskazywać zarówno na glebowe, jak i antropogeniczne pochodzenie pierwiastków; ich wartości mieszczą się w przedziale 10-100 dla każdej pory roku. Współczynniki wzbogacenia dla tych samych 4 pierwiastków, ale we frakcji PM_1 także wskazują na ich mieszane pochodzenie, a w przypadku niektórych miesięcy na pochodzenie antropogeniczne (tj. miedź wiosną i zimą) lub jak w przypadku Pb dla którego EF_{Pb_PM1} jest > 100 dla każdej pory roku. Wskazuje to jednoznacznie na antropogeniczne pochodzenie tego pierwiastka w pyłe zawieszonym. Źródłami pochodzenia tej grupy pierwiastków może być przemysł (Cu, Pb, Cr, Co) (Querol i in. 2007), ale także ścieranie hamulców, czy opon (Cu) (Adachi i Tainosho 2004) i inne emisje związane z transportem drogowym (Pb) (Lammel i in. 2002; Adachi i Tainosho 2004), jak również spalanie węgla (Cr) (Yatkin i Bayram 2007).

Najwyższe wartości współczynnika wzbogacenia otrzymano dla Zn, As, Br w obu frakcjach, w przypadku frakcji PM_1 $EF > 100$ dla tych pierwiastków we wszystkich porach roku, w której były one oznaczone powyżej wartości LOQ, świadcząc niewątpliwie o ich antropogenicznym pochodzeniu. Pierwiastki te (Zn, As, Br) miały $EF > 100$ także w pracy (Samek i in. 2020b), co potwierdza rezultaty uzyskane w ramach niniejszej rozprawy doktorskiej. Wartości EF_{As_PM10} zimą oraz EF_{Zn_PM10} jesienią i zimą, a także EF_{Br_PM10} we wszystkich porach roku, przekraczają wartość 100, przy większych wartościach EF i rejestrowanych w chłodniejszych porach roku (wyjątek stanowi EF_{As_PM10} wiosną – także powyżej 100). Może to wskazywać na pochodzenie tych metali ze spalania węgla i drewna w celach grzewczych i/lub wpływ przemysłu (przede wszystkim metalurgicznego) (Querol i in. 2007; Good i VanBriesen 2016). Współczynnik wzbogacenia bromu w zimie osiągnął najwyższe wartości ze wszystkich zbadanych pierwiastków; we frakcji PM_{10} $EF_{Br_PM10} = 695$, a w PM_1 $EF_{Br_PM1} = 4194$ – i była to największa spośród zaobserwowanych wartości współczynnika wzbogacenia wyznaczona w ramach tej pracy, świadcząca o bardzo dużym wpływie człowieka na zawartość tego pierwiastka w pyłe zawieszonym zimą. Niewątpliwie źródłem tego pierwiastka w atmosferze Krakowa o tej porze roku było spalanie węgla w celach grzewczych. Brom w śladowych ilościach znajduje się w węglu i może być dodatkowo dodawany w elektrowniach w celu usprawnienia procesów usuwania rtęci (Good i VanBriesen 2016).

Wyznaczone wartości współczynników wzbogacenia wykazują zmienność sezonową źródeł pochodzenia pierwiastków. Jest to szczególnie widoczne w przypadku Zn, As, Br, Co, Cr, Cu, które osiągały szczególnie wysokie wartości wskaźnika EF w miesiącach chłodnych, dzięki czemu można było łatwiej różnicować źródła pochodzenia tych pierwiastków na poszczególne grupy. Dla niektórych pierwiastków, których wartości EF nie przekraczają 10, również zauważono zmienność sezonową (np. dla K, Rb, Mn czy Sr), co stanowi cenną informację o możliwym wpływie źródeł antropogenicznych na ich obecność w pyłe zawieszonym. Dodatkowo, wyższe wartości EF notowane były zazwyczaj dla drobnej frakcji pyłu.

Powyższe konkluzje okazały się pomocne w dalszych etapach pracy, przy zastosowaniu bardziej skomplikowanej metody analizy źródeł zanieczyszczeń powietrza poprzez modelowanie receptorowe (PMF) opisane w rozdziale 7.9.

7.8 Skład izotopowy węgla w Krakowie, a potencjalne źródła zanieczyszczeń pyłowych

Z uwagi na znaczne koszty analiz izotopowych wytypowano 10 miesięcy dla każdej frakcji badanego pyłu zawieszonego (sumarycznie 20 skumulowanych próbek miesięcznych), które miały zostać poddane analizie z wykorzystaniem technik IRMS ($\delta^{13}\text{C}$) oraz AMS (pMC). Ostatecznie udało się zanalizować 17 próbek. Podzielono je na odpowiednie pory roku według klucza przedstawionego w tabeli 11. Wycinki próbek dobowych zostały dobrane tak, aby łączna masa węgla znajdującego się w danej próbce miesięcznej wynosiła co najmniej 1 mg. Taka masa węgla była wystarczająca do wykonania analiz jego składu izotopowego. Masa węgla całkowitego w próbkach dobowych podlegających agregacji została wyznaczona na podstawie średniej ważonej dla poszczególnych próbek miesięcznych.

Tabela 11. Próbkę pyłu zawieszonego poddane analizie IRMS i AMS oraz ich przyporządkowanie do pór roku.

Pora roku	Frakcja pyłu zawieszonego		Okres poboru próbek dobowych tworzących próbki zagregowane i ich sumaryczna liczba
	PM ₁	PM ₁₀	
wiosna	kwiecień 2018	kwiecień 2018	Każda próbka (21.04.2018-30.04.2018), $\Sigma 10$
	maj 2018	-	Co 4 próbka (03.05.2018-31.05.2018), $\Sigma 8$
lato	czerwiec 2018	-	Co 4 próbka (04.06.2018-28.06.2018), $\Sigma 7$
	-	lipiec 2018	Co 4 próbka (02.07.2018-30.07.2018), $\Sigma 8$
jesień	październik 2018	październik 2018	Każda próbka (23.10.2018-31.10.2018), $\Sigma 9$
	listopad 2018	listopad 2018	Co 4 próbka (03.11.2018-27.11.2018), $\Sigma 7$
	grudzień 2018	grudzień 2018	Co 4 próbka (01.12.2018-29.12.2018), $\Sigma 8$
zima	styczeń 2019	styczeń 2019	Co 4 próbka (02.01.2019-30.01.2019), $\Sigma 8$
	luty 2019	luty 2019	Co 4 próbka (03.02.2019-27.02.2019), $\Sigma 7$
	marzec 2019	marzec 2019	Co 4 próbka (03.03.2019-19.03.2019), $\Sigma 5$

Przy interpretacji wyników wzięto pod uwagę również węgiel występujący w pyłe zawieszonym w postaci mineralnej, głównie w postaci węglanu wapnia (CaCO_3) i węglanu magnezu (MgCO_3), który również mógł mieć wpływ na wyniki analiz izotopowych. W prezentowanej pracy stężenie Ca w badanych próbkach mierzono techniką EDXRF. Na podstawie otrzymanych wyników sprawdzono, czy zachodzi konieczność dokonania korekt zmierzonych stosunków $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ oraz $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$. Pomimo, iż nie zmierzono zawartości Mg w próbkach, uznano, że występowanie w pyłe zawieszonym Ca także w postaci siarczanu (VI) wapnia (CaSO_4) potencjalnie kompensuje nieznany rezerwuuar węglanu magnezu. Korektę obliczono na podstawie stosunków stechiometrycznych pierwiastków w węglanie wapnia oraz przy założeniu, że CaCO_3 , jako frakcja mineralna jest pozbawiony ^{14}C , a jego $\delta^{13}\text{C}$ wynosi

w przybliżeniu zero (węglan pochodzenia morskiego) (Zimnoch i in. 2020b). Średnia korekta na podstawie $\Sigma 17$ próbek ($PM_1 + PM_{10}$) wyniosła w przypadku pMC 0,3 %, a w przypadku $\delta^{13}C$ 0,2 ‰. Obie te wartości mieszczą się w zakresach otrzymanych niepewności pomiarowych technik AMS (0,3 %) oraz IRMS (0,5 ‰), stąd korekty te zostały pominięte w dalszej części rozważań.

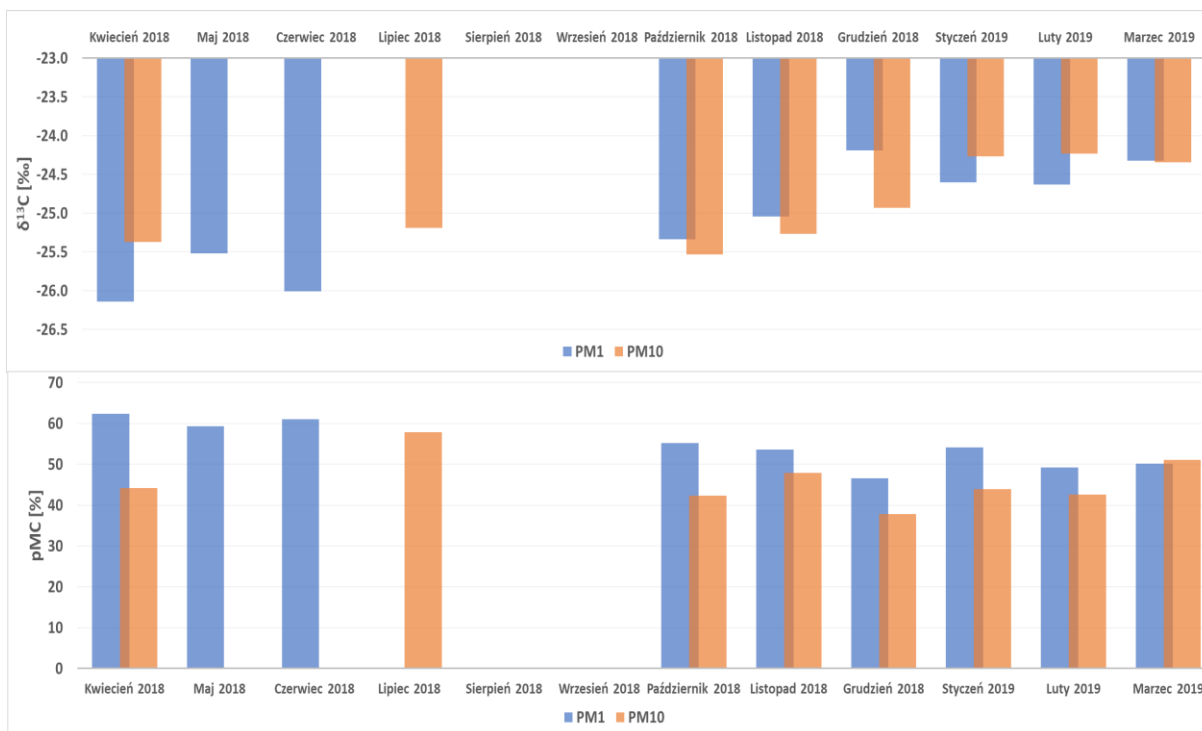
Wyniki analiz $\delta^{13}C_{TC}$ oraz pMC_{TC} w zagregowanych próbkach miesięcznych wyszczególnionych w tabeli 11 przedstawione zostały w tabeli 12 oraz na rysunku 22. Zmierzone wartości $\delta^{13}C_{TC}$ wahały się w przedziale od -26,14 ‰ (kwiecień 2018) do -24,19 ‰ (grudzień 2018) dla frakcji PM_1 oraz od -25,53 ‰ (październik 2018) do -24,23 ‰ (luty 2019) dla frakcji PM_{10} . Wyższe wartości $\delta^{13}C_{TC}$ w obu frakcjach odnotowano w okresie grudzień 2018 – marzec 2019. Jak wynika z dyskusji przeprowadzonej w rozdz. 6.4, niższe wartości $\delta^{13}C$ wskazują na dominację źródeł biogenicznych, w tym spalania biomasy, wyższe wartości na znaczny udział spalania węgla kamiennego.

Wartości $\delta^{13}C_{traff}$ przyjmowane dla emisji drogowych, wiążą się ze ścieraniem klocków hamulcowych i opon oraz asfaltu, a przede wszystkim spalaniem gazu LPG oraz oleju napędowego i benzyny, obejmują dość szeroki przedział: od ok. -31.9 ‰ do ok. -25.1 ‰ – w zależności od paliwa.

Tabela 12. Wyniki analiz składu izotopowego węgla ($\delta^{13}C_{TC}$ oraz pMC_{TC}) w zagregowanych próbkach miesięcznych frakcji PM_{10} oraz PM_1 pyłu zawieszonego.

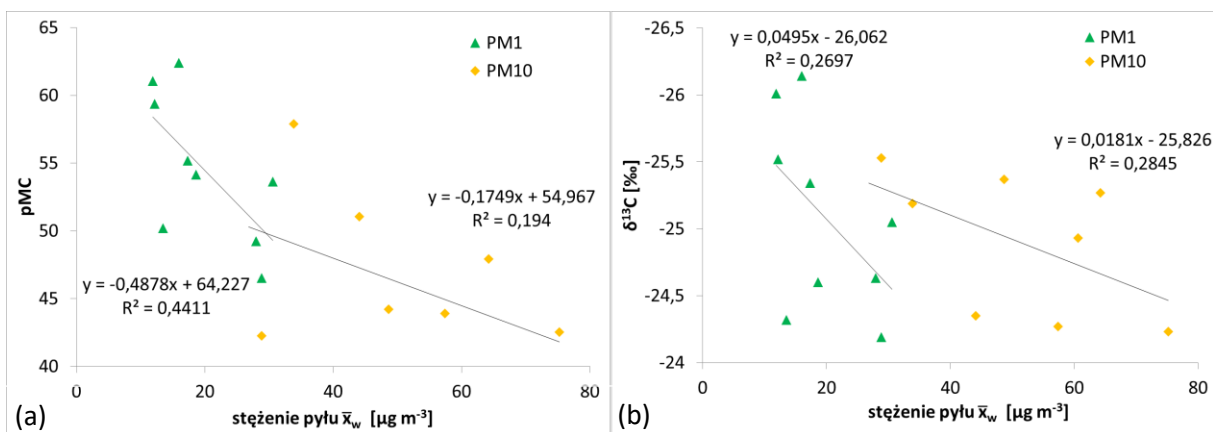
	$\delta^{13}C_{TC}$ [‰]		pMC _{TC} [%]	
	PM_1	PM_{10}	PM_1	PM_{10}
Kwiecień 2018	-26,14	-25,37	62,40	44,20
Maj 2018	-25,52	-	59,37	-
Czerwiec 2018	-26,01	-	61,06	-
Lipiec 2018	-	-25,19	-	57,89
Sierpień 2018	-	-	-	-
Wrzesień 2018	-	-	-	-
Październik 2018	-25,34	-25,53	55,19	42,26
Listopad 2018	-25,05	-25,27	53,64	47,94
Grudzień 2018	-24,19	-24,93	46,51	37,76
Styczeń 2019	-24,60	-24,27	54,15	43,89
Luty 2019	-24,63	-24,23	49,23	42,53
Marzec 2019	-24,32	-24,35	50,18	51,06

Zmierzone zawartości radiowęgla w zagregowanych próbkach, wyrażone w pMC, wahały się od 37,76 % (grudzień 2018) do 57,89 % (lipiec 2018) dla frakcji PM_{10} , a w przypadku PM_1 od 46,51 % (grudzień 2018) do 62,4 % (kwiecień 2018). Zgodnie z oczekiwaniami, niższe zawartości radiowęgla notowane były w miesiącach chłodniejszych, natomiast wyższe w miesiącach ciepłych, co odzwierciedla zwiększone emisje pyłu związanego ze spalaniem węgla kamiennego (pozbawionego radiowęgla) dla celów grzewczych w mieście.



Rys. 22 Wyniki analiz składu izotopowego węgla ($\delta^{13}C_{TC}$ oraz pMC_{TC}) w zagregowanych próbkach miesięcznych frakcji PM_1 oraz PM_{10} zestawionych w tabeli 12.

Na rysunku 23 (a-b) przedstawiono zależności pomiędzy zmierzonym składem izotopowym węgla w zagregowanych próbkach miesięcznych reprezentujących obie badane frakcje (PM_{10} oraz PM_1) a średnią ważoną stężenia pyłu zawieszonego w okresach reprezentowanych przez te próbki.

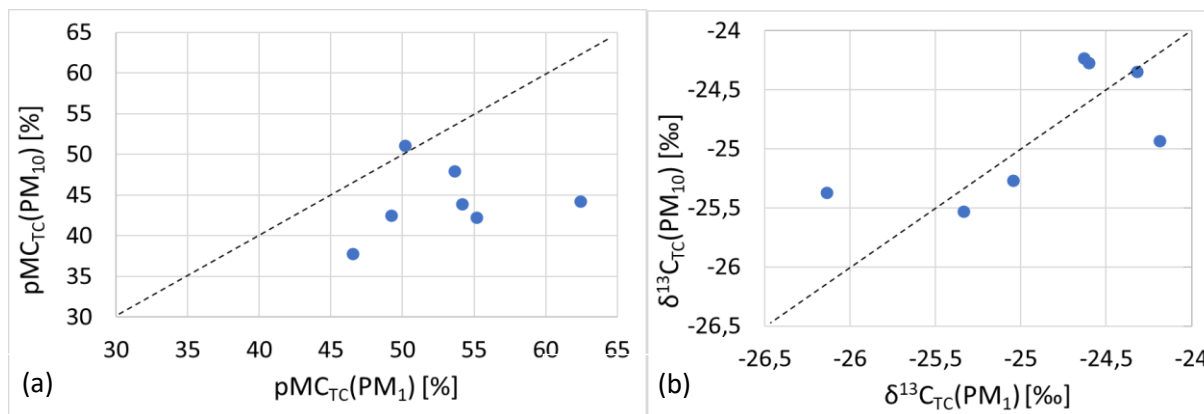


Rys. 23 (a-b) Zależności między składem izotopowym rezerwuaru węgla w zagregowanych próbkach miesięcznych (a) pMC_{TC} oraz (b) $\delta^{13}C_{TC}$ frakcji PM_{10} oraz PM_1 , badanych w ramach niniejszej rozprawy.

Jak wynika z rysunku 23 (a-b), stężenie pyłu zawieszonego w przypadku obu badanych frakcji miało niewielki wpływ na zmierzone wartości $\delta^{13}C_{TC}$. Obliczony współczynnik determinacji R^2 przyjmuje bardzo zbliżone wartości: 0,2697 dla frakcji PM_1 i 0,2845 dla frakcji PM_{10} , może to świadczyć o braku wpływu wielkości frakcji na wartość $\delta^{13}C_{TC}$. Nieco inaczej przedstawiają się zależności między stężeniem pyłu zawieszonego a zawartością radiowęgla w badanych próbkach. W tym przypadku współczynnik determinacji R^2 wynosi 0.194 dla frakcji PM_{10} , natomiast dla frakcji PM_1 jest zdecydowanie wyższy i wynosi 0.4411. Widać więc, że istnieje tutaj słaba zależność między stężeniem pyłu zawieszonego a zawartością radiowęgla. Zależność ta, wskazuje na tendencję, że im wyższe jest stężenie pyłu, tym procent węgla współczesnego spada. Ma to swoje uzasadnienie dla badanego okresu, ponieważ

najwyższe stężenia pyłu zawieszonego obu frakcji notowane były w miesiącach chłodniejszych (w trakcie sezonu grzewczego), kiedy wzrasta wykorzystanie węgla kamiennego dla celów grzewczych, a więc materiału fosylnego, dla którego $pMC=0$. Stąd dodatek do rezerwuaru węglowego pyłów ze źródeł pozbawionych radiowęglu obniżał wartość pMC dla próbek reprezentujących miesiące chłodniejsze.

Porównanie wartości $\delta^{13}C_{TC}$ oraz pMC_{TC} zmierzonych dla frakcji PM_1 i PM_{10} dla 7 miesięcy (kwiecień 2018, październik 2018, listopad 2018, grudzień 2018, styczeń 2019, luty 2019 oraz marzec 2019) zostało przedstawione na rysunku 24 (a-b).



Rys. 24 (a-b) Zależność między $pMC_{TC}(PM_1)$ i $pMC_{TC}(PM_{10})$ (a), - oraz między $\delta^{13}C_{TC}(PM_1)$ i $\delta^{13}C_{TC}(PM_{10})$ (b), dla zagregowanych próbek miesięcznych PM_1 oraz PM_{10} (por. tabela 11).

Jak widać na rysunku 24, frakcja PM_1 charakteryzuje się generalnie większym poziomem radiowęglu w próbkach w porównaniu z frakcją PM_{10} . Prawdopodobnie ma to związek z tym, iż większa ilość substancji biogenicznych znajduje się we frakcji drobniejszej (PM_1), ale także z tym, że większa ilość frakcji węglowej zubożonej w radiowęgiel (związanej m.in. z procesami spalania węgla) znajduje się we frakcji grubszej (PM_{10}).

W wyniku nawiązanej współpracy z Instytutem Paula Scherrera w ramach programu COST „COLOSSAL”, o której wspomiano w rozdziale 5.1, przeprowadzone zostały komplementarne analizy radiowęglowe dotyczące wyłącznie frakcji PM_1 pyłu zawieszonego, na próbkach dobowych pobranych w tej samej lokalizacji, za pomocą tych samych poborników, w okresie od stycznia 2018 do września 2018 roku. Zastosowana metoda polegała na spalaniu próbki w czystym O_2 w temperaturze 850 °C przy użyciu analizatora elementarnego (Salazar i in. 2015), a następnie analizie radiowęglowej (zapewniającej pomiar stosunku $^{14}C/^{12}C$) za pomocą sprzężonego z nim dedykowanego akceleratora MICADAS AMS (ang. *Mini CARbon Dating System, accelerator mass spectrometer*) wyposażonego w gazowe źródło jonów (Ruff i in. 2007; Synal i in. 2007; Szidat i in. 2014). W ten sposób przebadano 62 próbki na zawartość frakcji współczesnej f_M w węglu całkowitym (TC) oraz 20 próbek na zawartość frakcji współczesnej f_M w węglu elementarnym (EC). Takie podejście, uzupełnione o analizy OC/EC wykonane metodą termo-optyczną z wykorzystaniem analizatora OC/EC Sunset Laboratory Inc., pozwoliło w efekcie na wyznaczenie frakcji współczesnej f_M w węglu organicznym (OC), a następnie na wyznaczenie stężenie węgla organicznego we frakcji fosylnej badanych próbek. Te oraz pozostałe wyniki, otrzymane w ramach ww. współpracy badawczej posłużyły do wnikliwej analizy źródeł aerozoli organicznych w Krakowie w badanym okresie (Casotto i in. 2022). W cytowanym artykule wykazano że głównym źródłem aerozoli organicznych w zimie były wtórne aerozole organiczne (78 % w przypadku PM_1 oraz 57 % w przypadku PM_{10}), natomiast wiosną i w lecie były to źródła biogeniczne (35 % PM_1 oraz 54 % w przypadku PM_{10}).

7.8.1 Zmienność sezonowa źródeł pyłu PM₁ i PM₁₀ na podstawie bilansu masowo-izotopowego

Układ *równań* (26-28) został wykorzystany do wyznaczenia udziałów masowych węgla pochodzącego z emisji biogenicznych, ze spalania węgla kamiennego oraz emisji związanych z transportem drogowym (odpowiednio F_{bio} , F_{coal} , F_{traff}), obecnych we frakcji węglowej analizowanych próbek PM₁₀ oraz PM₁. Układ *równań* (26-28) rozwiązano oddzielnie dla czterech pór roku. Rozdział miesięcy na poszczególne pory roku zastosowany w tej pracy został przedstawiony w *tabeli 11* w rozdziale 7.8. Wyniki uzyskane poprzez rozwiązanie układu *równań* (26-28) przedstawione zostały w *tabeli 13* oraz na *rysunku 25 (a-b)*. W tabeli zamieszczono również wartości parametrów $\delta^{13}C_{bio}$, $\delta^{13}C_{coal}$, $\delta^{13}C_{traff}$, pMC_{bio} oraz pMC_{traff} przyjęte dla poszczególnych pór roku na podstawie dyskusji przeprowadzonej w rozdziale 6.4.

Tabela 13. Uzyskane udziały masowe poszczególnych źródeł emisji oraz wartości zastosowanych parametrów dla poszczególnych pór roku dla frakcji PM₁ i PM₁₀ pyłu zawieszonego.

Pora roku	$\delta^{13}C_{bio}$ [‰]	$\delta^{13}C_{coal}$ [‰]	$\delta^{13}C_{traff}$ [‰]	pMC _{bio} [%]	pMC _{traff} [%]	Średnie stężenie pyłu PM ₁ [$\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$]	F_{bio} [%]	F_{coal} [%]	F_{traff} [%]
wiosna	-25,4	-23,3	-27,6	105	10	10,90	54,9	13,1	32
lato	-25,4	-23,3	-27,6	105	10	12,94	54,7	9	36,3
jesień	-25,4	-23,3	-27,6	115	10	22,68	42,9	32,9	24,2
zima	-25,4	-23,3	-27,6	115	10	15,29	43,1	40,6	16,3
Pora roku	$\delta^{13}C_{bio}$ [‰]	$\delta^{13}C_{coal}$ [‰]	$\delta^{13}C_{traff}$ [‰]	pMC _{bio} [%]	pMC _{traff} [%]	Średnie stężenie pyłu PM ₁₀ [$\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$]	F_{bio} [%]	F_{coal} [%]	F_{traff} [%]
wiosna	-25,4	-23,3	-27,6	105	10	35,88	39,3	31,7	28,9
lato	-25,4	-23,3	-27,6	105	10	32,17	53,4	28,7	17,9
jesień	-25,4	-23,3	-27,6	115	10	48,99	34	30,3	35,7
zima	-25,4	-23,3	-27,6	115	10	45,33	38,8	49,2	12



Rys. 25 (a-b) Sezonowa zmienność udziałów masowych węgla pochodzącego z emisji biogenicznych, ze spalania węgla kamiennego oraz emisji związanych z transportem drogowym (odpowiednio F_{biog} , F_{coal} , F_{traff}), obecnych we frakcji węglowej analizowanych próbek PM_{10} (a) oraz PM_1 (b) pobieranych w Krakowie w okresie 21.04.2018 – 19.03.2019r., wyznaczona na podstawie bilansu masowo-izotopowego (równania 26-28).

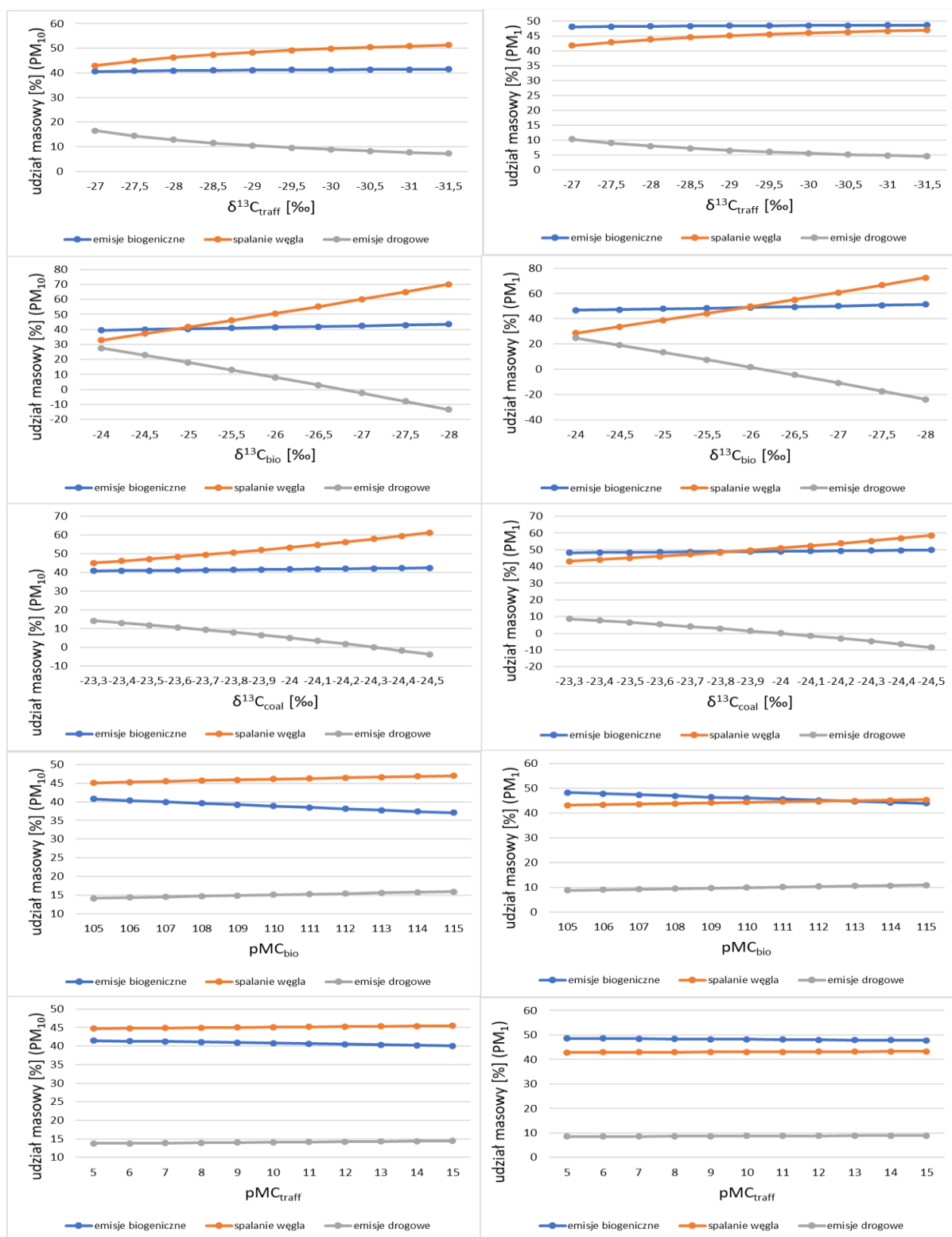
Wiosną i latem, dominującym źródłem węgla we frakcji PM_1 okazały się emisje biogeniczne; ich udział był na poziomie 55%. Związane są one ze spalaniem biomasy, a także z emisjami z biosfery związanymi z okresem wegetacyjnym roślin (emisje pyłków i zarodników oraz lotnych związków organicznych). Na drugim miejscu plasują się emisje z sektora drogowego (ok. 32 % wiosną i ok. 36 % latem). Najmniejszy udział wykazują emisje związane z przemysłowym spalaniem węgla (ok. 13 %

wiosną i ok. 9 % latem). Obraz źródeł emisji dla PM_{10} zmienia się w okresie grzewczym (jesień – zima). Składowa biogeniczna emisji, za którą w tym okresie odpowiada głównie spalanie biomasy, zmniejsza się do ok. 44%. Znacząco wzrasta udział emisji związanych ze spalaniem węgla, do ok. 41 % jesienią i ok. 49 % zimą. Emisje związane z transportem drogowym maleją do ok. 15 % i ok. 7 %, odpowiednio jesienią i zimą. Te zmniejszone w stosunku do ciepłej pory roku wartości procentowe dla źródeł pochodzących z emisji drogowych nie świadczą jednak o zmniejszonym ruchu samochodowym w Krakowie jesienią i zimą; raczej wynikają ze zwiększenia rezerwuaru węgla we frakcji PM_{10} w tych porach roku związanego ze wzrostem emisji ze spalania biomasy i węgla kamiennego dla celów grzewczych w tym okresie.

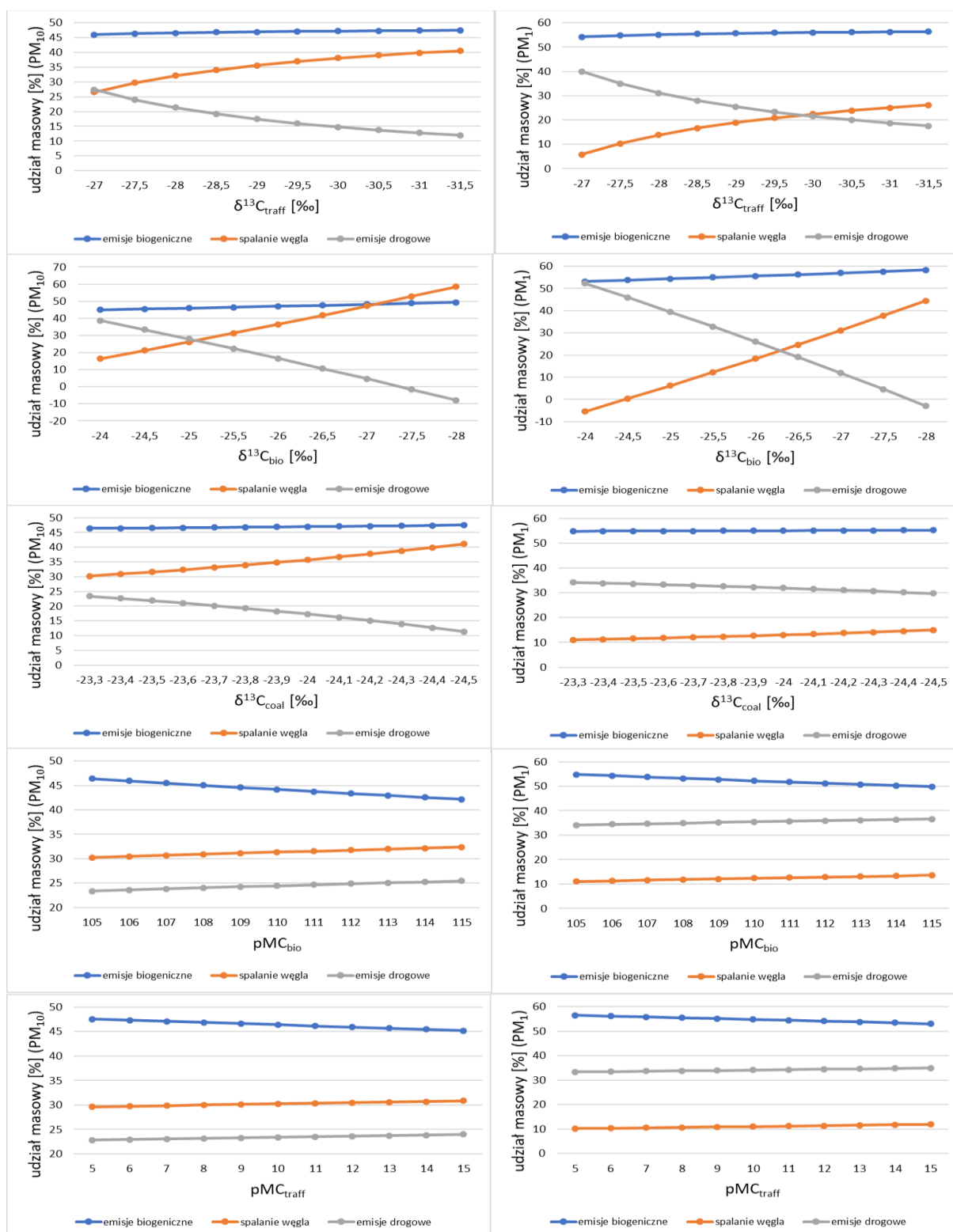
Podobne relacje między źródłami emisji obserwowane są dla frakcji PM_{10} pyłu zawieszonego. Zimą, udział emisji związanych z transportem drogowym wynosi tylko 3,5 %, przy udziale emisji związanych ze spalaniem węgla wynoszącym aż ok. 57 % (najwyższy udział tego źródła emisji dla wszystkich pór roku i dla obu badanych frakcji pyłu zawieszonego) oraz emisji biogenicznych stanowiących 39,5 %. Te dwa rodzaje emisji zdecydowanie dominują składową węglową frakcji PM_{10} pyłu zawieszonego. Dla pozostałych pór roku emisje biogeniczne stają się dominującą składową w okresie letnim (ok. 53 %), przy nieco niższych wartościach (ok. 39 % i 35 %) odpowiednio w okresie wiosennym i jesiennym. Udział emisji związanych z transportem drogowym zmienia się w zakresie od ok. 18 % latem do ok. 29 % wiosną; jesienią udział procentowy tego źródła był tylko nieco niższy i wynosił ok. 28 %. Jeśli chodzi o emisje związane ze spalaniem węgla kamiennego, to zgodnie z oczekiwaniem ich udział procentowy we frakcji węglowej PM_{10} w zimie jest największy i wynosi ok. 57 %. Jesienią wynosi on ok. 37 %. Jednakże udziały tego źródła emisji wiosną i latem wydają się nadspodziewanie wysokie (ok. 32 % wiosną i ok. 29 % latem), biorąc pod uwagę chociażby udziały tego źródła uzyskane dla frakcji PM_{10} . Oczywiście, tak jak i w przypadku cząstek pyłu zawieszonego o mniejszej średnicy (PM_{10}), częściowo za ten stan rzeczy można obarczyć źródła przemysłowe. Jednakże wydaje się, że udziały emisji drogowych wiosną i latem pozostają niedoszacowane w porównaniu do źródeł węglowych. Wydaje się, że pomiar większej ilości próbek reprezentujących okres wegetacyjny, mógłby nieco zmienić obraz otrzymany w ramach bilansu masowo-izotopowego diskutowanego w niniejszym rozdziale. Potwierdzają to również przeprowadzone wcześniej badania i bilans masowo-izotopowy przeprowadzony dla frakcji $PM_{2.5}$ osobno dla lata 2017 i zimy 2018 (Zimnoch i in. 2020a), gdzie dominującą składową w sezonie letnim była składowa biogeniczna (52,3 %), następną w kolejności była składowa związana z emisjami powiązanymi z transportem drogowym (40,5 %), a ta związana ze spalaniem węgla wynosiła tylko (7,2 %). Proporcje zmieniły się diametralnie w okresie zimowym: udział składowych wynosił odpowiednio 37,1 % (biogeniczna), 8,6 % (emisje związane z transportem) oraz 54,3 % (emisje związane ze spalaniem węgla).

Przeprowadzono analizę czułości obliczeń bilansowych związaną z przyjętymi wartościami sygnatur izotopowych, wykonanych dla frakcji PM_{10} i $PM_{2.5}$, oddzielnie dla sezonu grzewczego i niegrzewczego. Sezon grzewczy reprezentowany był przez pory roku jesień i zimą, a niegrzewczy przez lato i wiosnę (por. rysunek 26 (a-b)).

a)



b)



Rys. 26 (a-b) Analiza czułości rozwiązań bilansu masowo-izotopowego na założone zmiany parametrów tego bilansu wykonana dla frakcji PM₁ i PM₁₀, oddzielnie dla sezonu grzewczego (a) i niegrzewczego (b). Parametry zakładane w bilansie: $\delta^{13}C_{traff}$, $\delta^{13}C_{coal}$, $\delta^{13}C_{bio}$, pMC_{bio} , pMC_{traff} .

Analiza pokazała podobne tendencje w przypadku obu frakcji pyłu zawieszonego (PM₁ i PM₁₀). Wykazano, że maksymalny parametr wpływu k - zdefiniowany jako stosunek procentowej zmiany

wyliczanej składowej bilansu masowo-izotopowego do jednostkowej zmiany danego parametru przyjmowanego w obliczeniach bilansowych, nie przekracza w przypadku obliczania składowych pMC 0,5 % wyliczonego udziału masowego na procent węgla współczesnego, zarówno w okresie grzewczym jak i niegrzewczym. Z kolei w przypadku składu izotopowego $\delta^{13}\text{C}$ pokazano, że w okresie grzewczym największy wpływ miała sygnatura izotopowa źródeł związanych ze spalaniem węgla $\delta^{13}\text{C}_{\text{coal}}$ osiągająca maksymalną wartość k równą 14,9 ‰, następna w kolejności była sygnatura izotopowa źródeł z emisji biogenicznych $\delta^{13}\text{C}_{\text{bio}}$ osiągająca maksymalną wartość 13 ‰. Bilans w okresie grzewczym jest mało czuły na zmiany sygnatury izotopowej źródeł związanych z emisjami drogowymi $\delta^{13}\text{C}_{\text{traff}}$, gdyż maksymalnie wartość k wynosiła 3,7 ‰. Natomiast poza okresem grzewczym, największy wpływ na wielkości udziałów wyznaczanych w bilansie masowo-izotopowym miała sygnatura izotopowa źródeł z emisji biogenicznych $\delta^{13}\text{C}_{\text{bio}}$ – parametr wpływu k wyniósł maksymalnie 14,5 ‰. Następna w kolejności była sygnatura izotopowa źródeł związanych ze spalaniem węgla $\delta^{13}\text{C}_{\text{coal}}$ osiągająca maksymalną wartość k równą 10,5 ‰, a na końcu plasowała się ponownie sygnatura izotopowa źródeł związanych z emisjami drogowymi $\delta^{13}\text{C}_{\text{traff}}$ – k wynoszący 8,9 ‰.

7.9 Identyfikacja źródeł emisji zanieczyszczeń pyłowych przy zastosowaniu dodatniej faktoryzacji macierzy (PMF)

W wyniku modelowania receptorowego PMF danych uzyskanych w ramach niniejszej rozprawy otrzymano pięć czynników (źródeł emisji pyłu zawieszonego). Zostały one scharakteryzowane w tabeli 14. Pierwszy czynnik (WB), identyfikowany poprzez wysokie udziały OC, EC, lewoglukoza, Cl, NO_3^- , SO_4^{2-} , K oraz Na^+ , które reprezentowały istotny odsetek ich całkowitego stężenia, przyporządkowany został procesom spalania paliw stałych, w szczególności węgla kamiennego i biomasy. Drugi czynnik (SIA) identyfikowany poprzez wysokie udziały NO_3^- , SO_4^{2-} oraz NH_4^+ wiązany jest z obecnością nieorganicznych aerozoli wtórnych opisanych szerzej w rozdziale 3.2.2.1. Trzeci czynnik (EK) identyfikowany poprzez udziały OC, EC, NO_3^- , SO_4^{2-} , Cu, Fe oraz Zn powiązany jest głównie z emisją drogową tj. tą powodowaną głównie transportem samochodowym, z którym wiąże się spalanie paliw ciekłych, ale też ścieranie opon, klocków i tarcz hamulcowych, a także zużycie asfaltu itp. Czwarty czynnik (PG) to emisje glebowe, charakteryzowane głównie przez udział składników mineralnych (K, Ca, Na^+ , Cl, Fe, As, Ti, Pb, Ni). Ostatni, piąty czynnik (PP) to emisje pochodzące z przemysłu i z innych niezidentyfikowanych źródeł. Składniki chemiczne identyfikujące ten czynnik to m.in. Co, Cr, Fe, Zn, Cu, As, Pb.

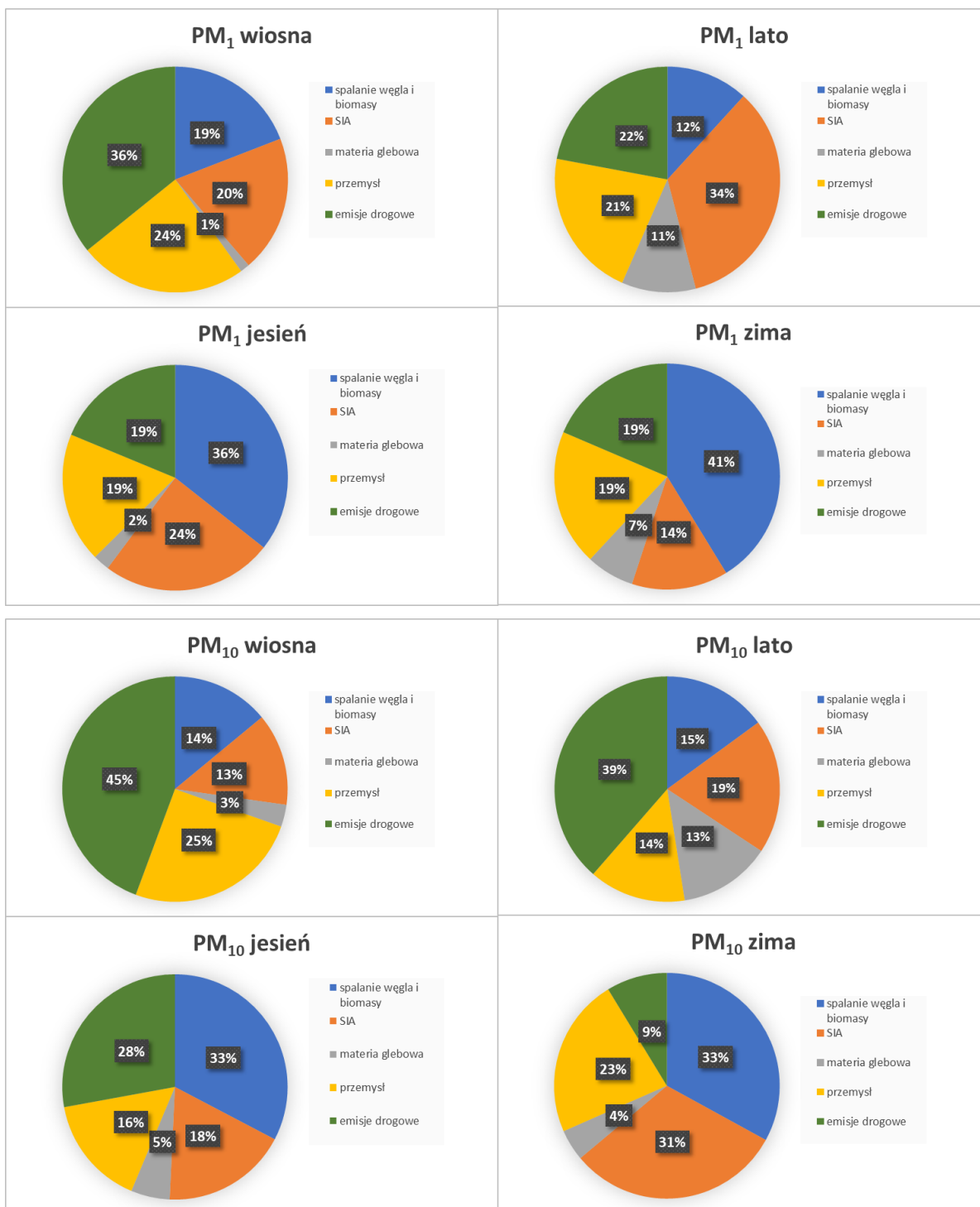
W załączniku II znajdują się szczegółowe sezonowe profile zidentyfikowanych źródeł dla pyłu PM_{10} i PM_{10} , uzyskane na podstawie wyników przeprowadzonej analizy PMF.

Tabela 14. Charakterystyka źródeł otrzymanych poprzez analizę PMF.

Oznaczenie źródła	Rodzaj źródła	Podstawowe składniki wskazujące na rodzaj źródła
WB	Spalanie węgla i biomasy (paliw stałych)	OC, EC, lewoglukoza, Cl, NO_3^- , SO_4^{2-} , K, Na^+
SIA	Wtórne aerozole nieorganiczne	NO_3^- , SO_4^{2-} , NH_4^+
EK	Emisje drogowe	OC, EC, NO_3^- , SO_4^{2-} , Cu, Fe, Zn
CM	Materia glebowa	K, Ca, Na^+ , Cl, Fe, As, Ti, Pb, Ni

PP	Przemysł i pozostałe niezidentyfikowane źródła pyłu	Co, Cr, Fe, Zn, Cu, As, Pb
----	---	----------------------------

Na rysunku 27 przedstawiono udziały źródeł emisji dla frakcji PM_{10} i PM_{10} pyłu zawieszonego w Krakowie w przekroju sezonowym, zidentyfikowane na podstawie modelowania PMF.



Rys. 27 Procentowe udziały źródeł emisji dla frakcji PM_{10} i PM_{10} pyłu zawieszonego w Krakowie w przekroju sezonowym, zidentyfikowane na podstawie modelowania PMF.

Przedstawione wyniki jednoznacznie wskazują na dominację źródeł związanych ze spalaniem paliw stałych (węgla i biomasy) w okresie jesienno-zimowym w przypadku obu frakcji. Jesienią i zimą czynnik ten stanowił odpowiednio 36 % i 41 % w przypadku PM_1 oraz po 33 % dla obu wymienionych pór roku w przypadku PM_{10} , natomiast wiosną i latem odpowiednio 19 % i 12 % dla PM_1 oraz 14 % i 15 % dla PM_{10} . Udział źródła zidentyfikowanego jako SIA (wtórne nieorganiczne aerozole atmosferyczne) był zróżnicowany w zależności od pory roku i frakcji. Dla PM_{10} SIA stanowiły od 13 % wiosną do 31 % zimą, a dla PM_1 od 14 % zimą do 34 % latem. Duży udział SIA odnotowany w sezonie zimowym dla frakcji PM_{10} jest spowodowany wyższym stężeniem ich prekursorów w powietrzu na skutek emisji związanych ze spalaniem paliw kopalnych, ale też niższymi temperaturami oraz dużą wilgotnością powietrza. Wysoki udział tego czynnika dla frakcji PM_1 w sezonie letnim, może być uzasadniony wysokim stężeniem SO_4^{2-} i NH_4^+ . Udział tych składników w profilu źródłowym SIA dla modelowania PMF przeprowadzonego dla tej pory roku wynosi w obu przypadkach blisko 51 %, stąd jest on wyższy niż w pozostałych profilach utworzonych dla tej pory roku. Ma to swoje uzasadnienie, gdyż SIA mogą się tworzyć także w procesach fotochemicznych. Sprzyja temu m.in. wyższa temperatura powietrza. Emisje drogowe związane ze spalaniem paliw ciekłych, ale też ścieraniem klocków, tarcz hamulcowych i opon oraz asfaltu stanowiły dla frakcji PM_{10} od 9 % zimą do 45 % wiosną, a dla frakcji PM_1 od 19 % jesienią oraz zimą do 36 % wiosną. Jak widać, czynnik ten wykazuje odwrotną tendencję niż czynnik związany ze spalaniem paliw stałych, czyli mniejsze stężenia notowane były w miesiącach chłodniejszych. Szczególnie duże różnice widać w obu frakcjach między zimą i wiosną. Może tutaj zachodzić podobna relacja, jak ta uzyskana w ramach przeprowadzonych badań izotopowych i wyliczonego dla nich bilansu masowo-izotopowego. Mianowicie, duże emisje związane ze spalaniem paliw stałych (węgla kamiennego i biomasy), dominują jesienią i zimą, przez co udział procentowy emisji drogowych w tych porach roku jest nieco niższy.

Czynnik identyfikowany jako materia glebowa, związany przede wszystkim z obecnością pierwiastków skorupy ziemskiej, procesami ich resuspensji z pyłu ulicznego, ale także solą drogową, utrzymuje się na niskim poziomie w przeciągu całego okresu pomiarowego. Maksymalne wartości odnotowano dla obu badanych frakcji latem wynoszą odpowiednio 13 % dla frakcji PM_{10} i 11 % dla frakcji PM_1 . Zdecydowana większość pierwiastków skorupy ziemskiej nie wykazuje znaczących zmian w stężeniu mierzonym w pyłe zawieszonym, związanych ze zmianą pór roku. Niektóre z nich wykazują nieco wyższe stężenia w okresie zimowym. Są to m.in. K (marker spalania biomasy), Br (związany ze spalaniem węgla), czy Cl (również związany ze spalaniem węgla, ale także obecny w soli, która stosowana jest do odładzania chodników i ulic). W metodzie rekonstrukcji masy pyłu zawieszonego (przy mniejszych udziałach procentowych) wyższe udziały materii glebowej również notowano latem a także wiosną. Jest to związane głównie z procesami resuspensji pyłu ulicznego, a także niższym ogólnym stężeniem aerozoli atmosferycznych w ciepłych porach roku, który lepiej uwypatnia obecność pierwiastków związanych z pyłem glebowym.

Ostatnia kategoria źródeł (PP) rozważana w modelowaniu PMF jest związana z przemysłem, ale także pozostałymi niezidentyfikowanymi źródłami pyłu zawieszonego. Jego profile różnią się od siebie w zależności od frakcji i pory roku. Nie wykazuje ona wyraźnej zmienności sezonowej, w porównaniu do pozostałych rozważanych kategorii. We frakcji PM_{10} jej udział procentowy waha się od 14 % latem do 25 % wiosną, a we frakcji PM_1 od 19 % jesienią i zimą do 24 % wiosną. Brak widocznej tendencji sezonowej w przypadku identyfikacji tego czynnika wydaje się jak najbardziej uzasadniony. Emisje przemysłowe w znacznej mierze nie zależą od pory roku, są to emisje całoroczne, zależne od skali produkcji danego zakładu oraz jego specyfiki. Poza tym, należy wziąć pod uwagę wpływ na atmosferę Krakowa mas powietrza napływających z konurbacji górnośląskiej i innych obszarów zurbanizowanych i uprzemysłowionych.

W Polsce modelowanie PMF zostało zastosowane do badania źródeł pyłu zawieszonego w 4 miastach wojewódzkich tj. we Wrocławiu (Szałata i in. 2017), Krakowie (Samek i in. 2017; Samek i in. 2018; Samek i in. 2020a; Samek i in. 2020b), Poznaniu (Chlebowska-Styś 2020) i Warszawie (Juda-Rezler i in. 2020; Reizer i in. 2021). Każde z tych miast ma nieco inną charakterystykę, zatem uzyskane

wyniki mogą się od siebie różnić. Ponadto, na ewentualne różnice może mieć wpływ również czas (rok) poboru próbek, wielkość pobieranej frakcji, czy wreszcie rodzaj badań chemicznych, na których to modelowanie bazuje. Najczęściej w modelowaniu PMF była brana pod uwagę frakcja $PM_{2.5}$, rzadziej PM_1 i PM_{10} . Dodatkowo autorzy wyróżniają różną liczbę zidentyfikowanych czynników (od 3 do 7), co jeszcze bardziej utrudnia porównanie wyników uzyskanych na terenie kraju.

Na przykładzie wyników uzyskanych we Wrocławiu na bazie kampanii pomiarowej przeprowadzonej w okresie zimowo-wiosennym 2009 roku, autorzy wyodrębnili 4 typy źródeł emisji pyłu $PM_{2.5}$. Wyodrębniono okres zimowy i wiosenny. W okresie zimowym dominowały paleniska domowe 73 %, przed motoryzacją 16 %, a w okresie wiosennym motoryzacja 46 % przed energetyką 22 % (paleniska domowe stanowiły 12 %) (Szałata i in. 2017). Wyniki z okresu wiosennego są bardzo zbliżone dla tych uzyskanych dla frakcji PM_{10} w ramach niniejszej pracy.

W Poznaniu przeprowadzono dwie kampanie pomiarowe, reprezentujące okres grzewczy (25.10-22.11.2016) i pozagrzewczy (05.06-04.07.2017). Do modelowania PMF wybrano frakcję $PM_{2.5}$ i porównano wyniki otrzymane dla stacji komunikacyjnej i tła miejskiego. Wyróżniono 4 czynniki: emisje z komunikacji, emisje z sektora komunalno-bytowego, SIA związane z procesami spalania i pył mineralny. Modelowanie pokazało, że w okresie grzewczym czynnik zidentyfikowany jako SIA wynosił od 28-45 % w zależności od stacji. Emisje z komunikacji wahały się, w zależności od stacji, od 8-12 % w sezonie grzewczym do 45-53 % w sezonie pozagrzewczym, co może wskazywać na podobną zależność jak ta uzyskana w niniejszej pracy (Chlebowska-Styś 2020). W okresie grzewczym emisje z sektora komunalno-bytowego wynosiły od 36 % do 55 %, a w okresie pozagrzewczym od 7 % do 9 %.

W Warszawie przeprowadzono modelowanie PMF zarówno dla próbek pobranych w stosunkowo krótkim przedziale czasowym (18.02.2016-10.03.2016, ale z rozdzielczością godzinową), jak również w okresie rocznym (Juda-Rezler i in. 2020; Reizer i in. 2021). Z rozdzielczością godzinową pobierano dwie frakcje pyłu: PM_{10} oraz $PM_{2.5}$. W ramach modelowania PMF zidentyfikowano 5 źródeł emisji (frakcja PM_{10}) oraz 7 źródeł emisji (frakcja $PM_{2.5}$). Wśród 7 źródeł wyróżniono: procesy przemysłowe, spalanie węgla i drewna, sól drogową, pył drogowy, emisje drogowe, wtórne SO_4^{2-} oraz źródło związane z chlorkami (Reizer i in. 2021).

W Warszawie w 2016 roku przeprowadzono również roczny pobór próbek $PM_{2.5}$, dla których wyróżniono 6 źródeł emisji (Juda-Rezler i in. 2020). Porównanie wyników uzyskanych dla Warszawy z tymi uzyskanymi w ramach niniejszej rozprawy doktorskiej dla Krakowa wykazuje bardzo duże podobieństwa w charakterystyce źródeł zanieczyszczeń w porach roku takich jak np. wiosna i zima, a także na przestrzeni całego roku. Widać np. że suma 3 czynników zidentyfikowanych w Warszawie na przestrzeni roku (przetwórstwo stali, pył mineralny/prace konstrukcyjne, wysokotemperaturowe procesy) wynosiła 23,1 %, co należy porównać z 2 czynnikami (materia glebowa, przemysł i inne) rozważanymi w niniejszej pracy, dla których uzyskano średnie roczne wartości ok. 26 % (zarówno dla frakcji PM_1 jak i PM_{10}). Z kolei udział źródeł, związanych ze spalaniem węgla i biomasy + SIA stanowił 60 % dla frakcji PM_1 oraz 44 % dla frakcji PM_{10} . Dla porównania, wyniki uzyskane dla Warszawy dla frakcji $PM_{2.5}$ stanowiły 45,6 %. Ostatnim czynnikiem, który warto porównać, są emisje drogowe – w przypadku Warszawy ich suma dla frakcji $PM_{2.5}$ wyniosła 31,3 %, z kolei w Krakowie (niniejsza praca) dla frakcji PM_{10} stanowiły one 30 %, a dla frakcji PM_1 24 %.

W Krakowie powstało kilka prac dotyczących modelowania PMF (Samek i in. 2017; Samek i in. 2018; Samek i in. 2020a; Samek i in. 2020b). Wyróżniano w tych pracach od 3 do 6 źródeł emisji. W artykule z 2020 roku scharakteryzowano 4 czynniki na podstawie próbek frakcji $PM_{2.5}$ pobranych w latach 2018 -2019 (Samek i in. 2020b). W ujęciu rocznym najlepszą zgodność między wynikami tej pracy, a przytoczonym artykułem otrzymano dla SIA ($PM_{2.5}$: 24 %) oraz czynnika związanego z materią glebową ($PM_{2.5}$: 5 %) (Samek i in. 2020b), przy odpowiednio: 23 %, 5 % (PM_1) oraz 20 %, 7 % (PM_{10}) uzyskanych w ramach niniejszej pracy. Inaczej było w przypadku spalania węgla i biomasy: 43 % oraz emisji drogowych + przemysłu (28 %) (Samek i in. 2020b), przy odpowiednio: 27 %, 45 % (PM_1) oraz 24 %, 32 % (PM_{10}) (węgiel i biomasa, emisje drogowe + przemysł i inne). Z kolei w innej pracy, dotyczącej

modelowania PMF frakcji $PM_{2.5}$, obejmującej lato 2017 oraz zimę 2017/2018 (Samek i in. 2020a) uzyskano porównywalne wartości procentowe dla wielu zidentyfikowanych czynników (szczególnie dotyczy to cieplejszych pór roku).

Rozdział 8. Podsumowanie

W ramach niniejszej pracy w okresie jednego roku, od 21.04.2018 do 19.03.2019, przeprowadzono na terenie Krakowa kampanię pomiarową, w ramach której pobierano dobowe próbki dwóch frakcji pyłu zawieszonego: PM_1 oraz PM_{10} . Do tej pory nie prowadzono w Polsce tak długiej kampanii pomiarowej z równoległym poborem frakcji PM_1 oraz PM_{10} obejmującej 12 miesięcy. W wyniku kampanii otrzymano ponad 600 dobowych próbek pyłu zawieszonego, a następnie przeanalizowano co czwartą z nich, uznając, że taka liczba wystarczy do przebadania charakterystyk fizyko-chemicznych składu pyłu zawieszonego na przestrzeni jednego roku oraz określenia zmienności sezonowej źródeł zanieczyszczeń pyłowych w Krakowie. Łącznie przeanalizowano 162 próbki (81 par próbek frakcji PM_1 oraz PM_{10} , zebranych w danym dniu).

Kampania pomiarowa była połączona z udziałem w europejskim programie COST „COLOSSAL” skupiającym naukowców zajmujących się badaniem aerozoli atmosferycznych. W ramach programu koordynowane były analizy mające na celu ocenę zmienności czasowo-przestrzennej ich stężenia i składu fizyko-chemicznego, oraz scharakteryzowanie źródeł emisji aerozoli atmosferycznych w obrębie Europy. Kraków został wytypowany jako jedno z miejsc poboru próbek, ze względu na długotrwałe problemy z jakością powietrza, związane z regularnym przekraczaniem rekomendowanych przez WHO norm stężenia pyłów $PM_{2.5}$ i PM_{10} , głównie w okresie jesienno-zimowym, co wyróżnia go na tle innych, dużych miast europejskich.

W ostatnich latach podejmowano w Krakowie szereg działań administracyjnych mających na celu m.in. ograniczenie spalania paliw stałych złej jakości (Sejmik Województwa Małopolskiego 2016; 2017a). W 2016 roku Sejmik Województwa Małopolskiego podjął uchwałę zakazującą spalania paliw stałych w obrębie aglomeracji krakowskiej (w tym biomasy, drewna i węgla). Uchwała obejmowała używanie takich instalacji jak piece, kominki, czy kotły przydomowe (Sejmik Województwa Małopolskiego 2016). Zakaz ten wszedł w życie 1 września 2019 roku, niecałe 6 miesięcy po zakończeniu prezentowanej w tej pracy kampanii pomiarowej. Stąd niniejsza rozprawa, prezentująca wyniki analiz próbek dwóch różnych frakcji (PM_1 i PM_{10}) pyłu zawieszonego, pobranych w Krakowie na przestrzeni 12 miesięcy, jest najprawdopodobniej ostatnią pracą prezentującą tak szeroki i kompleksowy obraz składu pyłu zawieszonego w powietrzu atmosferycznym i jego źródeł sprzed wprowadzenia ww. zakazu.

W trakcie pracy określono zmienność sezonową źródeł zanieczyszczeń pyłowych powietrza w Krakowie w okresie 2018-2019 w oparciu o badania ich składu chemicznego i izotopowego, co stanowiło główny cel niniejszej pracy.

W pierwszym etapie badań pobrane próbki pyłu zawieszonego PM_1 i PM_{10} zostały poddane szeregowi analiz. Za pomocą metody termo-optycznej badano zawartość węgla organicznego i elementarnego, za pomocą spektrometrii fluorescencji rentgenowskiej z dyspersją energii określono stężenia 17 pierwiastków (Cl, K, Ca, V, Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Br, Rb, Sr, Pb). Wysokosprawna chromatografia anionowymienna z pulsacyjnym detektorem amperometrycznym posłużyła do wykrycia i oznaczenia cukrów, alkoholi cukrowych i anhydrocukrów (w tym: inozytolu, erytrytolu, ksylitolu, lewoglukozy, arabitolu, mannozy, trehalozy, mannitolu, galaktozy, glukozy, fruktozy, galaktozy, celobiozy i sacharozy). Z kolei za pomocą izokratycznej chromatografii jonowej z detektorem konduktometrycznym określono stężenia jonów, w tym anionów (F^- , Cl^- , NO_2^- , Br^- , NO_3^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-}) i kationów (Li^+ , Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+}). Spektrometria stosunków izotopowych oraz akceleratorowa spektrometria mas posłużyły do określenia składu izotopowego węgla (stosunki $^{13}C/^{12}C$ oraz $^{14}C/^{12}C$) w badanych próbkach.

Otrzymane informacje o składzie fizyko-chemicznym badanych próbek posłużyły do scharakteryzowania zmienności sezonowej źródeł emisji pyłu zawieszonego frakcji PM_1 i PM_{10} w ciągu badanego okresu. W tym celu zastosowano następujące metody: (i) metoda rekonstrukcji masy pyłu

zawieszonego, (ii) określenie współczynnika wzbogacenia (EF), (iii) bilans masowo-izotopowy, oraz (iv) dodatnia faktoryzacja macierzy (PMF).

Na podstawie otrzymanych współczynników wzbogacenia EF można było zaklasyfikować poszczególne pierwiastki ze względu na ich pochodzenie (antropogeniczne, mieszane, glebowe i ze skorupy ziemskiej). K, Ca, Ti, Mn uznano za pierwiastki pochodzące ze skorupy ziemskiej/gleby. Ich wysokie udziały procentowe w danym czynniku w późniejszym modelowaniu PMF, wykonanym dla obu frakcji identyfikowano z materią glebową. Większość pozostałych analizowanych pierwiastków miała pochodzenie mieszane lub antropogeniczne (np. Pb, As, Zn, Cu). Stąd, ich wysokie udziały w modelowaniu PMF były identyfikowane ze źródłami związanymi z przemysłem lub z emisjami drogowymi.

W metodzie rekonstrukcji masy pyłu zawieszonego wyróżniono 7 składowych: materię organiczną, węgiel elementarny, SIA (wtórne aerozole nieorganiczne), NaCl, materię glebową/skorupy ziemskiej, pierwiastki śladowe oraz część niezidentyfikowaną. W ramach modelowania PMF wyodrębniono 5 czynników tj. źródeł emisji pyłu zawieszonego: (i) spalanie paliw stałych (węgla i biomasy), (ii) SIA, (iii) materia glebowa, (iv) emisje drogowe, oraz (v) przemysł i inne. Z kolei bilans masowo-izotopowy pozwolił na wyodrębnienie 3 źródeł emisji frakcji węglowej pyłu zawieszonego: (i) emisje związane ze spalaniem węgla kamiennego, (ii) emisje drogowe, oraz (iii) emisje biogeniczne.

Zidentyfikowana w metodzie rekonstrukcji masy pyłu zawieszonego materia organiczna, której największą zawartość w obu frakcjach odnotowano jesienią i zimą (51-64 %) w stosunku do wiosny i lata (27-47 %). Podobną sezonowość przejawia węgiel elementarny. Jego udział w rekonstruowanej masie wzrasta, we frakcji PM₁₀ od wartości 3,1-4,3 % wiosną i latem do 5-5,1 % jesienią i zimą, a we frakcji PM₁ odpowiednio od 6,1-6,5 % do 6,8-7,3 %. Tendencje, które wykazują te składowe zidentyfikowane

w metodzie *mass closure* są również zauważalne w przypadku modelowania PMF. Udział źródła zidentyfikowanego jako spalanie paliw stałych (węgla i biomasy) wzrasta od 12-19 % dla PM₁ w sezonie wiosenno-letnim do 36-41 % w sezonie jesienno-zimowym, a dla PM₁₀ odpowiednio od 14-15 % do 33 %. Podobne wyniki uzyskano w bilansie masowo-izotopowym. Szczególnie widać to na przykładzie frakcji PM₁, gdzie udział masowy źródła związanego ze spalaniem węgla wzrasta od 9-13 % w sezonie wiosenno-letnim do 33-41 % w sezonie jesienno-zimowym. Stosunkowo wysokie udziały procentowe materii organicznej wiosną i latem zidentyfikowane w ramach metody *mass closure* znajdują potwierdzenie w wynikach bilansu masowo-izotopowego, w którym w tych porach roku składowa biogeniczna odgrywa dominującą rolę.

W bilansie masowo-izotopowym dla frakcji PM₁₀ pojawiły się wiosną i latem udziały masowe składnika związanego ze spalaniem węgla kamiennego wynoszące ok. 30 %. Analiza czułości bilansu wykazała, że poza okresem grzewczym, największy wpływ na wielkości wyznaczone w bilansie masowo-izotopowym miała sygnatura izotopowa źródeł z emisji biogenicznych $\delta^{13}\text{C}_{\text{bio}}$, następna w kolejności była sygnatura izotopowa źródeł związanych ze spalaniem węgla $\delta^{13}\text{C}_{\text{coal}}$, a na końcu plasowała się sygnatura izotopowa źródeł związanych z emisjami drogowymi $\delta^{13}\text{C}_{\text{traff}}$. Z kolei wyniki modelowania PMF dla tych pór roku i tej samej frakcji pyłu zawieszonego wskazują na dominację emisji drogowych: 45 % (wiosna), 39 % (lato). Istnieje duże prawdopodobieństwo niedoszacowania emisji drogowych w ww. porach roku w bilansie masowo-izotopowym. Takie prawdopodobieństwo zachodzi również dla zimy (w przypadku obu frakcji), jednak tutaj powodem dominacji udziałów składowej węglowej jest najprawdopodobniej znaczna dodatkowa emisja ze źródeł związanych ze spalaniem węgla, dominująca źródła drogowe, których prognozowany udział w ciągu roku nie powinien podlegać znacznym fluktuacjom.

W zależności od pory roku, udział emisji PM₁₀ związanych z SIA zawierał się w zakresie 11-22 % (metoda *mass closure*), oraz 13-31 % (modelowanie PMF). Z kolei dla frakcji PM₁ udziały te wyniosły odpowiednio 15-22 % i 14-34 %. Szczegółowe porównywanie metod w tym przypadku nie ma większego sensu, gdyż maksymalne/minimalne udziały przypadały czasem w różnych porach roku.

Mogło mieć na to wpływ kilka czynników, np. fakt, że ich szacowanie w metodzie *mass closure* może być dokonane na kilka sposobów, czy to, że udziały NH_4^+ , SO_4^{2-} , NO_3^- mogą także wpływać na inne czynniki (poza SIA) uzyskane w modelowaniu PMF.

Metoda *mass closure* wykazuje wzrost udziału NaCl pomiędzy ciepłymi (wiosna, lato), a zimnymi (jesień, zima) porami roku: od 2,1 % do 4,2 % oraz od 1,3 % do 3,3 %, odpowiednio dla frakcji PM_{10} i PM_{10} . Odzwierciedla to zwiększone zużycie soli drogowej jesienią, a przede wszystkim zimą.

Porównanie wyników uzyskanych dla materii glebowej/skorupy ziemskiej pomiędzy modelowaniem PMF a metodą *mass closure* wskazuje, że w obu metodach miała ona najwyższy udział we frakcji PM_{10} latem, odpowiednio 13 % (PMF) oraz 6 % (*mass closure*). Prawdopodobnie ma to związek z procesami resuspensji pyłu glebowego.

Wnioski płynące z badań opisanych w niniejszej rozprawie można podsumować przez odniesienie się do hipotez badawczych sformułowanych w rozdziale 1:

1. *Analiza składu chemicznego frakcji pyłu zawieszonego PM_{10} i PM_{10} pozwala na dokładniejsze określenie zmienności sezonowej źródeł jego emisji.* Wyniki analiz składu chemicznego i pierwiastkowego dwóch różnych frakcji pyłu zawieszonego, zaprezentowane i szczegółowo przedyskutowane w niniejszej rozprawie, niewątpliwie przyczyniły się do lepszego scharakteryzowania zmienności sezonowej źródeł emisji pyłów zawieszonych w atmosferze Krakowa, potwierdzając tym samym słuszność postawionej hipotezy.

2. *Zastosowanie pomiarów izotopowych frakcji węglowej pyłu zawieszonego połączonej z bilansem masowo-izotopowym pozwala na identyfikację pochodzenia pyłowych zanieczyszczeń powietrza poszczególnych frakcji pyłu zawieszonego, w różnych porach roku.* Analizy składu izotopowego frakcji węglowej próbek pyłu PM_{10} i PM_{10} zebranych w Krakowie w ramach niniejszej rozprawy, umożliwiły wykorzystanie metody bilansu masowo-izotopowego do identyfikacji źródeł emisji węgla obecnego w tych próbkach. Zidentyfikowano i określono udziały w przekroju sezonowym trzech źródeł emisji: (i) emisje związane ze spalaniem węgla kamiennego, (ii) emisje drogowe, oraz (iii) emisje biogeniczne, potwierdzając tym samym pełną przydatność i jej unikatowy charakter w kontekście identyfikacji pochodzenia frakcji węglowej pyłów zawieszonych.

3. *Zastosowanie jednocześnie kilku komplementarnych metod analizy źródeł emisji pyłu zawieszonego pozwala na lepszą interpretację pozyskanych informacji.* Jak pokazano w niniejszej pracy, wyniki uzyskane w ramach kilku zastosowanych równolegle metod identyfikacji źródeł emisji pyłu zawieszonego w atmosferze Krakowa wzajemnie się uzupełniają, pozwalając na lepszą identyfikację tych źródeł i ich udziałów. Stąd, powyższa hipoteza uzyskała pewne potwierdzenie w ramach niniejszej rozprawy.

Obecnie Kraków znajduje się w innej sytuacji prawnej w odniesieniu do działań skierowanych na poprawę jakości powietrza w mieście, niż miało to miejsce w latach 2018-2019. Obowiązuje całkowity zakaz palenia drewnem i węglem w kominkach, piecach i kotłach przydomowych (Sejmik Województwa Małopolskiego 2016). Kolejnym wyzwaniem badawczym w kontekście przedstawionej rozprawy doktorskiej powinno być sprawdzenie, w perspektywie czasowej najbliższych kilku lat, efektywności działań administracyjnych w odniesieniu do jakości powietrza w Krakowie, pod kątem różnych źródeł emisji pyłu zawieszonego, działających w obrębie aglomeracji krakowskiej i poza nią, oraz ich udziałów w obciążeniu pyłem zawieszonym atmosfery Krakowa.

W tym kontekście nie można pominąć przyjętej 26 września 2022 roku przez Sejmik Województwa Małopolskiego zmiany uchwały w sprawie wprowadzenia na obszarze województwa małopolskiego ograniczeń i zakazów w zakresie eksploatacji instalacji, w których następuje spalanie paliw z 2017 roku (Sejmik Województwa Małopolskiego 2017b). Radni województwa małopolskiego

zdecydowali o wydłużeniu terminu wymiany instalacji niespełniających wymagań w zakresie sprawności cieplnej i emisji zanieczyszczeń określonych dla klasy 3, 4 lub 5 według normy PN-EN 303-5:2012, czyli tzw. pieców i kotłów „bezklasowych” z 31 grudnia 2022 roku do 30 kwietnia 2024 roku (Sejmik Województwa Małopolskiego 2022). Zmieniona uchwała obowiązuje w całej Małopolsce, oprócz miast i gmin posiadających odrębne regulacje – jak np. Miasto Kraków.

Indeks skrótów

PM_{0.1}, PM₁, PM_{2.5}, PM₁₀ – (ang. *particulate matter*) mieszanina zawieszonych w powietrzu cząstek o średnicy aerodynamicznej nie większej niż, odpowiednio: 0,1 µm, 1 µm, 2,5 µm i 10 µm

EC – (ang. *elemental carbon*) – węgiel elementarny

OC – (ang. *organic carbon*) – węgiel organiczny

TC – (ang. *total carbon*) – węgiel całkowity

BC – (ang. *black carbon, soot*) – węgiel czarny, sadza

POC – (ang. *primary organic carbon*) – pierwotny węgiel organiczny

SOC – (ang. *secondary organic carbon*) – wtórny węgiel organiczny

VOC – (ang. *volatile organic compounds*) – lotne związki organiczne

SIA – (ang. *secondary inorganic aerosols*) – wtórne nieorganiczne aerozole atmosferyczne

SNA – (ang. *sulphate, nitrate, ammonium*) – jony: siarczanowy(VI), azotanowy(V) i amonowy

f_M – (ang. *fraction modern*) – frakcja współczesna

pMC – (ang. *percent of Modern Carbon*) – procent węgla współczesnego

δ¹³C – odchylenie stosunku izotopowego ¹³C/¹²C w badanej próbce od tożsamesgo stosunku izotopowego we wzorcu referencyjnym, jest miarą zawartości izotopu ¹³C w badanych próbkach, wielkość wyrażana w promilach (‰)

α_{A/B} – współczynnik frakcjonowania izotopowego

ε – wzbogacenie izotopowe

AMS – (ang. *accelerator mass spectrometry*) - akceleratorowa spektrometria mas

IRMS – (ang. *isotope-ratio mass spectrometry*) - spektrometria masowa stosunków izotopowych

IC-CD – (ang. *ion chromatography with a conductometric detector*) - chromatografia jonowa z detektorem konduktometrycznym

EDXRF – (ang. *energy dispersive X-ray fluorescence*) - spektrometria fluorescencji rentgenowskiej z dyspersją energii

HPAE-PAD – (ang. *high-performance anion-exchange chromatography with pulsed amperometric detection*) - wysokosprawna chromatografia anionowymienna z pulsacyjnym detektorem amperometrycznym

LOD – granica wykrywalności substancji

LOQ – granica oznaczalności substancji

nd – (ang. *not detected*) – nie wykryto

MSA – kwas metanosulfonowy

PMF - (ang. *positive matrix factorization*) – dodatnia faktoryzacja macierzy

OM – materia organiczna

CM – materia glebowa

PS – pierwiastki śladowe

N – niezidentyfikowana materia

F_{bio} , F_{coal} , F_{traff} – udziały masowe węgla pochodzącego odpowiednio: z emisji biogenicznych, ze spalania węgla kamiennego oraz emisji związanych z transportem drogowym we frakcji węglowej analizowanych PM

WB – spalanie węgla i biomasy (paliw stałych)

EK – emisje drogowe

PP – przemysł i pozostałe niezidentyfikowane źródła pyłu

EF – (ang. *enrichment factor*) – współczynnik wzbogacenia

WHO – (ang. *World Health Organization*) - Światowa Organizacja Zdrowia

IMGW-PIB – Instytut Meteorologii i Gospodarki Wodnej - Państwowy Instytut Badawczy

Spis tabel

<i>Tabela 1. Oszacowane emisje aerozoli atmosferycznych w 2000 roku (Andreae i Rosenfeld 2008, zmodyfikowano).</i>	14
<i>Tabela 2. Charakterystyka wybranych węglowodanów, alkoholi cukrowych i cukrów bezwodnych.</i>	16
<i>Tabela 3. Źródła emisji pierwiastków do atmosfery.</i>	21
<i>Tabela 4. Liczba wszystkich pojazdów zarejestrowanych w Krakowie w latach 2016-2020 (Urząd Miasta Krakowa 2017; Urząd Miasta Krakowa 2020; Urząd Miasta Krakowa 2021).</i>	27
<i>Tabela 5. Składniki chemiczne zastosowane w analizie PMF frakcji PM₁ i PM₁₀ w poszczególnych porach roku.</i>	39
<i>Tabela 6. Kategorie przyjęte w zastosowanej metodzie rekonstrukcji masy pyłu zawieszonego.</i>	41
<i>Tabela 7. Współczynniki korelacji Pearson'a pomiędzy frakcją PM₁ oraz PM₁₀ pyłu zawieszonego a warunkami metrologicznymi w okresie poboru próbek (21.04.2018 - 19.03.2019) - kolorem zielonym oznaczono istotne współczynniki korelacji dla $p < 0,05$.</i>	46
<i>Tabela 8. Podstawowe parametry statystyczne obliczone dla węgla organicznego i elementarnego w PM₁ i PM₁₀ dla różnych pór roku.</i>	49
<i>Tabela 9. Podstawowe parametry statystyczne obliczone dla jonów tworzących SIA w PM₁ i PM₁₀ dla badanego okresu (21.04.2018-19.03.2019).</i>	52
<i>Tabela 10. Podstawowe parametry statystyczne dla wyznaczonych wartości stężeń wybranych pierwiastków we frakcjach PM₁ i PM₁₀, analizowanych w badanym okresie (21.04.2018-19.03.2019r.).</i>	53
<i>Tabela 11. Próbkę pyłu zawieszonego poddane analizie IRMS i AMS oraz ich przyporządkowanie do pór roku.</i>	65
<i>Tabela 12. Wyniki analiz składu izotopowego węgla ($\delta^{13}C_{TC}$ oraz pMC_{TC}) w zagregowanych próbkach miesięcznych frakcji PM₁₀ oraz PM₁ pyłu zawieszonego.</i>	66
<i>Tabela 13. Uzyskane udziały masowe poszczególnych źródeł emisji oraz wartości zastosowanych parametrów dla poszczególnych pór roku dla frakcji PM₁ i PM₁₀ pyłu zawieszonego.</i>	69
<i>Tabela 14. Charakterystyka źródeł otrzymanych poprzez analizę PMF.</i>	74
<i>Tabela 15. Wartości stężeń pierwiastków zmierzonych w materiale referencyjnym SRM2783 i stężenia certyfikowane wraz z ich niepewnościami.</i>	102
<i>Tabela 16. Granice wykrywalności i oznaczalności pierwiastków w próbkach analizowanych w ramach niniejszej rozprawy (frakcja PM₁₀ i PM₁).</i>	103
<i>Tabela 17. Stężenia roztworów wzorcowych stosowanych do wyznaczenia krzywych kalibracyjnych.</i>	104
<i>Tabela 18. Granice wykrywalności i oznaczalności analizowanych cukrów, alkoholi cukrowych i anhydrocukrów oraz jonów.</i>	105
<i>Tabela 19. Warunki meteorologiczne w Krakowie w okresie pobierania próbek pyłu zawieszonego.</i>	117
<i>Tabela 20. Stężenie PM₁, PM₁₀ oraz stężenia OC, EC w obu frakcjach w badanym okresie (21.04.2018-19.03.2019).</i>	120
<i>Tabela 21. Stężenie jonów we frakcji PM₁ w badanym okresie (21.04.2018-19.03.2019).</i>	123
<i>Tabela 22. Stężenie jonów we frakcji PM₁₀ w badanym okresie (21.04.2018-19.03.2019).</i>	126
<i>Tabela 23. Stężenie cukrów, alkoholi cukrowych i anhydrocukrów we frakcji PM₁ w badanym okresie (21.04.2018-19.03.2019).</i>	129
<i>Tabela 24. Stężenie cukrów, alkoholi cukrowych i anhydrocukrów we frakcji PM₁₀ w badanym okresie (21.04.2018-19.03.2019).</i>	133
<i>Tabela 25. Stężenie wybranych pierwiastków we frakcji PM₁ w badanym okresie (21.04.2018-19.03.2019).</i>	137
<i>Tabela 26. Stężenie wybranych pierwiastków we frakcji PM₁₀ w badanym okresie (21.04.2018-19.03.2019).</i>	141

Spis rysunków

Rys. 1 Porównanie rozmiaru pyłu zawieszonego różnych frakcji na tle średnicy ludzkiego włosa i ziarenka piasku (Li i in. 2017, zmodyfikowano).	12
Rys. 2 Podział źródeł aerozoli ze względu na pochodzenie.	13
Rys. 3 (a-b) Rozkład kierunków (a) i prędkości (b) wiatrów w Krakowie w okresie, w którym prowadzono badania (21.04.2018 – 19.03.2019). Dla 12 dni nie udało się ustalić kierunku wiatru; sumaryczna liczba dni wzięta pod uwagę wyniosła 318.	25
Rys. 4 Zmienność sezonowa temperatury powietrza w Krakowie w okresie, w którym prowadzono badania (21.04.2018-19.03.2019).	26
Rys. 5 Zmienność sezonowa temperatury powietrza i opadów atmosferycznych w Krakowie w okresie 2011-2020.	26
Rys. 6 Liczba pomiarów autobusów według normy emisji, rodzaju właściciela i typu nadwozia (źródło: Yoann i in. 2020).	28
Rys. 7 Lokalizacja poboru próbek pyłu zawieszonego PM_{10} i $PM_{2.5}$ w okresie 24.04.2018 – 19.03.2019 pobornikami DHA-80 firmy DIGITEL.	30
Rys. 8 (a-c), (a) - pobornik wysokoobjętościowy DHA-80, (b) - głowica do poboru próbek PM_{10} , (c) - głowica do poboru próbek $PM_{2.5}$ (www.digitel-ag.com, zmodyfikowano).	31
Rys. 9 Widok przekroju impaktora (Hinds 1999, zmodyfikowano).	32
Rys. 10 Schemat blokowy obrazujący dobór metod analitycznych zastosowanych w tej pracy.	33
Rys. 11 Schemat spektrometru AMS (źródło: www.radiocarbon.pl).	37
Rys. 12 Zmienność stężenia pyłu zawieszonego frakcji PM_{10} i $PM_{2.5}$ w Krakowie w badanym okresie (21.04.2018 – 19.03.2019) w odniesieniu do temperatury powietrza.	45
Rys. 13 Porównanie średniego rocznego stężenia PM_{10} otrzymanego w okresie pomiarowym w ramach niniejszej pracy ze średniorocznymi stężeniami otrzymanymi w latach 2010-2017 przez GIOŚ na stacji monitoringu powietrza przy ul. Bujaka w Krakowie.	46
Rys. 14 Średnie stężenie frakcji węglowej we frakcjach PM_{10} i $PM_{2.5}$ pyłu zawieszonego w Krakowie w poszczególnych porach roku.	48
Rys. 15 Zmienność stężenia pyłu zawieszonego frakcji PM_{10} i $PM_{2.5}$ oraz stężenia jonów NO_3^- , SO_4^{2-} , NH_4^+ w Krakowie w okresie objętym badaniem (21.04.2018-19.03.2019).	51
Rys. 16 (a-f) Zmienność stężenia pyłu zawieszonego frakcji PM_{10} i $PM_{2.5}$ i stężeń pierwiastków K, Ca, Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Br, Rb, Sr oraz Pb w nim zawartych, w Krakowie w okresie pomiarowym (21.04.2018-19.03.2019).	56
Rys. 17 (a-b) Zmienność stężenia lewoglukozy we frakcji PM_{10} (a) oraz $PM_{2.5}$ (b) w Krakowie w badanym okresie (21.04.2018 – 19.03.2019) w odniesieniu do temperatury powietrza.	57
Rys. 18 (a-d) Zależność stężenia lewoglukozy i stężenia potasu oraz stężenia lewoglukozy i stężenia węgla elementarnego, w próbkach pyłu zawieszonego, w badanym okresie, we frakcjach PM_{10} (a, b) oraz $PM_{2.5}$ (c, d).	58
Rys. 19 Rekonstrukcja masy pyłu zawieszonego frakcji PM_{10} i $PM_{2.5}$ dla 4 różnych pór roku wyrażona w jednostkach stężenia oraz % wagowych (OM – materia organiczna, EC – węgiel elementarny, CM – materia glebowa/skorupy ziemskiej, SIA – wtórne jony nieorganiczne, NaCl – sól, PS – pierwiastki śladowe, N – niezidentyfikowana materia).	59
Rys. 20 Współczynniki korelacji Pearson'a dla wyszczególnionych w metodzie mass closure komponentów pyłu PM_{10} i $PM_{2.5}$ (przyjęty poziom istotności $p < 0,05$).	61
Rys. 21 (a-b) Współczynniki wzbogacenia pierwiastków w poszczególnych porach roku we frakcji pyłu PM_{10} (a), oraz $PM_{2.5}$ (b).	63

Rys. 22 Wyniki analiz składu izotopowego węgla ($\delta^{13}C_{TC}$ oraz pMC_{TC}) w zagregowanych próbkach miesięcznych frakcji PM_{10} oraz PM_{10} zestawionych w tabeli 12.	67
Rys. 23 (a-b) Zależności między składem izotopowym rezerwuaru węgla w zagregowanych próbkach miesięcznych (a) pMC_{TC} oraz (b) $\delta^{13}C_{TC}$ frakcji PM_{10} oraz PM_{10} , badanych w ramach niniejszej rozprawy.	67
Rys. 24 (a-b) Zależność między $pMC_{TC}(PM_{10})$ i $pMC_{TC}(PM_{10})$ (a), - oraz między $\delta^{13}C_{TC}(PM_{10})$ i $\delta^{13}C_{TC}(PM_{10})$ (b), dla zagregowanych próbek miesięcznych PM_{10} oraz PM_{10} (por. tabela 11).	68
Rys. 25 (a-b) Sezonowa zmienność udziałów masowych węgla pochodzącego z emisji biogenicznych, ze spalania węgla kamiennego oraz emisji związanych z transportem drogowym (odpowiednio F_{bio} , F_{coal} , F_{traff}), obecnych we frakcji węglowej analizowanych próbek PM_{10} (a) oraz PM_{10} (b) pobieranych w Krakowie w okresie 21.04.2018 – 19.03.2019r., wyznaczona na podstawie bilansu masowo-izotopowego (równania 26-28).	70
Rys. 26 (a-b) Analiza czułości rozwiązań bilansu masowo-izotopowego na założone zmiany parametrów tego bilansu wykonana dla frakcji PM_{10} i PM_{10} , oddzielnie dla sezonu grzewczego (a) i niegrzewczego (b). Parametry zakładane w bilansie: $\delta^{13}C_{traff}$, $\delta^{13}C_{coal}$, $\delta^{13}C_{bio}$, pMC_{bio} , pMC_{traff} .	73
Rys. 27 Procentowe udziały źródeł emisji dla frakcji PM_{10} i PM_{10} pyłu zawieszonego w Krakowie w przekroju sezonowym, zidentyfikowane na podstawie modelowania PMF.	75
Rys. 28 Porównanie wartości zmierzonych i certyfikowanych stężeń pierwiastków (wzorzec SRM2783) w analizach z wykorzystaniem metody EDXRF.	101
Rys. 29 Krzywe kalibracyjne uzyskane dla roztworów wzorcowych badanych cukrów, alkoholi cukrowych i anhydropukrów.	106
Rys. 30 Krzywe kalibracyjne uzyskane dla roztworów wzorcowych badanych anionów.	107
Rys. 31 Krzywe kalibracyjne uzyskane dla roztworów wzorcowych badanych kationów.	108
Rys. 32 PM_{10} wiosna. Profile zidentyfikowanych źródeł (=czynników) przedstawiające stężenie składników (słupki, lewa oś) oraz procentowy udział (pomarańczowe trójkąty, prawa oś) dla pyłu PM_{10} w okresie wiosennym (słupki błędów wskazują niepewności uzyskane podczas analizy, sumaryczny udział danego składnika dla wszystkich sezonów stanowi 100%) (źródło: opracowanie własne na podstawie wyników uzyskanych w modelowaniu PMF wykonanym z użyciem programu EPA PMF 5.0).	109
Rys. 33 PM_{10} lato. Profile zidentyfikowanych źródeł (=czynników) przedstawiające stężenie składników (słupki, lewa oś) oraz procentowy udział (pomarańczowe trójkąty, prawa oś) dla pyłu PM_{10} w okresie letnim (słupki błędów wskazują niepewności uzyskane podczas analizy, sumaryczny udział danego składnika dla wszystkich sezonów stanowi 100%) (źródło: opracowanie własne na podstawie wyników uzyskanych w modelowaniu PMF wykonanym z użyciem programu EPA PMF 5.0).	110
Rys. 34 PM_{10} jesień. Profile zidentyfikowanych źródeł (=czynników) przedstawiające stężenie składników (słupki, lewa oś) oraz procentowy udział (pomarańczowe trójkąty, prawa oś) dla pyłu PM_{10} w okresie jesiennym (słupki błędów wskazują niepewności uzyskane podczas analizy, sumaryczny udział danego składnika dla wszystkich sezonów stanowi 100%) (źródło: opracowanie własne na podstawie wyników uzyskanych w modelowaniu PMF wykonanym z użyciem programu EPA PMF 5.0).	111
Rys. 35 PM_{10} zima. Profile zidentyfikowanych źródeł (=czynników) przedstawiające stężenie składników (słupki, lewa oś) oraz procentowy udział (pomarańczowe trójkąty, prawa oś) dla pyłu PM_{10} w okresie zimowym (słupki błędów wskazują niepewności uzyskane podczas analizy, sumaryczny udział danego składnika dla wszystkich sezonów stanowi 100%) (źródło: opracowanie własne na podstawie wyników uzyskanych w modelowaniu PMF wykonanym z użyciem programu EPA PMF 5.0).	112
Rys. 36 PM_{10} wiosna. Profile zidentyfikowanych źródeł (=czynników) przedstawiające stężenie składników (słupki, lewa oś) oraz procentowy udział (pomarańczowe trójkąty, prawa oś) dla pyłu PM_{10} w okresie wiosennym (słupki błędów wskazują niepewności uzyskane podczas analizy, sumaryczny udział danego składnika dla wszystkich sezonów stanowi 100%) (źródło: opracowanie własne na podstawie wyników uzyskanych w modelowaniu PMF wykonanym z użyciem programu EPA PMF 5.0).	113
Rys. 37 PM_{10} lato. Profile zidentyfikowanych źródeł (=czynników) przedstawiające stężenie składników (słupki, lewa oś) oraz procentowy udział (pomarańczowe trójkąty, prawa oś) dla pyłu PM_{10} w okresie letnim (słupki błędów wskazują niepewności uzyskane podczas analizy, sumaryczny udział danego składnika dla wszystkich	

sezonów stanowi 100%) (źródło: opracowanie własne na podstawie wyników uzyskanych w modelowaniu PMF wykonanym z użyciem programu EPA PMF 5.0). _____ 114

Rys. 38 PM_{10} jesień. Profile zidentyfikowanych źródeł (=czynników) przedstawiające stężenie składników (słupki, lewa oś) oraz procentowy udział (pomarańczowe trójkąty, prawa oś) dla pyłu PM_{10} w okresie jesiennym (słupki błędów wskazują niepewności uzyskane podczas analizy, sumaryczny udział danego składnika dla wszystkich sezonów stanowi 100%) (źródło: opracowanie własne na podstawie wyników uzyskanych w modelowaniu PMF wykonanym z użyciem programu EPA PMF 5.0). _____ 115

Rys. 39 PM_{10} zima. Profile zidentyfikowanych źródeł (=czynników) przedstawiające stężenie składników (słupki, lewa oś) oraz procentowy udział (pomarańczowe trójkąty, prawa oś) dla pyłu PM_{10} w okresie zimowym (słupki błędów wskazują niepewności uzyskane podczas analizy, sumaryczny udział danego składnika dla wszystkich sezonów stanowi 100%) (źródło: opracowanie własne na podstawie wyników uzyskanych w modelowaniu PMF wykonanym z użyciem programu EPA PMF 5.0). _____ 116

Bibliografia

- Adachi K, Tainosho Y. 2004. Characterization of heavy metal particles embedded in tire dust. *Environment International*. 30(8):1009–1017. doi:10.1016/j.envint.2004.04.004.
- Affek HP, Yakir D. 2014. The Stable Isotopic Composition of Atmospheric CO₂. W: *Treatise on Geochemistry*, Second Edition. Vol. 5. 2. wyd. Elsevier Ltd. s. 179–212. <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-08-095975-7.00407-1>.
- Agarwal A, Satsangi A, Lakhani A, Kumari KM. 2020. Seasonal and spatial variability of secondary inorganic aerosols in PM_{2.5} at Agra: Source apportionment through receptor models. *Chemosphere*. 242:125132. doi:10.1016/j.chemosphere.2019.125132.
- Aguilera J, Whigham LD. 2018. Using the ¹³C/¹²C carbon isotope ratio to characterise the emission sources of airborne particulate matter: a review of literature. *Isotopes in Environmental and Health Studies*. 54(6):573–587. doi:10.1080/10256016.2018.1531854.
- Akoglu H. 2018. User's guide to correlation coefficients. *Turkish Journal of Emergency Medicine*. 18(August):91–93. doi:10.1016/j.tjem.2018.08.001.
- Ancapichún S, Pol-holz R De, Christie DA, Santos GM, Collado-fabbri S, Garreaud R, Lambert F, Orfanocheuquelaf A, Rojas M, Southon J, i in. 2021. Radiocarbon bomb-peak signal in tree-rings from the tropical Andes register low latitude atmospheric dynamics in the Southern Hemisphere. *Science of the Total Environment*. 774(145126):1–10. doi:10.1016/j.scitotenv.2021.145126.
- Andreae MO, Rosenfeld D. 2008. Aerosol–cloud–precipitation interactions. Part 1. The nature and sources of cloud-active aerosols. *Earth-Science Reviews*. 89:13–41. doi:10.1016/j.earscirev.2008.03.001.
- Andrews E, Saxena P, Musarra S, Hildemann LM, Koutrakis P, McMurry PH, Olmez I, White WH. 2000. Concentration and composition of atmospheric aerosols from the 1995 SEAVS experiment and a review of the closure between chemical and gravimetric measurements. *Journal of the Air and Waste Management Association*. 50(5):648–664. doi:10.1080/10473289.2000.10464116.
- Arditsoglou A, Samara C. 2005. Levels of total suspended particulate matter and major trace elements in Kosovo: A source identification and apportionment study. *Chemosphere*. 59(5):669–678. doi:10.1016/j.chemosphere.2004.10.056.
- Arnold J, Libby W. 1949. Age determinations by radiocarbon content: Checks with samples of known age. *Science*. 109(2869):678–680.
- Assonov S, Groening M, Fajgelj A, Hélie J-F, Claude H-M. 2020. Preparation and characterisation of IAEA-603, a new primary reference material aimed at the VPDB scale realisation for $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ determination. *Rapid Commun Mass Spectrom*. 34(e8867):1–16. doi:10.1002/rcm.8867.
- Barbieri M. 2016. The Importance of Enrichment Factor (EF) and Geoaccumulation Index (I_{geo}) to Evaluate the Soil Contamination. *Journal of Geology & Geophysics*. 5(1):1–4. doi:10.4172/2381-8719.1000237.
- Bauer H, Claeys M, Vermeylen R, Schueller E, Weinke G, Berger A, Puxbaum H. 2008. Arabitol and mannitol as tracers for the quantification of airborne fungal spores. *Atmospheric Environment*. 42:588–593. doi:10.1016/j.atmosenv.2007.10.013.
- Bautista VII AT, Pabroa PCB, Santos FL, Racho JMD, Quirit LL. 2014. Carbonaceous particulate matter characterization in an urban and a rural site in the Philippines. *Atmospheric Pollution Research*. 5(2):245–252. doi:10.5094/APR.2014.030.
- Belis CA, Karagulian F, Larsen BR, Hopke PK. 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.

BeMiller JN. 2018. Carbohydrate Chemistry for Food Scientists. 3rd wyd. Elsevier Inc.

Bernardoni V, Calzolari G, Chiari M, Fedi M, Lucarelli F, Nava S. 2013. Radiocarbon analysis on organic and elemental carbon in aerosol samples and source apportionment at an urban site in Northern Italy. *Journal of Aerosol Science*. 56:88–99. doi:10.1016/j.jaerosci.2012.06.001.

Bhattarai H, Saikawa E, Wan X, Zhu H, Ram K, Gao S. 2019. Levoglucosan as a tracer of biomass burning: Recent progress and perspectives. *Atmospheric Research*. 220(November 2018):20–33. doi:10.1016/j.atmosres.2019.01.004.

Birch ME, Cary RA. 1996. Elemental Carbon-Based Method for Monitoring Occupational Exposures to Particulate Diesel Exhaust. *Aerosol Science and Technology*. 25(3):221–241. doi:10.1080/02786829608965393.

Bokwa A. 2010. Wieloletnie zmiany struktury mezklimatu miasta na przykładzie Krakowa. Kraków: Instytut Geografii i Gospodarki Przestrzennej Uniwersytetu Jagiellońskiego.

Bokwa A. 2019. Rozwój badań nad klimatem lokalnym Krakowa. *ACTA GEOGRAPHICA LODZIENSIA*. 108:7–20. doi:https://doi.org/10.26485/AGL/2019/108/1.

Caballero L, Whitehead KA, Allen NS, Verran J. 2010. Photoinactivation of *Escherichia coli* on acrylic paint formulations using fluorescent light. *Dyes and Pigments*. 86(1):56–62. doi:10.1016/j.dyepig.2009.12.001.

Casotto R, Skiba A, Rauber M, Strähl J, Tobler A, Bhattu D, Lamkaddam H, Manousakas MI, Salazar G, Cui T, i in. 2022. Organic aerosol sources in Krakow, Poland, before implementation of a solid fuel residential heating ban. *Science of the Total Environment*. 855(August 2022):1–12. doi:10.1016/j.scitotenv.2022.158655.

Cavalli F, Viana M, Yttri KE, Genberg J, Putaud JP. 2010. Toward a standardised thermal-optical protocol for measuring atmospheric organic and elemental carbon: The EUSAAR protocol. *Atmospheric Measurement Techniques*. 3(1):79–89. doi:10.5194/amt-3-79-2010.

Cesari D, Benedetto GE De, Bonasoni P, Busetto M, Dinoi A, Merico E, Chirizzi D, Cristofanelli P, Donato A, Grasso FM, i in. 2018. Science of the Total Environment 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.

Chan YC, Simpson RW, McTainsh GH, Vowles PD. 1997. S1352-2310(97)00213-6. *Atmospheric Environment*. 31(22):3773–3785.

Chapman RS, Watkinson WP, Dreher KL, Costa DL. 1997. Ambient particulate matter and respiratory and cardiovascular illness in adults : particle-borne transition metals and the heart – lung axis 1 , 2. 4:331–338.

Chen L, Zhao J, Pradhan S, Brinson BE, Scuseria GE, Zhang ZC, Wong MS. 2016. Ring-locking enables selective anhydrosugar synthesis from carbohydrate pyrolysis. *Green Chemistry*. 18(20):5438–5447. doi:10.1039/c6gc01600f.

Chlebowska-Styś A. 2020. Identyfikacja źródeł emisji pyłu zawieszonego na terenie Poznania. Rozprawa doktorska. Politechnika Wrocławska. Wydział Inżynierii Środowiska.

Chow JC, Lowenthal DH, Chen LWA, Wang X, Watson JG. 2015. Mass reconstruction methods for PM_{2.5}: a review. *Air Quality, Atmosphere and Health*. 8(3):243–263. doi:10.1007/s11869-015-0338-3.

Colombi C, Angius S, Gianelle V, Lazzarini M. 2013. Particulate matter concentrations , physical characteristics and elemental composition in the Milan underground transport system. *Atmospheric Environment*. 70:166–178. doi:10.1016/j.atmosenv.2013.01.035.

- Currie LA. 2000. Evolution and multidisciplinary frontiers of 14C AEROSOL SCIENCE. *Radiocarbon*. 42(1):115–126. doi:10.1017/S003382220005308X.
- Czernik J, Goslar T. 2001. Preparation of graphite targets in the Gliwice Radiocarbon Laboratory for AMS 14C dating. *Radiocarbon*. 43(2):283–291.
- Dahlman L, Persson J, Nasholm T, Palmqvist K. 2003. Carbon and nitrogen distribution in the green algal lichens *Hypogymnia physodes* and *Platismatia glauca* in relation to nutrient supply. *Planta*. 217:41–48. doi:10.1007/s00425-003-0977-8.
- Deng C, Zhuang G, Huang K, Li J, Zhang R, Wang Q, Liu T, Sun Y, Guo Z, Fu JS, i in. 2011. Chemical characterization of aerosols at the summit of Mountain Tai in Central East China. *Atmospheric Chemistry and Physics*. 11(2):7319–7332. doi:10.5194/acp-11-7319-2011.
- Diapouli E, Popovicheva O, Kistler M, Vratolis S, Persiantseva N, Timofeev M, Kasper-Giebl A, Eleftheriadis K. 2014. Physicochemical characterization of aged biomass burning aerosol after long-range transport to Greece from large scale wildfires in Russia and surrounding regions, Summer 2010. *Atmospheric Environment*. 96:393–404. doi:10.1016/j.atmosenv.2014.07.055.
- Dong Z, Su F, Zhang Z, Wang S. 2020. Observation of chemical components of PM_{2.5} and secondary inorganic aerosol formation during haze and sandy haze days in Zhengzhou, China. *Journal of Environmental Sciences (China)*. 88(October):316–325. doi:10.1016/j.jes.2019.09.016.
- Druffel ERM, Beaupré SR, Grotheer H, Lewis CB, McNichol AP, Mollenhauer G, Walker BD. 2022. Marine organic carbon and radiocarbon - present and future challenges. *Radiocarbon*. 00(00):1–17. doi:10.1017/RDC.2021.105.
- Duan X, Yan Y, Peng L, Xie K, Hu D, Li R, Wang C. 2021. Role of ammonia in secondary inorganic aerosols formation at an ammonia-rich city in winter in north China: A comparative study among industry, urban, and rural sites. *Environmental Pollution*. 291(May):118151. doi:10.1016/j.envpol.2021.118151.
- Furman P, Styszko K, Skiba A, Zięba D, Zimnoch M, Kistler M, Kasper-Giebl A, Gilardoni S. 2021. Seasonal variability of PM₁₀ chemical composition including 1,3,5-triphenylbenzene, marker of plastic combustion and toxicity in wadowice, south poland. *Aerosol and Air Quality Research*. 21(3):1–12. doi:10.4209/aaqr.2020.05.0223.
- Genga A, Ielpo P, Siciliano T, Siciliano M. 2017. Carbonaceous particles and aerosol mass closure in PM_{2.5} collected in a port city. *Atmospheric Research*. 183:245–254. doi:10.1016/j.atmosres.2016.08.022.
- Godec R, Jakovljević I, Šega K, Čačković M, Bešlić I, Davila S, Pehnec G. 2016. Carbon species in PM₁₀ particle fraction at different monitoring sites. *Environmental Pollution*. 216:700–710. doi:10.1016/j.envpol.2016.06.034.
- Godłowska J. 2019. Wpływ warunków meteorologicznych na jakość powietrza w Krakowie. Warszawa: IMGW-PIB.
- Good KD, VanBriesen JM. 2016. Current and potential future bromide loads from coal-fired power plants in the allegheny river basin and their effects on downstream concentrations. *Environmental Science and Technology*. 50(17):9078–9088. doi:10.1021/acs.est.6b01770.
- Górka M, Kosztowniak E, Lewandowska AU, Widory D. 2020. Carbon isotope compositions and TC/OC/EC levels in atmospheric PM₁₀ from Lower Silesia (SW Poland): Spatial variations, seasonality, sources and implications. *Atmospheric Pollution Research*. 11(7):1099–1114. doi:10.1016/j.apr.2020.04.003.
- Górka M, Rybicki M, Simoneit BRT, Marynowski L. 2014. Determination of multiple organic matter sources in aerosol PM₁₀ from Wrocław, Poland using molecular and stable carbon isotope compositions. *Atmospheric Environment*. 89:739–748. doi:10.1016/j.atmosenv.2014.02.064.

- Górka M, Zwolińska E, Malkiewicz M, Lewicka-Szczebak D, Jędrysek MO. 2012. Carbon and nitrogen isotope analyses coupled with palynological data of PM₁₀ in Wrocław city (SW Poland) - assessment of anthropogenic impact. *Isotopes in Environmental and Health Studies*. 48(2):327–344. doi:10.1080/10256016.2012.639449.
- Goslar T, Czernik J, Goslar E. 2004. Low-energy ¹⁴C AMS in Poznań Radiocarbon Laboratory, Poland. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*. 223–224:5–11. doi:10.1016/j.nimb.2004.04.005.
- Grivas G, Cheristanidis S, Chaloulakou A, Koutrakis P, Mihalopoulos N. 2018. Elemental Composition and Source Apportionment of Fine and Coarse Particles at Traffic and Urban Background Locations in Athens, Greece. *Aerosol and Air Quality Research*. 18(7):1642–1659. doi:10.4209/aaqr.2017.12.0567.
- Hampel R, Peters A, Beelen R, Brunekreef B, Cyrys J, Faire U De, Hoogh K De, Fuks K, Hoffmann B, Hüls A, i in. 2015. Long-term effects of elemental composition of particulate matter on inflammatory blood markers in European cohorts. *Environment International*. 82:76–84. doi:10.1016/j.envint.2015.05.008.
- Hand JL. 2011. Spatial and Seasonal Patterns and Temporal Variability of Haze and its Constituents in the United States. IMPROVE Report V.(June 2011).
- Harrison RM, Jones AM, Lawrence RG. 2003. A pragmatic mass closure model for airborne particulate matter at urban background and roadside sites. *Atmospheric Environment*. 37(35):4927–4933. doi:10.1016/j.atmosenv.2003.08.025.
- Hinds WC. 1999. *Aerosol Technology: Properties, Behavior, and Measurement of Airborne Particles*, 2nd Edition. Wiley-Interscience.
- Ho KF, Lee SC, Cao JJ, Chow JC, Watson JG, Chan CK. 2006. Seasonal variations and mass closure analysis of particulate matter in Hong Kong. *Science of the Total Environment*. 355:276–287. doi:10.1016/j.scitotenv.2005.03.013.
- Hua Q, Barbetti M, Jacobsen GE, Zoppi U, Lawson EM. 2000. Bomb radiocarbon in annual tree rings from Thailand and Australia. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*. 172:359–365.
- Hueglin C, Gehrig R, Baltensperger U, Gysel M, Monn C, Vonmont H. 2005. Chemical characterisation of PM_{2.5}, PM₁₀ and coarse particles at urban, near-city and rural sites in Switzerland. *Atmospheric Environment*. 39(4):637–651. doi:10.1016/j.atmosenv.2004.10.027.
- Inspekcja Ochrony Środowiska. 2011. Zanieczyszczenie powietrza w Polsce w 2009 roku na tle wieloletnia. Warszawa.
- International Atomic Energy Agency, and United Nations Educational Scientific and Cultural Organization. 2001. *Environmental Isotopes in the Hydrological Cycle Principles and Applications Environmental*. Amsterdam: IHP-V Technical Documents in Hydrology.
- Jedrychowski W, Pac A, Choi H, Jacek R, Sochacka-Tatara E, Dumyahn TS, Spengler JD, Camann DE, Perera FP. 2007. Personal exposure to fine particles and benzo[a]pyrene. Relation with indoor and outdoor concentrations of these pollutants in Kraków. *International Journal of Occupational Medicine and Environmental Health*. 20(4):339–348. doi:10.2478/v10001-007-0035-z.
- Jedrychowski WA, Perera FP, Pac A, Jacek R, Whyatt RM, Spengler JD, Dumyahn TS, Sochacka-Tatara E. 2006. Variability of total exposure to PM_{2.5} related to indoor and outdoor pollution sources. Krakow study in pregnant women. *Science of the Total Environment*. 366(1):47–54. doi:10.1016/j.scitotenv.2005.08.001.
- Jia S, Zhang Q, Sarkar S, Mao J, Hang J, Chen W, Wang X, Yuan L, Yang L, Ye G, i in. 2019. Size-segregated deposition of atmospheric elemental carbon (EC) in the human respiratory system: A case study of the Pearl River Delta, China. *Science of the Total Environment*.:1–33. doi:10.1016/j.scitotenv.2019.134932.
- 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.

Jull AJT, Lal D, Burr GS, Bland PA, Bevan AWR, Beck JW. 2000. Radiocarbon beyond this world. *Radiocarbon*. 42(1):151–172. doi:10.1017/s003382220005311x.

Kolesar KR, Mattson CN, Peterson PK, May NW, Prendergast RK, Pratt KA. 2018. Increases in wintertime PM_{2.5} sodium and chloride linked to snowfall and road salt application. *Atmospheric Environment*. 177(January):195–202. doi:10.1016/j.atmosenv.2018.01.008.

Komisja Europejska. 2014. Rozporządzenie Komisji (UE) NR 133/2014 z dnia 31 stycznia 2014 r. zmieniające, w celu dostosowania do postępu technicznego w zakresie wartości granicznych emisji, dyrektywę 2007/46/WE Parlamentu Europejskiego i Rady, rozporządzenie Parlamentu Europejskie.

Komisja Europejska. 2016. Rozporządzenie Komisji (UE) 2016/646 z dnia 20 kwietnia 2016 r. zmieniające rozporządzenie (WE) nr 692/2008 w odniesieniu do emisji zanieczyszczeń pochodzących z lekkich pojazdów pasażerskich i użytkowych (Euro 6).

Kozielska B, Rogula-Kozłowska W, Klejnowski K. 2015. Seasonal variations in health hazards from polycyclic aromatic hydrocarbons bound to submicrometer particles at three characteristic sites in the heavily polluted polish region. *Atmosphere*. 6(1):1–20. doi:10.3390/atmos6010001.

Krakowski Alarm Smogowy. 2020. Analiza zmian jakości powietrza w Krakowie oraz województwie małopolskim w latach 2012-2020. Kraków.

Kuc T, Zimnoch M, Jarosław N, Różański K. 2002. Skład izotopowy głównych gazów cieplarnianych (CH₄, CO₂) w atmosferze Polski Południowej. *Technika jądrowa w przemyśle, medycynie, rolnictwie i ochronie środowiska : krajowe sympozjum: 17–19 kwietnia 2002 Warszawa*. 1(1):205–212.

Kundu S, Kawamura K, Andreae TW, Hoffer A. 2010. Diurnal variation in the water-soluble inorganic ions, organic carbon and isotopic compositions of total carbon and nitrogen in biomass burning aerosols from the LBA-SMOCC campaign in Rondônia, Brazil. *Journal of Aerosol Science*. 41(1):118–133. doi:10.1016/j.jaerosci.2009.08.006.

De Laeter JR, Hidaka H, Peiser HS, Rosman KJR, Taylor PDP. 2003. Atomic weights of the elements : Review 2000 (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*. 75(6):683–800.

Lammel G, Röhr A, Schreiber H. 2002. Atmospheric lead and bromine in Germany: Post-abatement levels, variabilities and trends. *Environmental Science and Pollution Research*. 9(6):397–404. doi:10.1007/BF02987589.

Levin I, Naegler T, Kromer B, Diehl M, Francey R, Gomez-pelaez A, Steele P, Wagenbach D, Weller R, Levin I, i in. 2010. Observations and modelling of the global distribution and long-term trend of atmospheric and long-term trend of atmospheric ¹⁴CO₂. *Tellus B: Chemical and Physical Meteorology*. 62(1):26–46. doi:10.1111/j.1600-0889.2009.00446.x.

Lewan MD, Kotarba MJ. 2014. Thermal-maturity limit for primary thermogenic-gas generation from humic coals as determined by hydrous pyrolysis. *AAPG Bulletin*. 98(12):2581–2610. doi:10.1306/06021413204.

Li J, Chen B, de la Campa AMS, Alastuey A, Querol X, de la Rosa JD. 2018. 2005–2014 trends of PM₁₀ source contributions in an industrialized area of southern Spain. *Environmental Pollution*. 236:570–579. doi:10.1016/j.envpol.2018.01.101.

Li M, Feng Y, Wang K, Yong WF, Yu L, Chung TS. 2017. Novel Hollow Fiber Air Filters for the Removal of Ultrafine Particles in PM_{2.5} with Repetitive Usage Capability. *Environmental Science and Technology*. 51(17):10041–10049. doi:10.1021/acs.est.7b01494.

Libby WF. 1952. Radiocarbon dating. 1. wyd. Chicago: University of Chicago Press.

- Maenhaut W, Schwarz J, Cafmeyer J, Chi X. 2002. Aerosol chemical mass closure during the EUROTRAC-2 AEROSOL Intercomparison 2000. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. 189(1–4):233–237. doi:10.1016/S0168-583X(01)01048-5.
- Major I, Furu E, Jonovics R, Hajdas I, Kertesz Z, Molnar M. 2012. Method development for the 14C measurement of atmospheric aerosols. *ACTA PHYSICA DEBRECINA*. 83:83–95.
- Malm WC, Sisler JF, Huffman D, Eldred RA, Cahill TA. 1994. Spatial and seasonal trends in particle concentration and optical extinction in the United States.
- Masiol M, Squizzato S, Formenton G, Badiuzzaman K, Hopke PK, Nenes A, Pandis SN, Tositti L, Benetello F, Visin F, i in. 2020. Hybrid multiple-site mass closure and source apportionment of PM_{2.5} and aerosol acidity at major cities in the Po Valley. *Science of the Total Environment*. 704(135287):1–14. doi:10.1016/j.scitotenv.2019.135287.
- Matuszko D. 2007. *Klimat Krakowa w XX wieku*. Instytut Geografii i Gospodarki Przestrzennej Uniwersytetu Jagiellońskiego. ISBN 978-83-88424-28-1
- McCulloch A, Aucott ML, Benkovitz CM, Graedel TE, Kleiman G, Midgley PM, Li YF. 1999. Global emissions of hydrogen chloride and chloromethane from coal combustion, incineration and industrial activities: Reactive Chlorine Emissions Inventory. *Journal of Geophysical Research Atmospheres*. 104(D7):8391–8403. doi:10.1029/1999JD900025.
- Michener R, Lajtha K. 2008. *Stable Isotopes in Ecology and Environmental Science: Second Edition*.
- Mook WG, Van Der Plicht J. 1999. Reporting 14C Activities and concentrations. *Radiocarbon*. 41(3):227–239.
- Morera-Gómez Y, Cong Z, Widory D. 2021. Carbonaceous Fractions Contents and Carbon Stable Isotope Compositions of Aerosols Collected in the Atmosphere of Montreal (Canada): Seasonality, Sources, and Implications. *Frontiers in Environmental Science*. 9(March):1–18. doi:10.3389/fenvs.2021.622521.
- Mu L, Peng L, Liu X, He Q, Bai H, Yan Y, Li Y. 2017. Emission characteristics and size distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons from coke production in China. *Atmospheric Research*. 197(February):113–120. doi:10.1016/j.atmosres.2017.06.028.
- Na K, Sawant AA, Song C, Cocker DR. 2004. Primary and secondary carbonaceous species in the atmosphere of Western Riverside County, California. *Atmospheric Environment*. 38(9):1345–1355. doi:10.1016/j.atmosenv.2003.11.023.
- Neuman RC. 2013. Carbohydrates from Organic Chemistry. W: *Organic Chemistry Textbook*. s. 0–33.
- Niedźwiedź T, Ustrnul Z. 1989. Wpływ sytuacji synoptycznej na występowanie nad Górnośląskim Okręgiem Przemysłowym typów pogody sprzyjających koncentracji lub rozpraszaniu zanieczyszczeń powietrza. *Wiadomości IMGW*. 12:1–2.
- Niu Z, Wang S, Chen J, Zhang F, Chen X, He C, Lin L, Yin L, Xu L. 2013. Source contributions to carbonaceous species in PM_{2.5} and their uncertainty analysis at typical urban, peri-urban and background sites in southeast China. *Environmental Pollution*. 181:107–114. doi:10.1016/j.envpol.2013.06.006.
- Nouara A, Panagiotopoulos C, Sempéré R. 2019. Simultaneous determination of neutral sugars, alditols and anhydrosugars using anion-exchange chromatography with pulsed amperometric detection: Application for marine and atmospheric samples. *Marine Chemistry*. 213(May):24–32. doi:10.1016/j.marchem.2019.05.002.
- Paatero P, Tapper U. 1994. Positive Matrix Factorization: A non-negative factor model with optimal utilization of error estimates of data values. *Environmetrics*. 5(January):111–126.

- Panagiotopoulos C, Sempéré R. 2005. Analytical methods for the determination of sugars in marine samples : A historical perspective and future directions. *Limnology and Oceanography: Methods*. 3:419–454. doi:10.4319/lom.2005.3.419.
- Paterson KG, Sagady JL, Hooper DL. 1999. Analysis of Air Quality Data Using Positive Matrix Factorization. 33(4):635–641.
- Pearson CL, Leavitt SW, Kromer B, Solanki SK, Usoskin I. 2021. Dendrochronology and radiocarbon dating. *Radiocarbon*. 00(00). doi:10.1017/RDC.2021.97.
- Van Der Plicht J, Hogg A. 2006. Short communication A note on reporting radiocarbon. *Quaternary Geochronology*. 1:237–240. doi:10.1016/j.quageo.2006.07.001.
- PN-EN 12341:2014-07. Powietrze atmosferyczne – Standardowa grawimetryczna metoda pomiarowa do określania stężeń masowych frakcji PM₁₀ lub PM_{2.5} pyłu zawieszonego.
- Polissar A V, Hopke PK. 2001. Atmospheric Aerosol over Vermont : Chemical Composition and Sources. *Environmental Science & Technology*. 35(23):4604–4621.
- Pöschl U. 2005. Atmospheric Chemistry Atmospheric Aerosols: Composition, Transformation, Climate and Health Effects *Angewandte. Atmospheric Chemistry*.:7520–7540. doi:10.1002/anie.200501122.
- Prahalad AK, Soukup JM, Inmon J, Willis R, Ghio AJ, Becker S, Gallagher JE, Pharmacol JETA. 1999. Ambient Air Particles : Effects on Cellular Oxidant Radical Generation in Relation to Particulate Elemental Chemistry. *Toxicology and Applied Pharmacology*. 158:81–91.
- Puxbaum H, Caseiro A, Sánchez-Ochoa A, Kasper-Giebl A, Claeys M, Gelencsér A, Legrand M, Preunkert S, Pio CA. 2007. Levoglucosan levels at background sites in Europe for assessing the impact of biomass combustion on the European aerosol background. *Journal of Geophysical Research Atmospheres*. 112(23):1–11. doi:10.1029/2006JD008114.
- Querol X, Viana M, Alastuey A, Amato F, Moreno T, Castillo S, Pey J, Rosa JD, Campa ASDL, Artíñano B, i in. 2007. Source origin of trace elements in PM from regional background , urban and industrial sites of Spain. *Atmospheric Environment*. 41:7219–7231. doi:10.1016/j.atmosenv.2007.05.022.
- Rada Miasta Krakowa. 2014. Uchwała Nr CXXI/1918/14 w sprawie przyjęcia Programu Ograniczania Niskiej Emisji dla Miasta Krakowa.
- Ramírez O, Sánchez de la Campa AM, de la Rosa J. 2018. Characteristics and temporal variations of organic and elemental carbon aerosols in a high–altitude, tropical Latin American megacity. *Atmospheric Research*. 210(April):110–122. doi:10.1016/j.atmosres.2018.04.006.
- Reilly JE, Rattigan O V, Moore KF, Judd C, Sherman DE, Dutkiewicz VA, Kreidenweis SM, Husain L, Collett JL. 2001. Drop size-dependent S (IV) oxidation in chemically heterogeneous radiation fogs. *Atmospheric Environment*. 35:5717–5728.
- Reizer M, Calzolari G, Maciejewska K, Orza JAG, 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*. 5:14471–14492. doi:10.5194/acp-21-14471-2021.
- Rogula-Kozłowska W, Klejnowski K, Rogula-Kopiec P, Mathews B, Szopa S. 2012. A Study on the Seasonal Mass Closure of Ambient Fine and Coarse Dusts in Zabrze, Poland. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*. 88:722–729. doi:10.1007/s00128-012-0533-y.
- Rogula-Kozłowska W, Klejnowski K, Rogula-Kopiec P, Ośródką L, Krajny E, Błaszczak B, Mathews B. 2014. Spatial and seasonal variability of the mass concentration and chemical composition of PM_{2.5} in Poland. *Air Quality, Atmosphere & Health*. 7(1):41–58. doi:10.1007/s11869-013-0222-y.
- Rohra H, Tiwari R, Khare P, Taneja A. 2018. Indoor-outdoor association of particulate matter and

bounded elemental composition within coarse , quasi-accumulation and quasi-ultra fine ranges in residential areas of northern India. *Science of the Total Environment*. 631–632:1383–1397. doi:10.1016/j.scitotenv.2018.03.095.

Ruff M, Wacker L, Gäggeler HW, Suter M, Synal H-A, Szidat S. 2007. A gas ion source for radiocarbon measurements at 200 kV. *Radiocarbon*. 49(2):307–314. doi:10.1017/S0033822200042235.

Saarikoski S, Timonen H, Saarnio K, Aurela M, Järvi L, Keronen P, Kerminen VM, Hillamo R. 2008. Sources of organic carbon in fine particulate matter in northern European urban air. *Atmospheric Chemistry and Physics*. 8(20):6281–6295. doi:10.5194/acp-8-6281-2008.

Saarnio K, Teinilä K, Aurela M, Timonen H, Hillamo R. 2010. High-performance anion-exchange chromatography-mass spectrometry method for determination of levoglucosan, mannosan, and galactosan in atmospheric fine particulate matter. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. 398(5):2253–2264. doi:10.1007/s00216-010-4151-4.

Salazar G, Zhang YL, Agrios K, Szidat S. 2015. Development of a method for fast and automatic radiocarbon measurement of aerosol samples by online coupling of an elemental analyzer with a MICADAS AMS. *Nuclear Inst and Methods in Physics Research B*. 361:163–167. doi:10.1016/j.nimb.2015.03.051.

Samek L, Gdowik A, Ogarek J, Furman L. 2016. Elemental composition and rough source apportionment of fine particulate matter in air in Cracow, Poland. *Environment Protection Engineering*. 42(1):71–83. doi:10.5277/epe160106.

Samek L, Stegowski Z, Furman L, Styszko K, Szramowiat K, Fiedor J. 2017. Quantitative Assessment of PM_{2.5} Sources and Their Seasonal Variation in Krakow. *Water, Air, and Soil Pollution*. 228(8). doi:10.1007/s11270-017-3483-5.

Samek L, Stegowski Z, Styszko K, Furman L, Fiedor J. 2018. Seasonal contribution of assessed sources to submicron and fine particulate matter in a Central European urban area. *Environmental Pollution*. 241:406–411. doi:10.1016/j.envpol.2018.05.082.

Samek L., Stegowski Z, Styszko K, Furman L, Zimnoch M, Skiba A, Kistler M, Kasper-Giebl A, Rozanski K, Konduracka E. 2020. Seasonal variations of chemical composition of PM_{2.5} fraction in the urban area of Krakow, Poland: PMF source attribution. *Air Quality, Atmosphere and Health*.(13):89–96. doi:10.1007/s11869-019-00773-x.

Samek L, Styszko K, Stegowski Z, Zimnoch M, Skiba A, Turek-Fijak A, Gorczyca Z, Furman P, Kasper-Giebl A, Rozanski K. 2021. Comparison of PM₁₀ Sources at Traffic and Urban Background Sites Based on Elemental , Chemical and Isotopic Composition: Case Study from Krakow, Southern Poland. *Atmosphere*. 12(1364):1–19. doi:https:// doi.org/10.3390/atmos12101364.

Samek Lucyna, Turek-Fijak A, Skiba A, Furman P, Styszko K, Furman L, Stegowski Z. 2020. Complex characterization of fine fraction and source contribution to pm_{2.5} mass at an urban area in central europe. *Atmosphere*. 11(10). doi:10.3390/atmos11101085.

Sánchez de la Campa AM, Pio C, de la Rosa JD, Querol X, Alastuey A, González-Castanedo Y. 2009. Characterization and origin of EC and OC particulate matter near the Doñana National Park (SW Spain). *Environmental Research*. 109(6):671–681. doi:10.1016/j.envres.2009.05.002.

Satsangi A, Pachauri T, Singla V, Lakhani A, Kumari KM. 2012. Organic and elemental carbon aerosols at a suburban site. *Atmospheric Research*. 113:13–21. doi:10.1016/j.atmosres.2012.04.012.

Sejmik Województwa Małopolskiego. 2016. Uchwała Nr XVIII/243/16 w sprawie wprowadzenia na obszarze Gminy Miejskiej Kraków ograniczeń w zakresie eksploatacji instalacji, w których następuje spalanie paliw. <http://edziennik.malopolska.uw.gov.pl/legalact/2016/812/>.

Sejmik Województwa Małopolskiego. 2017a. Uchwała Nr XXXV/527/17 Sejmiku Województwa

Małopolskiego z dnia 24 kwietnia 2017 r. w sprawie wprowadzenia na obszarze Gminy Miejskiej Kraków, w okresie od dnia 1 lipca 2017 roku do dnia 31 sierpnia 2019 roku, zakazów w zakresie eksploatacji instalacji.

Sejmik Województwa Małopolskiego. 2017b. Uchwała NR XXXII/452/17 Sejmiku Województwa Małopolskiego z dnia 23 stycznia 2017 roku w sprawie wprowadzenia na obszarze województwa małopolskiego ograniczeń i zakazów w zakresie eksploatacji instalacji, w których następuje spalanie paliw.

Sejmik Województwa Małopolskiego. 2022. Uchwała NR LIX/842/22 Sejmiku Województwa Małopolskiego z dnia 26 września 2022 roku w sprawie zmiany uchwały Nr XXXII/452/17 Sejmiku Województwa Małopolskiego z dnia 23 stycznia 2017r.

Shahid I, Kistler M, Mukhtar A, Ramirez-Santa Cruz C, Bauer H, Puxbaum H. 2014. Chemical composition of particles from traditional burning of Pakistani wood species. *Atmospheric Environment*. 121:35–41. doi:10.1016/j.atmosenv.2015.01.041.

Sillanpää M, Hillamo R, Saarikoski S, Frey A, Pennanen A, Makkonen U, Spolnik Z, Van Grieken R, Braniš M, Brunekreef B, i in. 2006. Chemical composition and mass closure of particulate matter at six urban sites in Europe. *Atmospheric Environment*. 40(SUPPL. 2):212–223. doi:10.1016/j.atmosenv.2006.01.063.

Simon H, Bhawe P V., Swall JL, Frank NH, Malm WC. 2011. Determining the spatial and seasonal variability in OM/OC ratios across the US using multiple regression. *Atmospheric Chemistry and Physics*. 11(6):2933–2949. doi:10.5194/acp-11-2933-2011.

Simoneit BRT. 2002. Biomass burning - A review of organic tracers for smoke from incomplete combustion.

Simoneit BRT, Kobayashi M, Kawamura K, Rushdi AI, Rogge WF, Didyk BM. 2004. Sugars - Dominant Water-Soluble Organic Compounds in Soils and Characterization as Tracers in Atmospheric Particulate Matter. :5939–5949.

Simoneit BRT, Schauer JJ, Nolte CG, Oros DR, Elias VO, Fraser MP, Rogge WF, Cass GR. 1999. Levoglucosan, a tracer for cellulose in biomass burning and atmospheric particles. *Atmospheric Environment*. 33(2):173–182.

Sochacka-Tatara E, Majewska R, Perera FP, Camann D, Spengler J, Wheelock K, Sowa A, Jacek R, Mróz E, Pac A. 2018. Urinary polycyclic aromatic hydrocarbon metabolites among 3-year-old children from Krakow, Poland. *Environmental Research*. 164(November 2017):212–220. doi:10.1016/j.envres.2018.02.032.

Squizzato S, Masiol M, Brunelli A, Pistollato S, Tarabotti E, Rampazzo G, Pavoni B. 2013. Factors determining the formation of secondary inorganic aerosol: A case study in the Po Valley (Italy). *Atmospheric Chemistry and Physics*. 13(4):1927–1939. doi:10.5194/acp-13-1927-2013.

Stenström KE, Skog G, Georgiadou E, Genberg J, Johansson A. 2011. A guide to radiocarbon units and calculations. Lund.

Sternbeck J, Sjödin Å, Andréasson K. 2002. Metal emissions from road traffic and the influence of resuspension - Results from two tunnel studies. *Atmospheric Environment*. 36(30):4735–4744. doi:10.1016/S1352-2310(02)00561-7.

Styszko K, Samek L, Szramowiat K, Korzeniewska A, Kubisty K, Rakoczy-Lelek R, Kistler M, Giebl AK. 2017. Oxidative potential of PM10 and PM2.5 collected at high air pollution site related to chemical composition: Krakow case study. *Air Quality, Atmosphere and Health*. 10(9):1123–1137. doi:10.1007/s11869-017-0499-3.

Synal H, Stocker M, Suter M. 2007. MICADAS : A new compact radiocarbon AMS system. *Nuclear*

Instruments and Methods in Physics Research B. 259:7–13. doi:10.1016/j.nimb.2007.01.138.

Szałata Ł, Zwoździak J, Zwoździak A, Kumiński Ł. 2017. Modelowanie receptorowe jako narzędzie zintegrowanego zarządzania jakością powietrza i ryzykiem środowiskowym. MODERN MANAGEMENT REVIEW. XXII(24):121–134.

Szaran J. 2000. Wahania koncentracji i składu izotopowego w atmosferycznym CO₂. Przegląd Geologiczny. 48(10):941–946.

Szidat S, Jenk TM, Synal HA, Kalberer M, Wacker L, Hajdas I, Kasper-Giebl A, Baltensperger U. 2006. Contributions of fossil fuel, biomass-burning, and biogenic emissions to carbonaceous aerosols in Zurich as traced by ¹⁴C. Journal of Geophysical Research Atmospheres. 111(7):1–12. doi:10.1029/2005JD006590.

Szidat S, Salazar GA, Vogel E, Battaglia M, Wacker L, Synal H-A, Türlér A. 2014. ¹⁴C analysis and sample preparation at the New Bern Laboratory for the analysis of radiocarbon with AMS (LARA). Radiocarbon. 56(2):561–567. doi:10.2458/56.17457.

Szramowiat-Sala K. 2017. Chemiczna charakterystyka i identyfikacja źródeł aerozoli atmosferycznych pochodzących z aglomeracji krakowskiej. Rozprawa doktorska. Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica (Kraków). Wydział Energetyki i Paliw.

Szramowiat K, Styszko K, Kistler M, Kasper-Giebl A, Gołas J. 2016. Carbonaceous species in atmospheric aerosols from the Krakow area (Malopolska District): Carbonaceous species dry deposition analysis. E3S Web of Conferences. 10:4–11. doi:10.1051/e3sconf/20161000092.

Taylor RE, Bar-Yosef O. 2016. Radiocarbon Dating An Archaeological Perspective. 2. wyd. New York: Routledge.

Theodosi C, Panagiotopoulos C, Nouara A, Zarmpas P, Nicolaou P, Violaki K, Kanakidou M, Sempéré R, Mihalopoulos N. 2017. Sugars in atmospheric aerosols over the Eastern Mediterranean. Progress in Oceanography. doi:10.1016/j.pocean.2017.09.001.

Tobler AK, Skiba A, Canonaco F, Močnik G, Rai P, Chen G, Bartyzel J, Zimnoch M, Styszko K, Nęcki J, i in. 2021. Characterization of non-refractory (NR) PM₁ and source apportionment of organic aerosol in Kraków, Poland. Atmospheric Chemistry and Physics. 21:14893–14906.

Treaty Banning Nuclear Weapon Tests in the Atmosphere in Outer Space and Under Water. 1963. Dz.U. 1963 nr 52 poz. 288 „Układ o zakazie prób broni nuklearnej w atmosferze, w przestrzeni kosmicznej i pod wodą”.

Tsai YI, Wu PL, Hsu YT, Yang CR. 2010. Anhydrosugar and sugar alcohol organic markers associated with carboxylic acids in particulate matter from incense burning. Atmospheric Environment. 44(30):3708–3718. doi:10.1016/j.atmosenv.2010.06.030.

U.S. Environmental Protection Agency. 2014. EPA Positive Matrix Factorization (PMF) 5.0 Fundamentals and User Guide. :1–124. www.epa.gov.

Urząd Miasta Krakowa. 2017. Kraków w liczbach 2016. Kraków.

Urząd Miasta Krakowa. 2020. Kraków w liczbach 2019. Kraków.

Urząd Miasta Krakowa. 2021. Kraków w liczbach 2020. Kraków.

Urząd Statystyczny w Krakowie. 2019. Informacje o stolicy województwa. :1–3.

Urząd Statystyczny w Krakowie. 2020. Statystyczne Vademecum Samorządowca.

Wedepohl KH. 1995. The composition of the continental crust. Geochim Cosmochim Acta. 59(7):1217–1232.

Whiticar MJ. 1996. Stable isotope geochemistry of coals, humic kerogens and related natural gases.

International Journal of Coal Geology 32. 32:191–215.

Winkelhausen E, Pittman P, Kuzmanova S, Jeffries TW. 1996. Xylitol formation by *Candida boidinii* in oxygen limited chemostat culture. *Biotechnology Letters*. 18(7):753–758.

Witkowska A, Lewandowska AU, Saniewska D, Falkowska LM. 2016. Effect of agriculture and vegetation on carbonaceous aerosol concentrations (PM_{2.5} and PM₁₀) in Puszcza Borecka National Nature Reserve (Poland). *Air Quality, Atmosphere and Health*. 9(7):761–773. doi:10.1007/s11869-015-0378-8.

World Health Organization. 2021. WHO global air quality guidelines. Particulate matter (PM_{2.5} and PM₁₀), ozone, nitrogen dioxide, sulfur dioxide and carbon monoxide. Geneva.

www.digitel-ag.com. DIGITEL.

Xia L, Zhou L, Tans PP, Liu L, Zhang G, Wang H, Luan T. 2015. Atmospheric CO₂ and its δ¹³C measurements from flask sampling at Lin'an regional background station in China. *Atmospheric Environment*. 117:220–226. doi:10.1016/j.atmosenv.2015.07.008.

Yatkin S, Bayram A. 2007. Elemental composition and sources of particulate matter in the ambient air of a Metropolitan City. *Atmospheric Research*. 85:126–139. doi:10.1016/j.atmosres.2006.12.002.

Yin J, Roy M Harrison. 2008. Pragmatic mass closure study for PM_{1.0}, PM_{2.5} and PM₁₀ at roadside, urban background and rural sites. *Atmospheric Environment*. 42:980–988. doi:10.1016/j.atmosenv.2007.10.005.

Yin S, Huang Z, Zheng J, Huang X, Chen D, Tan H. 2018. Characteristics of inorganic aerosol formation over ammonia-poor and ammonia-rich areas in the Pearl River Delta region, China. *Atmospheric Environment*. 177(October 2017):120–131. doi:10.1016/j.atmosenv.2018.01.005.

Yoann B, Tietge U, Pniewska I. 2020. Teledetekcja emisji spalin z pojazdów silnikowych w Krakowie. Waszyngton DC.

Yoshida T. 2001. Synthesis of polysaccharides having specific biological activities. *Progress in polymer science*. 26:379–441.

Young JR, Ellis C, Hering S. 1994. The Los Angeles aerosol characterization and source apportionment study: An overview. *Aerosol Science and Technology*. 21(4):259–268. doi:10.1080/02786829408959714.

Zabalza J, Ogulei D, Hopke PK, Lee JH, Hwang I, Querol X, Alastuey A, Santamaría JM. 2006. Concentration and sources of PM₁₀ and its constituents in Alsasua, Spain. *Water, Air, and Soil Pollution*. 174(1–4):385–404. doi:10.1007/s11270-006-9136-8.

Zenker K, Sirignano C, Riccio A, Chianese E, Calfapietra C, Prati MV, Masalaite A, Remeikis V, Mook E, Meijer HAJ, i in. 2020. δ¹³C signatures of organic aerosols: Measurement method evaluation and application in a source study. *Journal of Aerosol Science*. 145(February):105534. doi:10.1016/j.jaerosci.2020.105534.

Zhang Y, Sheesley RJ, Bae M, Schauer JJ. 2009. Sensitivity of a molecular marker based positive matrix factorization model to the number of receptor observations. *Atmospheric Environment*. 43(32):4951–4958. doi:10.1016/j.atmosenv.2009.07.009.

Zhang Z, Engling G, Lin CY, Chou CCK, Lung SCC, Chang SY, Fan S, Chan CY, Zhang YH. 2010. Chemical speciation, transport and contribution of biomass burning smoke to ambient aerosol in Guangzhou, a mega city of China. *Atmospheric Environment*. 44(26):3187–3195. doi:10.1016/j.atmosenv.2010.05.024.

Zhao M, Qiao T, Huang Z, Zhu M, Xu W, Xiu G. 2015. Comparison of ionic and carbonaceous compositions of PM_{2.5} in 2009 and 2012 in Shanghai, China. *Science of the Total Environment*.

536:695–703. doi:10.1016/j.scitotenv.2015.07.100.

Zimnoch M. 2009. Stable isotope composition of carbon dioxide emitted from anthropogenic sources in the Kraków region, Southern Poland. *Nukleonika*. 54(4):291–295.

Zimnoch M, Morawski F, Kuc T, Samek L, Bartyzel J, Gorczyca Z, Skiba A, Rozanski K. 2020. Summer-winter contrast in carbon isotope and elemental composition of total suspended particulate matter in the urban atmosphere of Krakow, Southern Poland. *Nukleonika*. 65(3):181–191. doi:10.2478/nuka-2020-0029.

Zimnoch M, Samek L, Furman L, Styszko K, Skiba A, Gorczyca Z, Galkowski M, Rozanski K, Konduracka E. 2020. Application of natural carbon isotopes for emission source apportionment of carbonaceous particulate matter in urban atmosphere: A case study from Krakow, Southern Poland. *Sustainability*. 12(14):1–9. doi:10.3390/su12145777.

Zwoździak A, Sówka I, Fortuna M. 2013. Wpływ stężeń pyłów (PM₁, PM_{2,5}, PM₁₀) w środowisku wewnątrz szkoły na wartości wskaźników spirometrycznych u dzieci. *Rocznik Ochrona Środowiska*. 15:2022–2038.

Zwoździak A, Sówka I, Zwoździak J, Trzepla-Nabagło K. 2010. Analiza zanieczyszczenia powietrza pyłem PM_{2,5} w aspekcie potencjalnego ryzyka utraty zdrowotności mieszkańców Wrocławia. *Medycyna Środowiskowa*. 13(2):25–31.

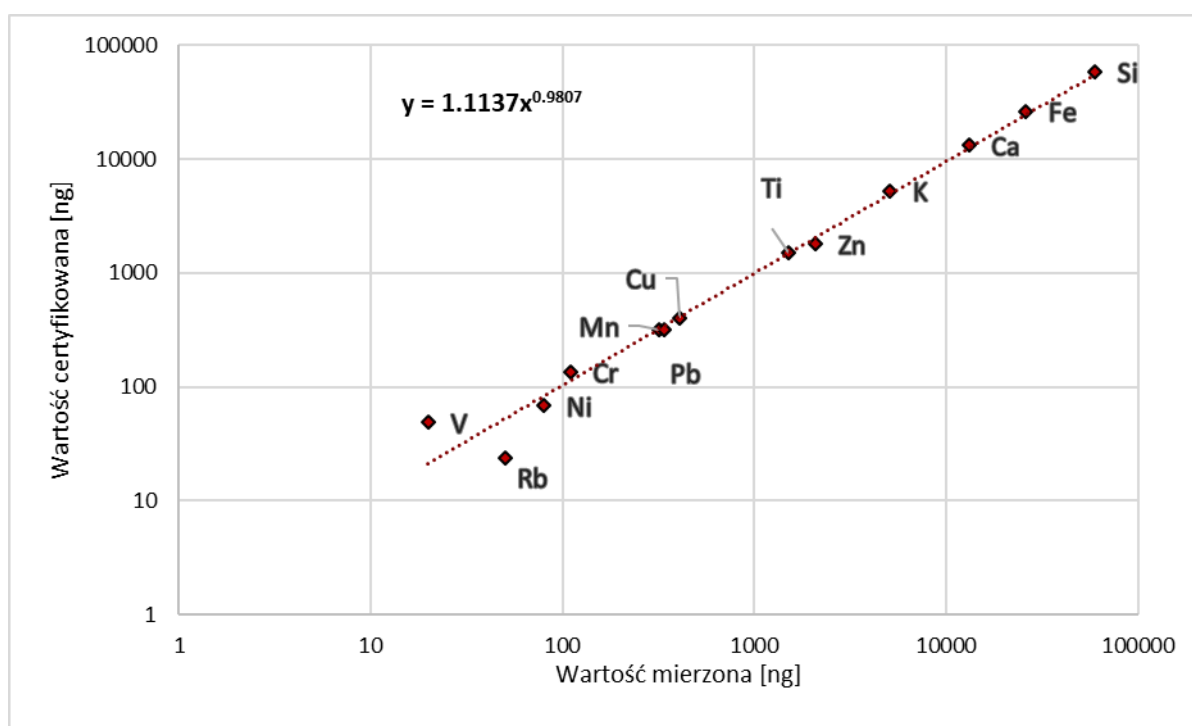
Zimnoch M, Morawski F, Kuc T, Samek L, Bartyzel J, Gorczyca Z, Skiba A, Rozanski K. 2020b. Summer-winter contrast in carbon isotope and elemental composition of total suspended particulate matter in the urban atmosphere of Krakow, Southern Poland. *Nukleonika*. 65(3):181–191. doi:10.2478/nuka-2020-0029.

ZAŁĄCZNIKI

Załącznik I. Kalibracja metod analitycznych, granice wykrywalności i niepewność pomiarów

EDXRF

Spektrometr XRF został skalibrowany za pomocą standardów firmy Micrommater (USA). Kalibracja spektrometru została sprawdzona poprzez analizę certyfikowanych materiałów referencyjnych NIST (ang. *National Institute of Standards and Technology*) SRM2783. Zmierzone za pomocą XRF stężenia pierwiastków w SRM2783 porównano z danymi certyfikowanymi (tabela 15 i rysunek 28). Uzyskane wartości mierzone były równe wartościom certyfikowanym w ramach niepewności obu wielkości.



Rys. 28 Porównanie wartości zmierzonych i certyfikowanych stężeń pierwiastków (wzorzec SRM2783) w analizach z wykorzystaniem metody EDXRF.

Tabela 15. Wartości stężeń pierwiastków zmierzonych w materiale referencyjnym SRM2783 i stężenia certyfikowane wraz z ich niepewnościami.

Pierwiastek	Wartość mierzona [ng]	Wartość certyfikowana [ng]
K	5120 ±460	5280 ±520
Ca	13150 ±740	13200 ±1700
V	20 ±78	48,5 ±6
Ti	1514 ±152	1490 ±240
Cr	110 ±70	135 ±25
Mn	320 ±64	320 ±12
Fe	26115 ±1335	26500 ±1600
Cu	408 ±36	404 ±42
Ni	80 ±42	68 ±12
Zn	2100 ±121	1790 ±130
Rb	50 ±28	24 ±6
Pb	340 ±50	317 ±54

Do wyznaczenia stężenia poszczególnych pierwiastków, na podstawie pola powierzchni pod ich pikiem, posłużyło oprogramowanie QXAS służące do obróbki widm EDXRF. Granice wykrywalności (LOD) wyznaczono poprzez zastosowanie poniższego równania (29). Granica oznaczalności (LOQ) została wyznaczona jako 3-krotność wartości LOD. Granice wykrywalności i oznaczalności dla poszczególnych pierwiastków zostały przedstawione w tabeli 16.

$$LOD = \frac{3\sqrt{B}}{N} c \left[\frac{ng}{m^3} \right] \quad (29)$$

gdzie:

c – stężenie pierwiastka [$ng \cdot m^{-3}$],

B – powierzchnia pod pikiem (tło),

N – powierzchnia pod pikiem (pierwiastek).

Tabela 16. Granice wykrywalności i oznaczalności pierwiastków w próbkach analizowanych w ramach niniejszej rozprawy (frakcja PM_{10} i PM_1).

Pierwiastek [$ng \cdot m^{-3}$]	PM_{10}		PM_1	
	LOD	LOQ	LOD	LOQ
Cl	29	87	35	105
K	8,9	26,7	6,1	18,3
Ca	8,3	24,9	2,4	7,2
Ti	3,3	9,9	1,0	3
V	1,3	3,9	0,9	2,7
Cr	1,4	4,2	0,3	0,9
Mn	1,0	3	0,5	1,5
Fe	1,5	4,5	0,4	1,2
Co	0,9	2,7	0,2	0,6
Ni	0,1	0,3	0,0	0
Cu	0,9	2,7	0,1	0,3
Zn	1,4	4,2	1,4	4,2
As	0,8	2,4	0,7	2,1
Br	0,9	2,7	0,9	2,7
Rb	0,3	0,9	0,3	0,9
Sr	0,5	1,5	0,4	1,2
Pb	0,4	1,2	0,1	0,3

JONY I WĘGLOWODANY

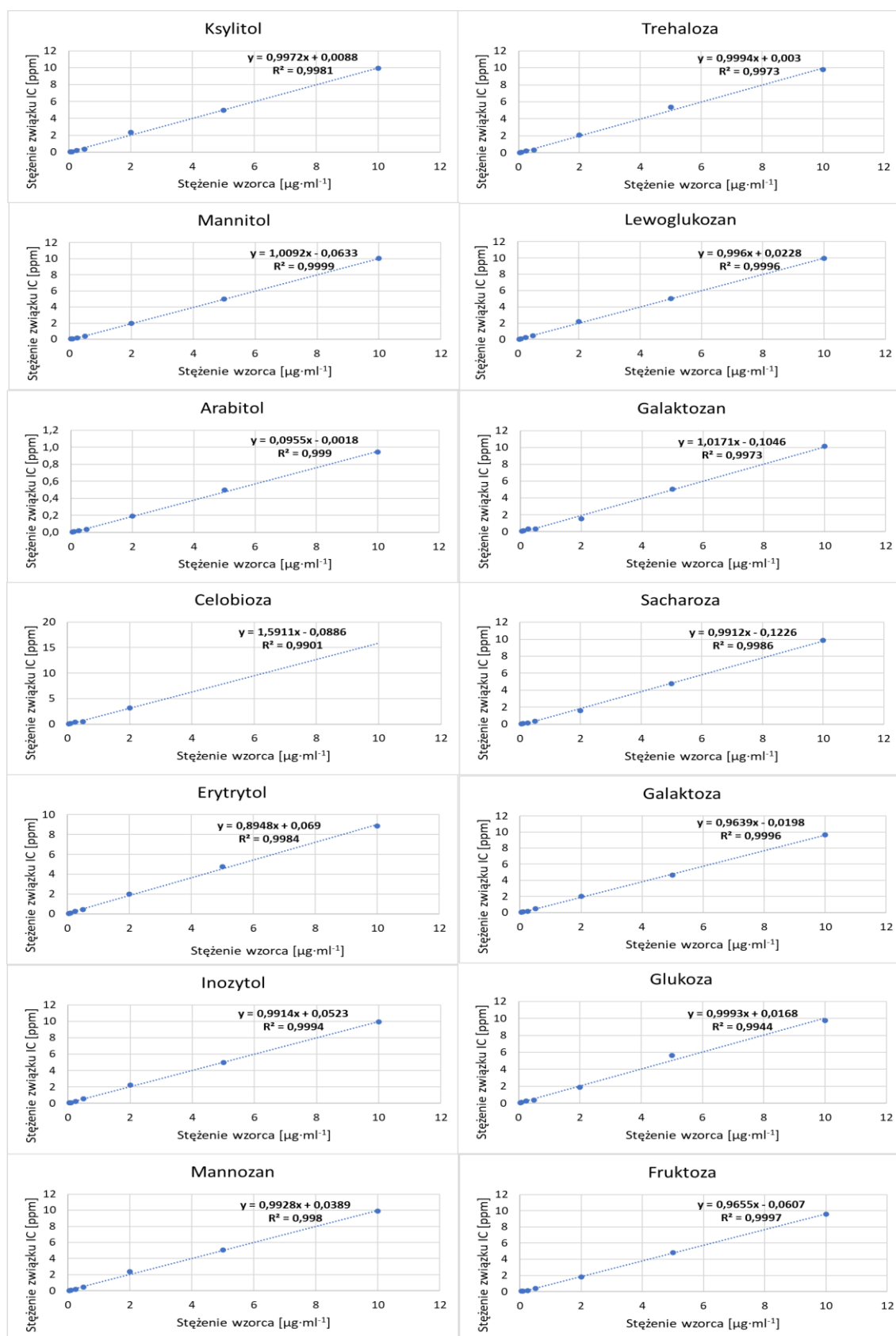
W przypadku anionów, kationów i cukrów granica wykrywalności (LOD) została ustalona poprzez wyznaczenie średniej oraz odchylenia standardowego ze wszystkich wartości uzyskanych dla roztworów próbek ślepych. Następnie otrzymana wartość odchylenia standardowego została pomnożona przez wartość krytyczną rozkładu t-Studenta dla stosownej liczby stopni swobody (ν) $\nu = n - 1$ (gdzie n to liczba uzyskanych wyników stężenia uzyskanych dla roztworów próbek ślepych) i poziomie istotności $\alpha = 0,05$. Granica oznaczalności (LOQ) została wyznaczona jako 3-krotność wartości LOD. W tabeli 17 przedstawiono stężenia roztworów wzorcowych użytych do przygotowania krzywych kalibracyjnych poszczególnych składników, natomiast w tabeli 18 zostały przedstawione LOD oraz LOQ dla zmierzonych anionów, kationów, węglowodanów, anhydrocukrów i alkoholi cukrowych rysunki 29-31 obrazują z kolei uzyskane krzywe kalibracyjne dla ich roztworów wzorcowych.

Tabela 17. Stężenia roztworów wzorcowych stosowanych do wyznaczenia krzywych kalibracyjnych.

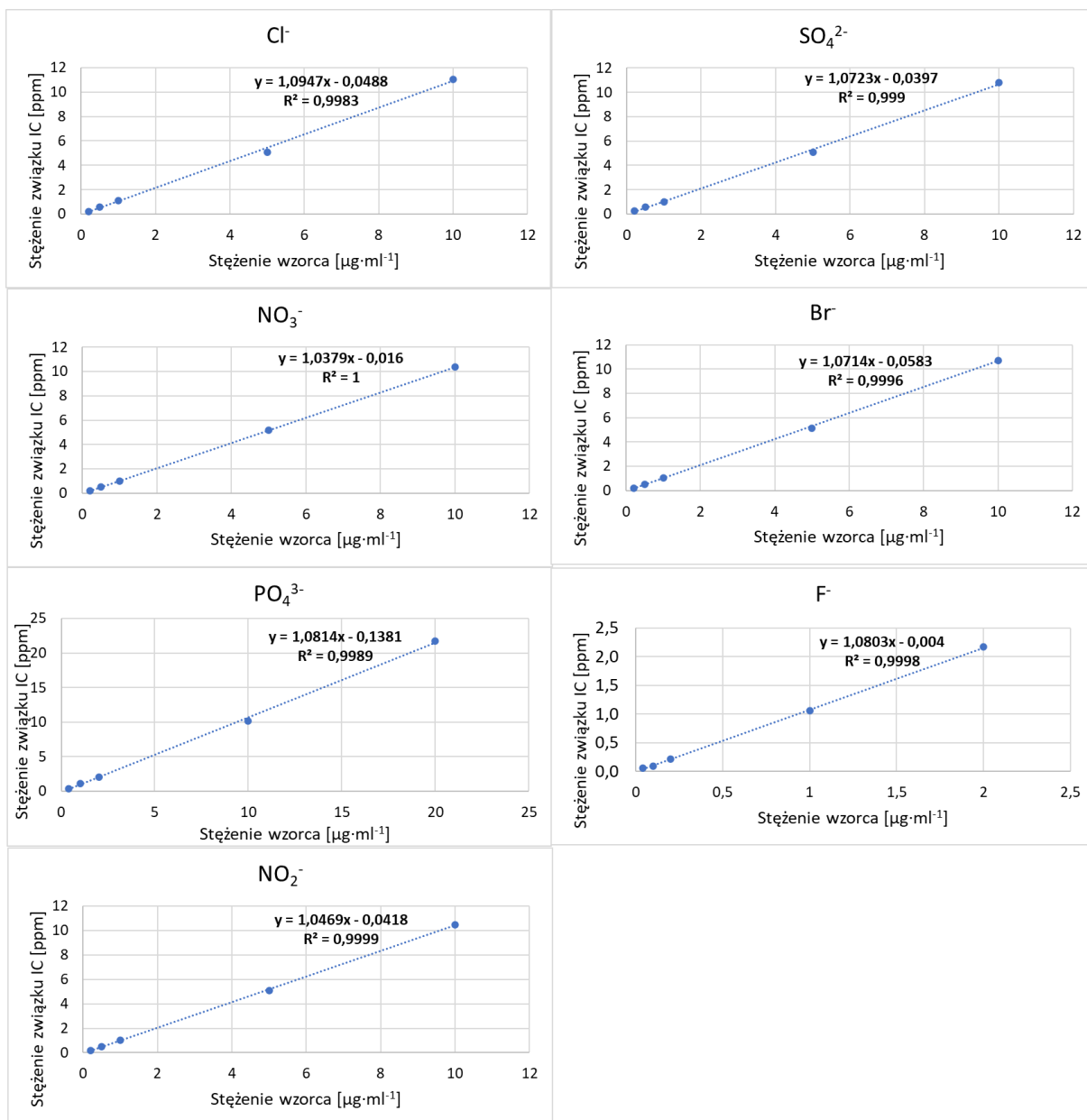
Grupa	Składnik	Stężenia wzorców zewnętrznych użytych do krzywych kalibracyjnych [$\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$]						
		wzorzec 1	wzorzec 2	wzorzec 3	wzorzec 4	wzorzec 5	wzorzec 6	wzorzec 7
Cukry	Inozytol	0,05	0,1	0,25	0,5	2	5	10
	Erytrytol							
	Ksylitol							
	Lewoglukoza							
	Arabitol							
	Mannozan							
	Trehaloza							
	Mannitol							
	Galactozan							
	Glukoza							
	Fruktoza							
	Galaktoza							
	Celobioza							
	Sacharoza							
Aniony	F ⁻	0,04	0,1	0,2	1	2	-	-
	Cl ⁻	0,2	0,5	1	5	10	-	-
	NO ₃ ⁻	0,2	0,5	1	5	10	-	-
	NO ₂ ⁻	0,2	0,5	1	5	10	-	-
	Br ⁻	0,2	0,5	1	5	10	-	-
	PO ₄ ³⁻	0,4	1	2	10	20	-	-
	SO ₄ ²⁻	0,2	0,5	1	5	10	-	-
Kationy	Li ⁺	0,1	0,25	0,5	2,5	5	-	-
	Na ⁺	0,4	1	2	10	20	-	-
	NH ₄ ⁺	0,5	1,25	2,5	12,5	25	-	-
	K ⁺	1	2,5	5	25	50	-	-
	Mg ²⁺	0,5	1,25	2,5	12,5	25	-	-
	Ca ²⁺	1	2,5	5	25	50	-	-

Tabela 18. Granice wykrywalności i oznaczalności analizowanych cukrów, alkoholi cukrowych i anhydrocukrów oraz jonów.

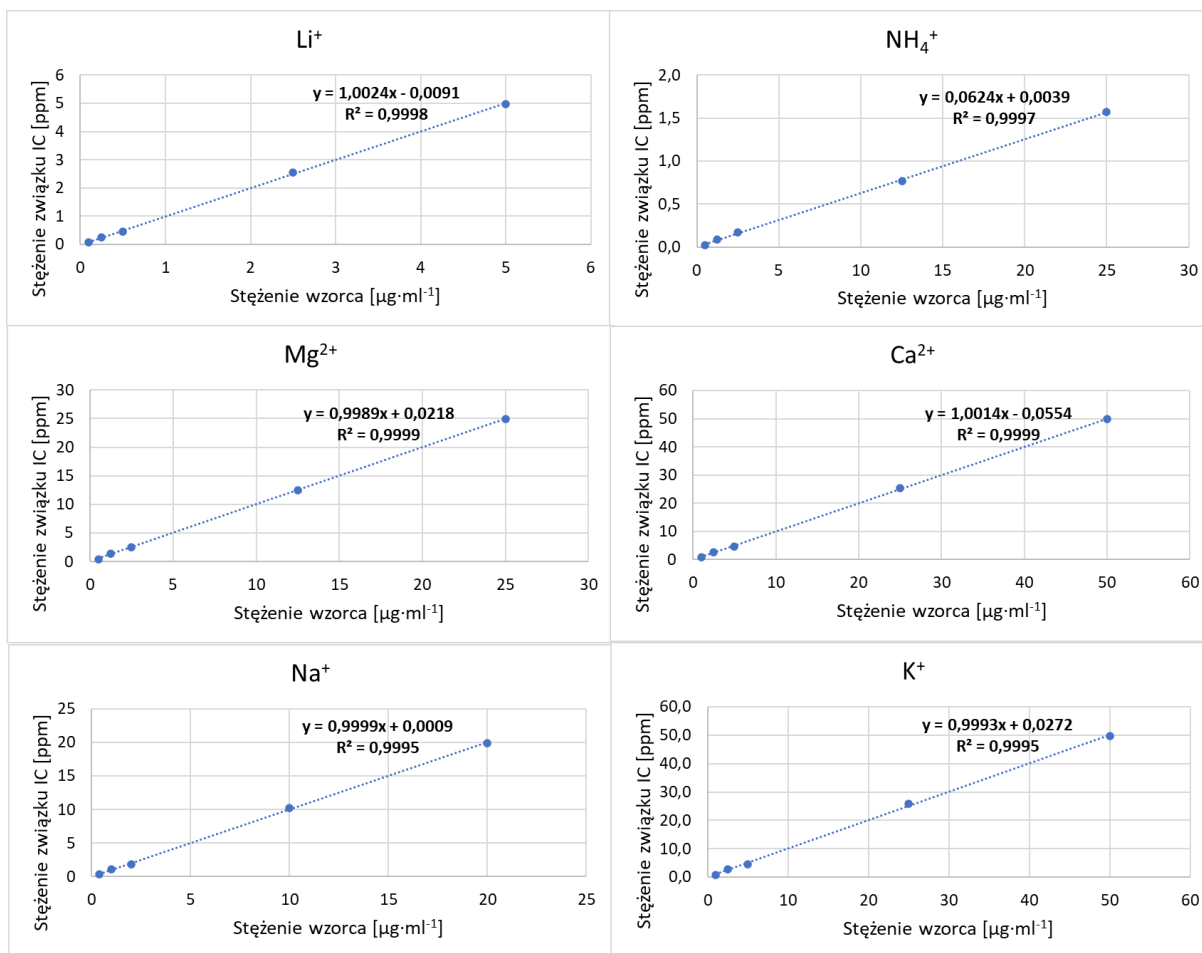
Grupa	Składnik	LOD [μg·m ⁻³]	LOQ [μg·m ⁻³]	Równanie krzywej kalibracyjnej	Współczynnik determinacji R ²	Współczynnik zmienności CV [%]
Cukry	Inozytol	0,01	0,03	$y = 0,9914x + 0,0523$	0,9994	4,8
	Erytrytol	0,01	0,03	$y = 0,8948x + 0,069$	0,9984	5,6
	Ksylitol	0,004	0,012	$y = 0,9972x + 0,0088$	0,9981	5,4
	Lewoglukoza	0,01	0,03	$y = 0,996x + 0,0228$	0,9996	4,6
	Arabitol	0,005	0,015	$y = 0,0955x - 0,0018$	0,9990	10,7
	Mannozan	0,01	0,03	$y = 0,9928x + 0,0389$	0,9980	9,6
	Trehaloza	0,03	0,09	$y = 0,9994x + 0,003$	0,9973	14,7
	Mannitol	0,02	0,06	$y = 1,0092x - 0,0633$	0,9999	12,0
	Galactozan	0,01	0,03	$y = 1,0171x - 0,1046$	0,9973	8,6
	Glukoza	0,01	0,03	$y = 0,9993x + 0,0168$	0,9944	5,3
	Fruktoza	0,05	0,15	$y = 0,9655x - 0,0607$	0,9997	12,9
	Galaktoza	0,01	0,03	$y = 0,9639x - 0,0198$	0,9996	6,0
	Celobioza	0,04	0,12	$y = 1,5911x - 0,0886$	0,9901	14,2
	Sacharoza	0,05	0,15	$y = 0,9912x - 0,1226$	0,9986	12,8
Aniony	Fl ⁻	0,05	0,15	$y = 1,0803x - 0,004$	0,9998	13,8
	Cl ⁻	0,15	0,45	$y = 1,0947x - 0,0488$	0,9983	14,4
	NO ₂ ⁻	0,08	0,24	$y = 1,0469x - 0,0418$	0,9999	13,5
	Br ⁻	0,11	0,33	$y = 1,0714x - 0,0583$	0,9996	14,2
	NO ₃ ⁻	0,15	0,45	$y = 1,0379x - 0,016$	1,0000	13,9
	PO ₄ ³⁻	0,27	0,81	$y = 1,0814x - 0,1381$	0,9989	12,6
	SO ₄ ²⁻	0,14	0,42	$y = 1,0723x - 0,0397$	0,9990	14,5
Kationy	Li ⁺	0,001	0,003	$y = 1,0024x - 0,0091$	0,9998	0,9
	Na ⁺	0,03	0,09	$y = 0,9999x + 0,0009$	0,9995	2,8
	NH ₄ ⁺	0,002	0,006	$y = 0,0624x + 0,0039$	0,9997	2,9
	K ⁺	0,07	0,21	$y = 0,9993x + 0,0272$	0,9995	2,6
	Mg ²⁺	0,02	0,06	$y = 0,9989x + 0,0218$	0,9999	4,9
	Ca ²⁺	0,02	0,06	$y = 1,0014x - 0,0554$	0,9999	3,5



Rys. 29 Krzywe kalibracyjne uzyskane dla roztworów wzorcowych badanych cukrów, alkoholi cukrowych i anhydropochodków.



Rys. 30 Krzywe kalibracyjne uzyskane dla roztworów wzorcowych badanych anionów.



Rys. 31 Krzywe kalibracyjne uzyskane dla roztworów wzorcowych badanych kationów.

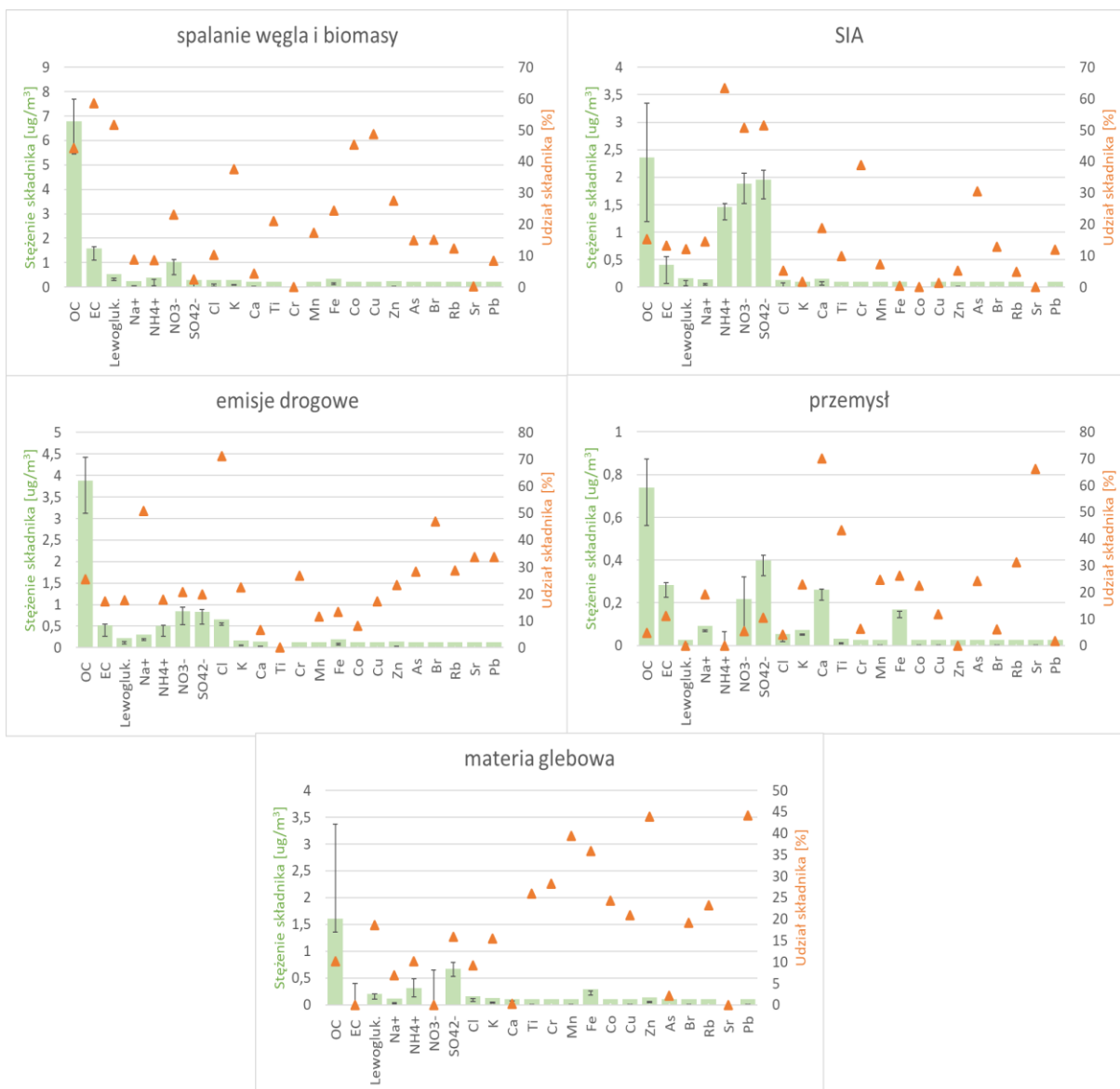
Załącznik II. Sezonowe profile zidentyfikowanych źródeł dla pyłu PM₁ i PM₁₀ uzyskane na podstawie modelowania PMF



Rys. 32 PM₁₀ wiosna. Profile zidentyfikowanych źródeł (=czynniki) przedstawiające stężenie składników (słupki, lewa oś) oraz procentowy udział (pomarańczowe trójkąty, prawa oś) dla pyłu PM₁₀ w okresie wiosennym (słupki błędów wskazują niepewności uzyskane podczas analizy, sumaryczny udział danego składnika dla wszystkich sezonów stanowi 100%) (źródło: opracowanie własne na podstawie wyników uzyskanych w modelowaniu PMF wykonanym z użyciem programu EPA PMF 5.0).



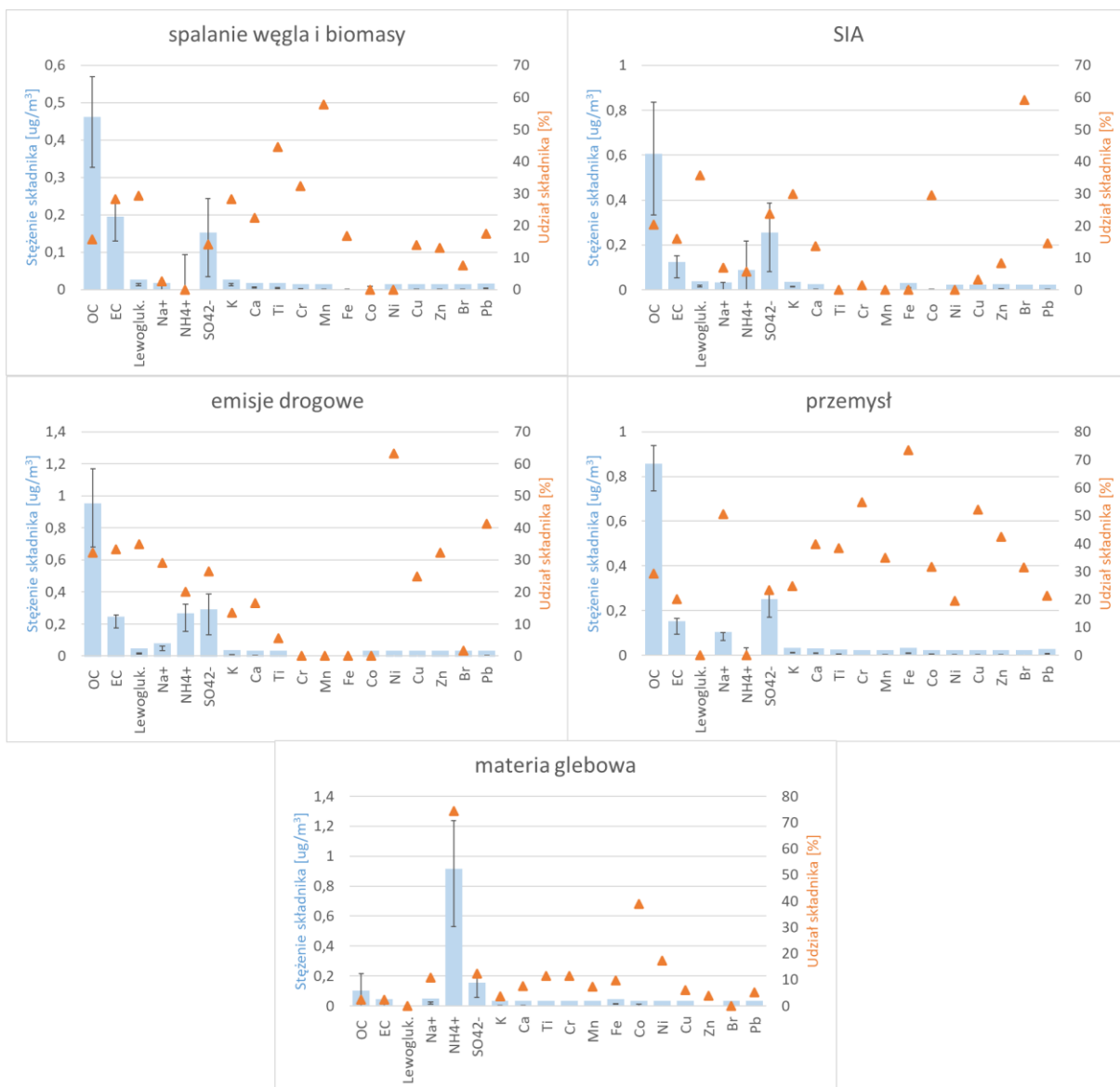
Rys. 33 PM₁₀ lato. Profile zidentyfikowanych źródeł (=czynników) przedstawiające stężenie składników (słupki, lewa oś) oraz procentowy udział (pomarańczowe trójkąty, prawa oś) dla pyłu PM₁₀ w okresie letnim (słupki błędów wskazują niepewności uzyskane podczas analizy, sumaryczny udział danego składnika dla wszystkich sezonów stanowi 100%) (źródło: opracowanie własne na podstawie wyników uzyskanych w modelowaniu PMF wykonanym z użyciem programu EPA PMF 5.0).



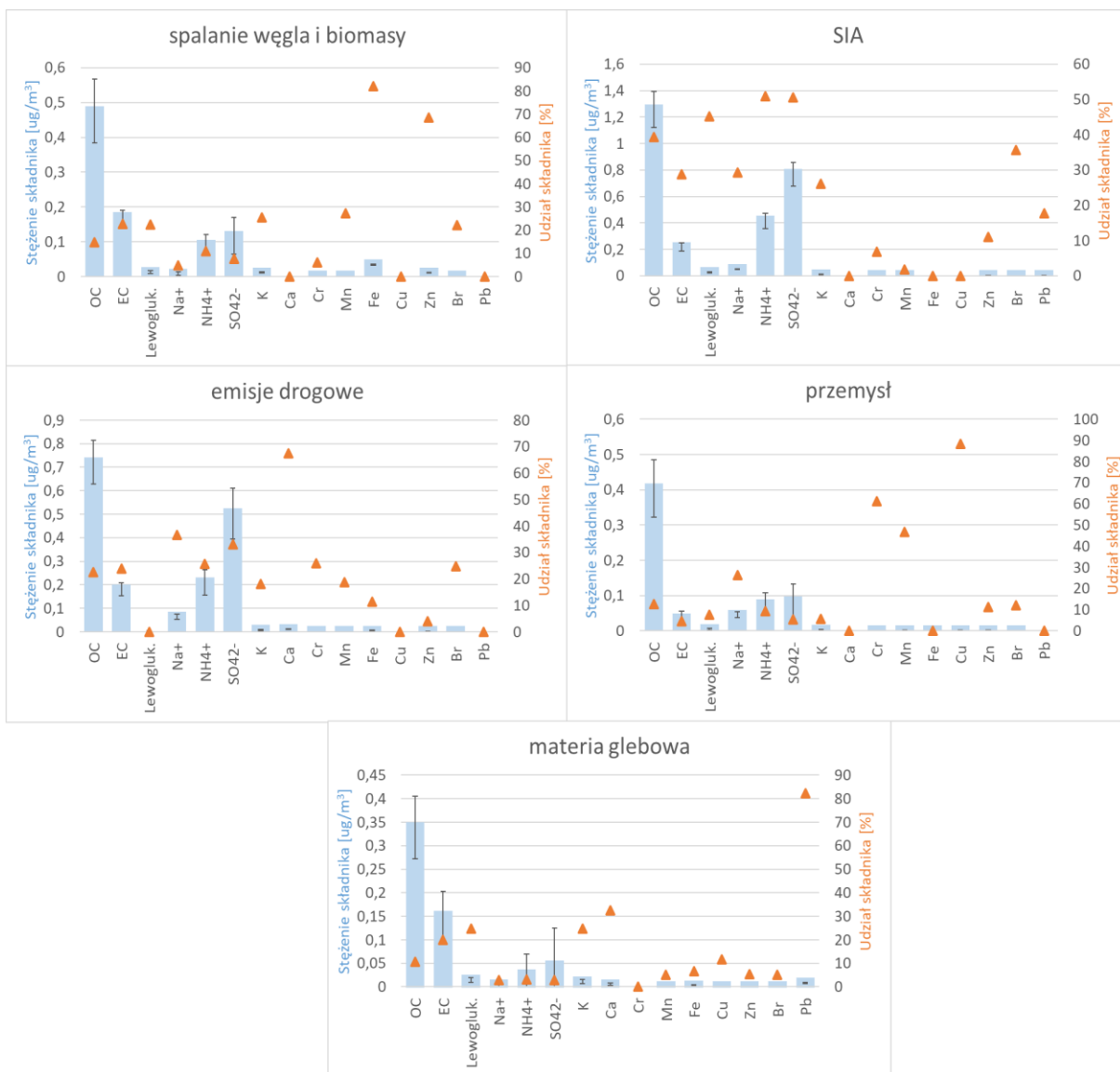
Rys. 34 PM₁₀jesień. Profile zidentyfikowanych źródeł (=czynników) przedstawiające stężenie składników (słupki, lewa oś) oraz procentowy udział (pomarańczowe trójkąty, prawa oś) dla pyłu PM₁₀ w okresie jesiennym (słupki błędów wskazują niepewności uzyskane podczas analizy, sumaryczny udział danego składnika dla wszystkich sezonów stanowi 100%) (źródło: opracowanie własne na podstawie wyników uzyskanych w modelowaniu PMF wykonanym z użyciem programu EPA PMF 5.0).



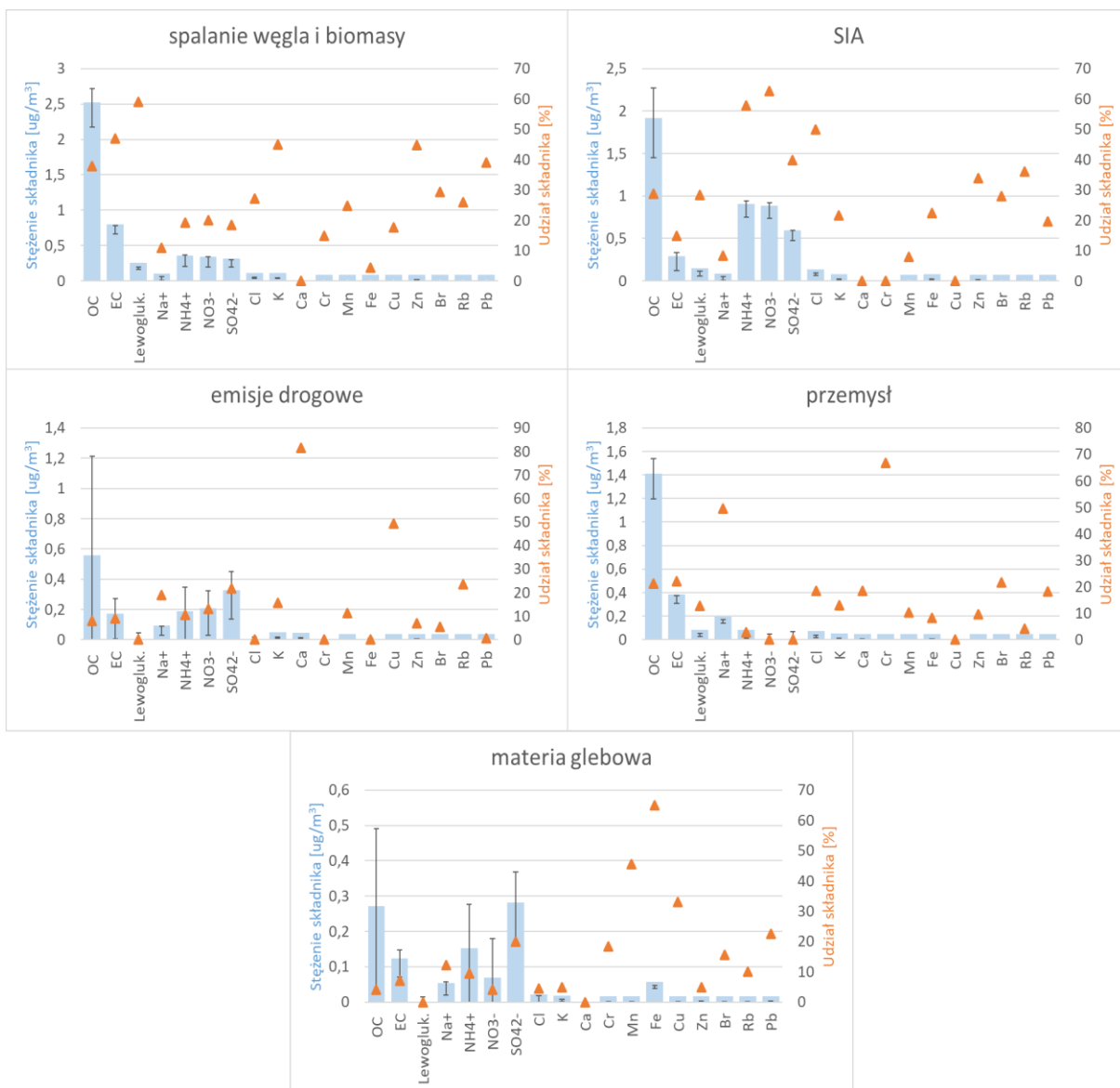
Rys. 35 PM_{10} zima. Profile zidentyfikowanych źródeł (=czynników) przedstawiające stężenie składników (słupki, lewa oś) oraz procentowy udział (pomarańczowe trójkąty, prawa oś) dla pyłu PM_{10} w okresie zimowym (słupki błędów wskazują niepewności uzyskane podczas analizy, sumaryczny udział danego składnika dla wszystkich sezonów stanowi 100%) (źródło: opracowanie własne na podstawie wyników uzyskanych w modelowaniu PMF wykonanym z użyciem programu EPA PMF 5.0).



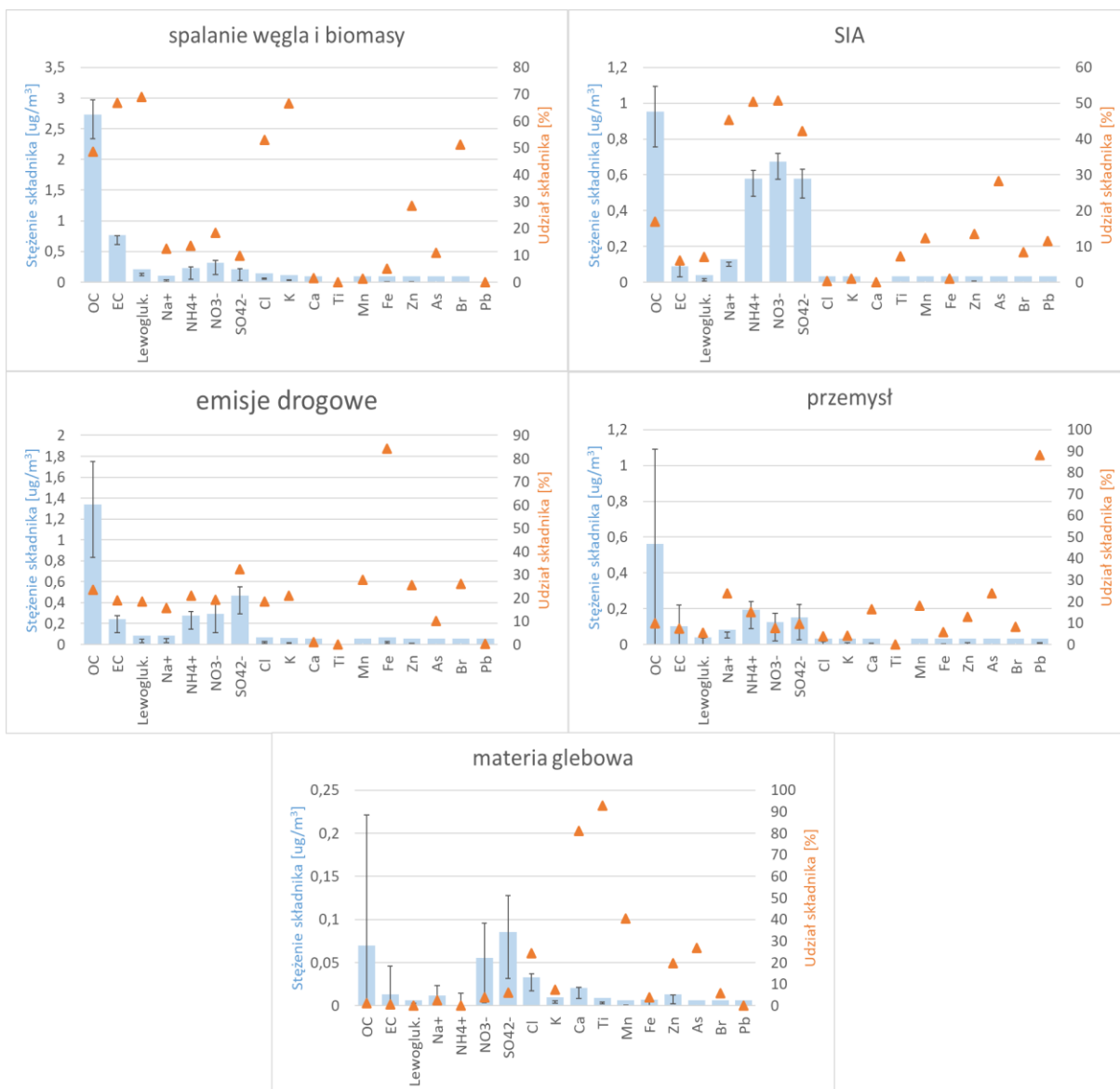
Rys. 36 PM₁ wiosna. Profile zidentyfikowanych źródeł (=czynniki) przedstawiające stężenie składników (słupki, lewa oś) oraz procentowy udział (pomarańczowe trójkąty, prawa oś) dla pyłu PM₁ w okresie wiosennym (słupki błędów wskazują niepewności uzyskane podczas analizy, sumaryczny udział danego składnika dla wszystkich sezonów stanowi 100%) (źródło: opracowanie własne na podstawie wyników uzyskanych w modelowaniu PMF wykonanym z użyciem programu EPA PMF 5.0).



Rys. 37 PM_{10} lato. Profile zidentyfikowanych źródeł (=czynników) przedstawiające stężenie składników (słupki, lewa oś) oraz procentowy udział (pomarańczowe trójkąty, prawa oś) dla pyłu PM_{10} w okresie letnim (słupki błędów wskazują niepewności uzyskane podczas analizy, sumaryczny udział danego składnika dla wszystkich sezonów stanowi 100%) (źródło: opracowanie własne na podstawie wyników uzyskanych w modelowaniu PMF wykonanym z użyciem programu EPA PMF 5.0).



Rys. 38 PM₁ jesień. Profile zidentyfikowanych źródeł (=czynników) przedstawiające stężenie składników (słupki, lewa oś) oraz procentowy udział (pomarańczowe trójkąty, prawa oś) dla pyłu PM₁ w okresie jesiennym (słupki błędów wskazują niepewności uzyskane podczas analizy, sumaryczny udział danego składnika dla wszystkich sezonów stanowi 100%) (źródło: opracowanie własne na podstawie wyników uzyskanych w modelowaniu PMF wykonanym z użyciem programu EPA PMF 5.0).



Rys. 39 PM_{10} zima. Profile zidentyfikowanych źródeł (=czynników) przedstawiające stężenie składników (słupki, lewa oś) oraz procentowy udział (pomarańczowe trójkąty, prawa oś) dla pyłu PM_{10} w okresie zimowym (słupki błędów wskazują niepewności uzyskane podczas analizy, sumaryczny udział danego składnika dla wszystkich sezonów stanowi 100%) (źródło: opracowanie własne na podstawie wyników uzyskanych w modelowaniu PMF wykonanym z użyciem programu EPA PMF 5.0).

Załącznik III. Warunki meteorologiczne w Krakowie w okresie pomiarowym (21.04.2018-19.03.2019)

Tabela 19. Warunki meteorologiczne w Krakowie w okresie pobierania próbek pyłu zawieszonego.

Data	Temperatura [°C]	Kierunek wiatru [°]	Prędkość wiatru [m·s ⁻¹]	Opad [mm]	Wilgotność względna [%]	Ciśnienie atmosferyczne [hPa]
21.04.2018	18	323	1,5	0,00	33	990
25.04.2018	14	270	1,8	1,01	58	987
29.04.2018	22	215	1,9	0,01	45	981
03.05.2018	19	326	2,1	0,00	56	990
07.05.2018	17	40	1,7	9,16	55	988
11.05.2018	19	80	1,8	0,00	49	990
15.05.2018	13	289	1,0	0,17	75	983
19.05.2018	16	58	1,7	0,00	51	996
23.05.2018	20	55	2,5	0,00	48	995
27.05.2018	23	85	2,4	0,00	44	995
31.05.2018	23	358	1,5	12,79	48	990
04.06.2018	21	299	1,6	0,00	bd	bd
08.06.2018	24	48	1,7	0,00	54	986
12.06.2018	17	27	1,9	0,69	69	982
16.06.2018	22	45	1,5	0,00	49	989
20.06.2018	24	259	2,6	7,92	51	987
24.06.2018	16	274	1,6	0,19	60	992
28.06.2018	22	5	1,9	0,08	58	983
02.07.2018	17	253	2,1	0,00	50	989
06.07.2018	20	274	1,9	0,06	52	990
09.07.2018	20	261	1,3	1,47	61	988
14.07.2018	21	295	2,4	1,39	57	988
18.07.2018	19	279	2,2	0,12	79	985
22.07.2018	23	309	1,9	0,00	53	985
26.07.2018	23	54	1,6	0,00	63	988
30.07.2018	23	69	1,6	0,90	67	991
03.08.2018	25	265	1,1	0,00	51	991
07.08.2018	24	62	1,3	0,00	52	990
11.08.2018	22	216	1,1	0,00	63	984
15.08.2018	23	109	1,1	0,00	62	992
19.08.2018	21	254	1,1	0,00	51	994

23.08.2018	14	230	1,6	7,31	74	988
27.08.2018	20	286	1,2	0,00	57	989
31.08.2018	21	71	2,3	0,00	56	991
04.09.2018	18	316	1,2	0,01	61	995
08.09.2018	bd	bd	bd	bd	bd	bd
12.09.2018	17	256	0,9	0,00	73	993
16.09.2018	19	273	0,8	0,00	60	994
20.09.2018	14	239	1,2	0,00	59	987
24.09.2018	13	280	2,8	0,10	54	1001
27.09.2018	8	288	1,8	0,01	58	995
26.10.2018	12	280	1,2	3,24	77	981
30.10.2018	16	276	1,1	0,00	58	995
03.11.2018	11	81	1,9	0,00	70	992
07.11.2018	7	264	0,6	0,00	79	989
11.11.2018	9	355	0,7	0,00	73	1001
15.11.2018	0	73	2,6	0,00	61	1000
19.11.2018	1	73	3,5	8,31	75	997
23.11.2018	3	70	1,1	0,28	74	982
27.11.2018	-3	66	1,7	0,00	56	998
01.12.2018	6	270	0,7	0,15	76	985
05.12.2018	6	190	0,7	0,30	67	979
09.12.2018	1	268	3,1	1,41	75	991
13.12.2018	-2	49	1,9	0,00	69	991
17.12.2018	-2	223	1,0	0,00	72	992
21.12.2018	2	263	3,4	2,12	70	988
25.12.2018	5	263	2,8	0,07	76	994
29.12.2018	3	257	2,4	1,13	72	990
02.01.2019	1	304	2,8	0,02	75	986
06.01.2019	1	260	1,2	0,00	75	975
10.01.2019	3	279	2,0	0,01	74	972
14.01.2019	5	258	3,9	0,03	58	978
18.01.2019	-7	282	0,8	0,00	75	995
22.01.2019	-5	84	2,6	0,00	66	985
26.01.2019	1	95	1,0	0,00	68	977
30.01.2019	8	80	0,9	0,00	59	973
03.02.2019	1	263	2,4	0,00	62	1001
07.02.2019	6	236	1,0	0,00	54	982

11.02.2019	6	291	3,4	0,01	70	1006
15.02.2019	6	237	1,2	0,00	54	995
19.02.2019	0	273	2,6	0,00	55	1003
23.02.2019	7	254	2,1	0,00	53	999
27.02.2019	2	275	3,5	0,00	56	988
03.03.2019	7	250	3,2	0,56	52	987
07.03.2019	7	254	4,5	0,03	57	978
11.03.2019	6	258	2,6	0,00	55	978
15.03.2019	7	269	4,5	0,02	57	987
19.03.2019	9	253	1,2	0,00	64	1005

Załącznik IV. Wyniki analiz chemicznych dla frakcji PM₁ i PM₁₀ próbek pyłu zawieszonego pobranych na terenie Krakowa w badanym okresie (21.04.2018r. – 19.03.2019r.)

Tabela 20. Stężenie PM₁, PM₁₀ oraz stężenia OC, EC w obu frakcjach w badanym okresie (21.04.2018-19.03.2019).

Data	PM ₁			PM ₁₀		
	stężenie PM ₁ [μg·m ⁻³]	OC [μg·m ⁻³]	EC [μg·m ⁻³]	stężenie PM ₁₀ [μg·m ⁻³]	OC [μg·m ⁻³]	EC [μg·m ⁻³]
21.04.2018	20,97	3,79	0,82	44,80	6,65	1,47
25.04.2018	8,58	2,86	0,73	45,76	6,15	1,02
29.04.2018	12,71	4,10	1,08	54,34	7,30	1,73
30.04.2018	8,54	2,76	0,61	28,60	5,13	1,11
03.05.2018	7,63	3,58	0,57	40,04	6,50	1,05
07.05.2018	13,35	2,35	0,69	35,27	4,29	1,17
11.05.2018	11,44	2,80	0,76	45,76	5,40	1,35
15.05.2018	10,10	2,61	0,80	37,80	4,40	1,74
17.05.2018	4,28	<LOQ	0,35	25,74	3,11	0,43
19.05.2018	5,72	2,58	0,36	25,90	5,27	0,55
23.05.2018	15,25	2,17	1,35	55,29	5,34	1,22
27.05.2018	11,44	3,43	0,52	36,22	6,61	1,22
31.05.2018	15,25	3,81	0,68	46,71	6,94	1,11
04.06.2018	13,35	2,79	0,52	20,97	nd	nd
06.06.2018	5,02	1,62	<LOQ	21,93	3,45	0,53
08.06.2018	11,44	3,00	0,55	33,60	6,76	1,72
12.06.2018	9,53	2,48	0,86	27,64	5,53	1,23
16.06.2018	6,48	2,92	0,49	25,20	4,86	0,86
20.06.2018	16,01	4,57	0,84	30,10	6,75	1,29
24.06.2018	7,63	<LOQ	0,29	13,35	2,51	0,45
28.06.2018	12,77	3,62	0,97	25,90	7,01	1,40
02.07.2018	7,66	2,47	0,65	16,80	4,16	1,14
06.07.2018	12,01	2,98	0,40	29,40	4,95	0,58
09.07.2018	11,50	3,71	0,94	28,60	6,23	1,46
14.07.2018	14,68	2,52	0,28	33,36	4,64	0,49
18.07.2018	9,53	<LOQ	0,41	14,00	3,09	0,49
22.07.2018	15,54	5,02	0,79	30,80	9,01	1,33
26.07.2018	8,01	2,83	0,99	28,60	5,27	1,46
30.07.2018	16,21	2,71	0,98	54,34	5,68	1,41

03.08.2018	11,44	3,33	1,12	28,60	6,05	2,75
07.08.2018	8,39	3,02	0,84	27,30	4,53	1,53
11.08.2018	14,30	2,38	0,41	46,71	4,74	0,65
15.08.2018	14,49	2,37	0,42	19,07	4,00	0,63
19.08.2018	12,39	5,24	1,10	33,36	7,58	1,61
23.08.2018	16,21	4,22	1,16	40,99	7,40	3,06
27.08.2018	18,11	2,16	0,72	27,30	3,64	1,39
31.08.2018	8,58	2,76	0,64	28,60	5,36	0,97
04.09.2018	15,25	3,52	0,86	27,64	5,74	1,31
08.09.2018	16,12	5,20	0,94	42,90	8,60	1,33
12.09.2018	20,97	4,80	1,91	36,40	8,32	2,11
16.09.2018	8,58	3,04	0,73	29,55	5,63	1,23
20.09.2018	17,16	4,76	1,67	76,26	9,27	2,72
24.09.2018	14,30	<LOQ	<LOQ	37,18	2,69	0,28
27.09.2018	13,35	<LOQ	0,28	23,10	2,04	0,49
26.10.2018	20,02	3,73	1,32	26,60	7,72	1,47
30.10.2018	13,35	2,01	0,62	30,80	4,06	1,09
03.11.2018	17,06	5,51	1,20	46,90	12,58	2,50
07.11.2018	40,04	9,45	4,36	80,50	24,14	5,98
11.11.2018	43,85	11,21	3,77	94,37	32,73	5,03
15.11.2018	17,16	5,21	1,06	35,70	7,66	2,21
19.11.2018	17,92	6,37	0,98	34,32	9,56	1,43
23.11.2018	28,60	7,51	1,58	58,15	18,89	2,22
27.11.2018	11,44	3,62	0,84	22,88	6,11	1,13
01.12.2018	40,04	12,60	1,89	63,00	26,45	2,98
05.12.2018	24,78	5,53	2,04	44,80	11,95	1,98
09.12.2018	5,53	2,78	0,57	20,97	4,00	1,03
13.12.2018	16,35	6,30	1,48	65,10	19,12	1,81
17.12.2018	36,22	18,08	2,88	94,50	48,92	5,62
21.12.2018	28,60	9,37	3,34	53,90	25,19	4,21
25.12.2018	6,67	3,14	0,45	29,55	6,33	0,85
29.12.2018	6,34	3,45	0,56	20,97	6,52	1,01
02.01.2019	9,73	3,32	0,34	20,02	2,99	0,71
06.01.2019	5,72	2,27	0,35	9,53	3,33	0,64
10.01.2019	26,69	11,89	1,47	53,76	24,31	1,85
14.01.2019	5,02	1,77	0,38	8,20	3,63	0,85
18.01.2019	12,04	3,45	0,52	24,78	3,66	0,84

22.01.2019	27,49	13,29	1,56	89,61	42,99	6,55
26.01.2019	16,44	7,67	1,03	62,92	18,85	1,92
30.01.2019	14,04	5,33	1,32	51,48	15,67	2,66
03.02.2019	19,47	8,53	2,28	61,01	24,14	2,81
07.02.2019	37,13	13,59	4,18	101,50	35,00	9,96
11.02.2019	6,62	2,17	0,37	13,35	6,51	0,77
15.02.2019	21,47	4,74	1,13	59,10	11,99	2,51
19.02.2019	40,14	11,97	2,78	99,40	40,04	5,70
23.02.2019	13,45	3,04	0,65	31,50	7,60	1,64
27.02.2019	11,04	4,76	0,86	56,70	13,25	2,12
03.03.2019	18,11	4,79	0,64	44,10	15,32	1,96
07.03.2019	8,20	3,54	1,16	46,20	7,82	2,93
11.03.2019	14,30	2,30	<LOQ	51,48	3,31	0,69
15.03.2019	12,01	1,91	0,31	26,69	2,85	0,64
19.03.2019	10,30	4,93	0,97	43,85	8,99	1,71

Tabela 21. Stężenie jonów we frakcji PM_{10} w badanym okresie (21.04.2018-19.03.2019).

Data	$PM_{10} - [\mu g \cdot m^{-3}]$												
	Li^+	Na^+	NH_4^+	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	F^-	Cl^-	NO_2^-	Br^-	NO_3^-	PO_4^{3-}	SO_4^{2-}
21.04.2018	nd	0,13	0,47	<LOD	nd	nd	nd	<LOD	nd	nd	<LOQ	nd	0,78
25.04.2018	nd	0,14	0,51	<LOD	nd	nd	nd	<LOD	nd	nd	<LOQ	nd	0,81
29.04.2018	nd	<LOQ	0,83	<LOD	nd	nd	nd	<LOD	nd	nd	<LOQ	nd	1,40
30.04.2018	nd	nd	nd	<LOD	nd	nd	<LOD	<LOQ	nd	nd	<LOQ	nd	2,61
03.05.2018	nd	0,23	0,74	<LOD	nd	nd	<LOD	<LOD	nd	nd	<LOQ	nd	1,23
07.05.2018	nd	<LOQ	0,19	<LOD	nd	nd	<LOD	<LOD	nd	nd	<LOD	nd	<LOQ
11.05.2018	nd	0,11	0,60	<LOD	nd	nd	nd	<LOD	nd	nd	<LOD	nd	1,05
15.05.2018	<LOD	<LOQ	0,45	<LOD	nd	nd	<LOD	<LOD	nd	nd	<LOQ	nd	0,81
17.05.2018	nd	nd	nd	<LOD	nd	nd	<LOD	<LOD	nd	nd	<LOQ	<LOD	0,64
19.05.2018	nd	0,11	0,57	<LOD	nd	nd	<LOD	<LOD	nd	nd	<LOD	nd	1,07
23.05.2018	nd	0,13	0,65	<LOD	nd	nd	nd	<LOD	nd	nd	<LOD	nd	1,10
27.05.2018	nd	0,11	0,70	<LOD	nd	nd	<LOD	<LOD	nd	nd	<LOD	nd	1,21
31.05.2018	<LOD	0,15	0,95	<LOD	0,17	nd	nd	<LOD	nd	nd	<LOD	nd	1,66
04.06.2018	nd	0,16	0,85	<LOD	nd	nd	nd	<LOD	nd	nd	<LOD	nd	1,37
06.06.2018	nd	nd	nd	<LOD	nd	nd	<LOD	<LOD	nd	nd	<LOQ	nd	0,78
08.06.2018	nd	0,20	0,41	<LOD	nd	nd	<LOD	<LOD	nd	nd	<LOD	nd	0,71
12.06.2018	nd	<LOQ	0,50	<LOD	nd	nd	nd	<LOD	nd	nd	<LOD	nd	0,71
16.06.2018	nd	0,13	0,42	<LOD	nd	nd	nd	<LOD	nd	nd	<LOD	nd	0,65
20.06.2018	nd	0,16	1,52	<LOD	nd	nd	nd	<LOD	nd	nd	<LOD	nd	2,54
24.06.2018	nd	0,14	0,50	<LOD	nd	nd	nd	<LOD	nd	nd	<LOD	nd	0,92
28.06.2018	nd	0,13	0,64	<LOD	nd	nd	<LOD	<LOD	nd	nd	<LOD	nd	1,07
02.07.2018	nd	0,12	0,37	<LOD	nd	nd	nd	<LOD	nd	nd	<LOD	<LOD	0,60
06.07.2018	nd	0,18	0,97	<LOD	nd	nd	nd	<LOD	nd	nd	<LOD	<LOD	1,69
09.07.2018	nd	0,16	nd	<LOD	nd	nd	nd	<LOD	nd	nd	<LOQ	nd	1,30
14.07.2018	nd	0,16	0,54	<LOD	nd	nd	nd	<LOD	nd	nd	<LOD	<LOD	0,77
18.07.2018	nd	<LOQ	0,31	<LOD	nd	nd	nd	<LOD	nd	nd	<LOD	<LOD	0,53
22.07.2018	<LOD	0,23	1,70	<LOD	nd	nd	nd	<LOD	nd	nd	<LOQ	<LOD	2,68
26.07.2018	nd	0,13	0,44	<LOD	nd	nd	<LOD	nd	nd	nd	<LOQ	<LOD	1,21
30.07.2018	nd	0,15	0,66	<LOD	nd	nd	<LOD	nd	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	2,63
03.08.2018	nd	0,16	1,14	<LOD	nd	nd	nd	<LOD	nd	nd	<LOD	<LOD	1,89
07.08.2018	nd	0,19	0,64	<LOD	nd	nd	nd	<LOD	nd	nd	<LOD	<LOD	1,06
11.08.2018	nd	<LOQ	0,56	<LOD	nd	nd	nd	<LOD	nd	nd	<LOD	nd	1,16
15.08.2018	nd	0,13	0,66	<LOD	nd	nd	nd	<LOD	nd	nd	<LOD	<LOD	1,12

19.08.2018	nd	0,10	1,65	<LOD	nd	nd	nd	<LOD	nd	nd	<LOD	<LOD	2,93
23.08.2018	<LOD	0,19	0,70	<LOD	nd	nd	nd	<LOD	nd	nd	<LOQ	<LOD	1,28
27.08.2018	nd	0,12	0,62	<LOD	nd	nd	nd	<LOD	nd	nd	<LOD	<LOD	0,92
31.08.2018	<LOD	0,12	0,81	<LOD	nd	<LOD	nd	<LOD	nd	nd	<LOQ	<LOD	1,92
04.09.2018	nd	0,11	0,94	<LOD	nd	nd	nd	<LOD	nd	nd	<LOQ	nd	1,63
08.09.2018	<LOD	0,13	1,19	<LOD	nd	nd	nd	<LOD	nd	nd	<LOQ	nd	1,95
12.09.2018	<LOD	0,19	0,72	<LOD	nd	nd	nd	<LOD	nd	nd	<LOQ	<LOD	1,69
16.09.2018	<LOD	0,13	0,85	<LOD	nd	nd	<LOQ	<LOD	nd	nd	<LOD	<LOD	1,73
20.09.2018	nd	0,12	1,68	<LOD	nd	nd	nd	<LOD	nd	nd	<LOQ	nd	3,11
24.09.2018	nd	0,17	0,13	<LOD	nd	nd	nd	<LOD	nd	nd	<LOD	nd	<LOQ
27.09.2018	<LOD	nd	0,26	<LOD	0,09	nd	nd	<LOD	nd	nd	<LOD	nd	<LOQ
26.10.2018	<LOD	0,56	0,45	<LOD	nd	<LOD	nd	<LOD	<LOD	nd	0,47	<LOD	0,76
30.10.2018	nd	0,17	nd	<LOD	nd	nd	nd	<LOD	nd	nd	<LOD	<LOD	1,35
03.11.2018	<LOD	0,20	0,96	<LOD	nd	nd	nd	<LOD	nd	nd	<LOD	nd	<LOD
07.11.2018	<LOD	0,21	1,43	<LOD	nd	<LOQ	nd	<LOD	nd	nd	1,37	nd	1,50
11.11.2018	<LOD	0,33	1,64	<LOD	nd	nd	nd	<LOQ	nd	nd	1,56	nd	2,11
15.11.2018	<LOD	0,46	0,55	<LOD	<LOQ	nd	nd	<LOD	nd	nd	0,82	nd	0,46
19.11.2018	<LOD	0,26	2,40	<LOD	<LOD	nd	nd	nd	nd	nd	3,48	nd	2,13
23.11.2018	<LOD	0,20	3,27	<LOD	nd	nd	nd	0,47	nd	nd	2,30	nd	3,15
27.11.2018	<LOD	0,18	1,30	<LOD	nd	nd	nd	<LOD	nd	nd	1,75	nd	0,94
01.12.2018	<LOD	0,39	3,23	<LOD	nd	nd	<LOD	nd	<LOD	nd	3,85	nd	2,35
05.12.2018	<LOD	0,33	1,35	<LOD	nd	nd	nd	0,83	nd	nd	1,03	nd	0,96
09.12.2018	nd	0,21	0,12	<LOD	nd	nd	nd	<LOQ	nd	nd	<LOQ	nd	nd
13.12.2018	<LOD	0,35	1,96	<LOD	nd	nd	nd	0,70	nd	nd	1,67	nd	2,00
17.12.2018	<LOD	0,52	3,27	<LOD	nd	nd	<LOD	nd	<LOD	nd	2,53	nd	2,71
21.12.2018	<LOD	0,26	1,90	<LOD	nd	nd	nd	0,87	nd	nd	2,01	nd	1,64
25.12.2018	<LOD	0,34	0,79	<LOD	nd	nd	nd	<LOQ	nd	nd	0,50	nd	0,91
29.12.2018	<LOD	0,19	nd	<LOD	nd	nd	nd	<LOD	nd	nd	0,60	nd	0,86
02.01.2019	<LOD	0,23	0,23	<LOD	nd	<LOD	nd	<LOD	nd	nd	<LOD	nd	1,37
06.01.2019	nd	0,22	0,47	<LOD	nd	<LOD	<LOD	<LOD	nd	nd	<LOQ	nd	0,60
10.01.2019	<LOD	0,39	3,11	<LOD	0,12	nd	<LOD	<LOQ	nd	nd	4,08	nd	3,05
14.01.2019	<LOD	0,42	0,14	<LOD	<LOQ	nd	nd	<LOD	nd	nd	<LOD	nd	nd
18.01.2019	<LOD	0,35	nd	<LOD	nd	nd	<LOD	0,81	nd	nd	nd	nd	nd
22.01.2019	<LOD	0,33	3,12	<LOD	nd	nd	<LOD	<LOQ	<LOD	nd	2,73	nd	4,31
26.01.2019	<LOD	0,40	2,24	<LOD	nd	nd	nd	<LOQ	nd	nd	2,20	nd	1,83
30.01.2019	<LOD	0,28	1,90	<LOD	nd	<LOD	nd	<LOQ	nd	nd	2,51	nd	1,43
03.02.2019	<LOD	0,20	1,28	<LOD	nd	nd	nd	<LOQ	nd	nd	1,03	nd	1,64

07.02.2019	<LOD	0,40	1,97	<LOD	nd	<LOD	<LOD	1,16	nd	nd	2,42	nd	1,51
11.02.2019	nd	0,16	0,40	<LOD	nd	nd	nd	<LOD	nd	nd	<LOQ	nd	0,63
15.02.2019	<LOD	0,14	0,94	<LOD	nd	nd	nd	<LOD	nd	nd	1,13	nd	1,08
19.02.2019	<LOD	0,23	1,48	<LOD	nd	nd	nd	<LOQ	nd	nd	2,01	nd	1,86
23.02.2019	<LOD	0,21	0,48	<LOD	nd	nd	nd	<LOD	nd	nd	0,88	nd	<LOQ
27.02.2019	<LOD	0,38	0,73	<LOD	nd	nd	nd	<LOD	nd	nd	1,16	nd	0,87
03.03.2019	<LOD	0,13	0,88	<LOD	nd	nd	nd	<LOD	nd	nd	1,42	nd	1,03
07.03.2019	<LOD	0,25	0,38	<LOD	nd	nd	nd	<LOD	nd	nd	<LOQ	nd	0,73
11.03.2019	<LOD	0,20	0,97	<LOD	nd	nd	nd	<LOD	nd	nd	<LOQ	nd	0,50
15.03.2019	nd	<LOQ	0,29	<LOD	nd	nd	nd	<LOD	nd	nd	0,94	nd	1,01
19.03.2019	<LOD	0,18	0,74	<LOD	nd	nd	nd	<LOD	nd	nd	1,00	nd	1,92

Tabela 22. Stężenie jonów we frakcji PM₁₀ w badanym okresie (21.04.2018-19.03.2019).

Data	PM ₁₀ – [µg·m ⁻³]												
	Li ⁺	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	F ⁻	Cl ⁻	NO ₂ ⁻	Br ⁻	NO ₃ ⁻	PO ₄ ³⁻	SO ₄ ²⁻
21.04.2018	<LOD	0,20	0,62	<LOD	nd	nd	<LOQ	<LOQ	<LOD	nd	1,00	<LOD	1,65
25.04.2018	<LOD	0,22	0,68	<LOD	nd	0,21	nd	<LOQ	<LOD	nd	0,81	<LOD	1,87
29.04.2018	<LOD	0,11	1,09	<LOD	nd	0,24	nd	<LOD	<LOD	nd	0,63	<LOD	2,92
30.04.2018	nd	nd	nd	<LOD	nd	nd	nd	<LOD	<LOD	nd	0,57	<LOD	6,53
03.05.2018	<LOD	0,43	1,64	<LOD	nd	0,54	nd	<LOD	nd	nd	0,74	nd	2,49
07.05.2018	nd	0,10	0,17	<LOD	nd	0,26	nd	<LOD	nd	nd	<LOQ	<LOD	0,60
11.05.2018	<LOD	0,19	0,67	<LOD	nd	0,29	nd	<LOD	nd	nd	0,96	nd	2,41
15.05.2018	<LOD	0,25	0,87	<LOD	nd	0,10	nd	<LOD	nd	nd	0,96	nd	2,63
17.05.2018	nd	nd	nd	<LOD	nd	nd	<LOD	<LOD	<LOD	nd	0,96	<LOD	1,55
19.05.2018	<LOD	0,26	1,06	<LOD	nd	nd	nd	<LOD	nd	nd	0,53	nd	2,76
23.05.2018	<LOD	0,19	1,07	<LOD	nd	0,16	nd	<LOD	nd	nd	<LOQ	nd	2,45
27.05.2018	<LOD	0,12	0,95	<LOD	nd	<LOD	nd	<LOD	nd	nd	<LOQ	nd	2,53
31.05.2018	<LOD	0,36	1,33	<LOD	nd	<LOD	nd	<LOD	nd	nd	0,51	<LOD	3,03
04.06.2018	<LOD	0,18	1,92	<LOD	nd	<LOD	nd	<LOD	nd	nd	0,62	<LOD	4,47
06.06.2018	nd	nd	nd	<LOD	nd	nd	<LOD	<LOQ	nd	nd	0,46	<LOD	1,10
08.06.2018	<LOD	0,32	0,45	<LOD	nd	0,23	nd	<LOD	nd	nd	0,64	nd	1,42
12.06.2018	<LOD	0,12	1,12	<LOD	nd	nd	nd	<LOD	nd	nd	<LOQ	nd	2,66
16.06.2018	nd	0,16	0,61	<LOD	nd	<LOD	nd	<LOD	nd	nd	<LOQ	nd	1,28
20.06.2018	<LOD	0,18	1,37	<LOD	nd	0,29	nd	<LOD	nd	nd	<LOQ	nd	3,39
24.06.2018	<LOD	0,14	0,47	<LOD	nd	nd	nd	<LOD	nd	nd	<LOQ	nd	1,37
28.06.2018	nd	0,12	0,72	<LOD	nd	<LOD	nd	<LOD	nd	nd	<LOQ	nd	1,62
02.07.2018	<LOD	0,30	0,31	<LOD	nd	<LOQ	nd	<LOD	<LOD	nd	<LOQ	<LOD	4,22
06.07.2018	<LOD	0,23	0,95	<LOD	nd	nd	nd	<LOD	<LOD	nd	<LOQ	<LOD	5,68
09.07.2018	<LOD	0,40	0,52	<LOD	nd	0,06	nd	<LOD	<LOD	nd	0,60	<LOD	4,91
14.07.2018	<LOD	0,18	0,57	<LOD	nd	nd	nd	<LOD	<LOD	nd	<LOQ	<LOD	4,30
18.07.2018	nd	0,15	0,55	<LOD	nd	nd	nd	<LOD	<LOD	nd	<LOD	<LOD	4,34
22.07.2018	<LOD	0,22	1,76	<LOD	nd	nd	<LOD	<LOD	<LOD	nd	0,46	<LOD	4,08
26.07.2018	<LOD	0,25	0,47	<LOD	nd	<LOQ	<LOD	<LOD	<LOD	nd	<LOQ	<LOD	4,38
30.07.2018	<LOD	<LOQ	0,71	<LOD	nd	<LOQ	nd	<LOD	<LOD	nd	<LOQ	<LOD	5,25
03.08.2018	<LOD	0,17	1,23	<LOD	nd	<LOD	nd	<LOD	<LOD	nd	<LOQ	<LOD	3,09
07.08.2018	<LOD	0,24	0,55	<LOD	nd	nd	nd	<LOD	nd	nd	0,53	nd	1,70
11.08.2018	nd	0,15	1,00	<LOD	nd	nd	nd	<LOD	nd	nd	<LOQ	<LOD	2,43
15.08.2018	<LOD	0,32	0,81	<LOD	nd	nd	nd	<LOD	nd	nd	<LOQ	<LOD	2,20

19.08.2018	<LOD	0,18	1,96	<LOD	nd	nd	<LOQ	<LOQ	nd	nd	<LOQ	<LOD	5,95
23.08.2018	<LOD	0,29	0,59	<LOD	nd	0,11	<LOD	<LOD	nd	nd	0,85	nd	2,34
27.08.2018	<LOD	0,19	0,69	<LOD	nd	nd	nd	<LOD	nd	nd	0,58	<LOD	1,81
31.08.2018	<LOD	0,24	1,15	<LOD	nd	0,38	nd	<LOD	nd	nd	1,44	<LOD	3,88
04.09.2018	<LOD	0,19	0,92	<LOD	nd	0,11	nd	<LOD	<LOD	nd	0,61	nd	2,90
08.09.2018	<LOD	0,21	1,81	<LOD	nd	nd	nd	<LOD	<LOD	nd	1,39	<LOD	3,41
12.09.2018	<LOD	0,23	0,39	<LOD	nd	0,57	nd	<LOD	<LOD	nd	0,73	<LOD	1,53
16.09.2018	<LOD	0,21	1,09	<LOD	nd	nd	nd	<LOD	<LOD	nd	0,72	<LOD	2,53
20.09.2018	<LOD	0,18	1,66	<LOD	nd	0,33	nd	<LOD	<LOD	nd	1,09	<LOD	5,12
24.09.2018	nd	0,35	0,05	<LOD	nd	nd	nd	<LOQ	<LOD	nd	<LOQ	<LOD	0,77
27.09.2018	nd	0,12	0,23	<LOD	nd	nd	nd	<LOD	<LOD	nd	<LOQ	<LOD	0,49
26.10.2018	<LOD	0,75	0,48	<LOD	nd	nd	nd	0,55	nd	nd	1,91	<LOD	1,25
30.10.2018	<LOD	0,39	0,32	<LOD	nd	0,43	nd	<LOD	nd	nd	0,91	nd	2,26
03.11.2018	<LOD	0,34	3,37	<LOD	nd	nd	nd	nd	<LOD	<LOD	4,97	<LOD	4,70
07.11.2018	<LOD	0,31	1,73	<LOD	<LOD	0,62	nd	nd	<LOD	nd	3,96	<LOD	4,79
11.11.2018	<LOD	0,70	5,14	<LOD	nd	<LOQ	<LOD	nd	<LOD	<LOD	4,76	<LOD	8,42
15.11.2018	<LOD	0,62	1,61	<LOD	nd	nd	nd	nd	<LOD	nd	3,53	<LOD	2,84
19.11.2018	<LOD	0,37	2,93	<LOD	nd	nd	nd	nd	<LOD	nd	5,10	<LOD	8,25
23.11.2018	<LOD	0,44	9,25	<LOD	nd	nd	<LOD	nd	<LOD	<LOD	8,64	<LOD	nd
27.11.2018	<LOD	0,17	1,81	<LOD	nd	nd	nd	nd	<LOD	nd	3,22	<LOD	1,69
01.12.2018	<LOD	0,48	4,67	<LOD	nd	nd	<LOD	nd	nd	nd	6,50	nd	3,78
05.12.2018	<LOD	1,72	2,60	<LOD	<LOD	nd	nd	nd	nd	nd	3,00	nd	2,40
09.12.2018	<LOD	0,32	0,19	<LOD	nd	nd	nd	<LOD	nd	nd	<LOQ	nd	<LOQ
13.12.2018	<LOD	0,56	7,66	<LOD	nd	nd	nd	nd	nd	nd	6,94	<LOD	8,96
17.12.2018	<LOD	0,74	6,93	<LOD	nd	nd	<LOD	nd	nd	nd	7,36	<LOD	7,94
21.12.2018	<LOD	0,48	4,05	<LOD	nd	nd	<LOD	nd	nd	nd	4,94	<LOQ	4,46
25.12.2018	<LOD	0,47	1,91	<LOD	nd	nd	nd	0,62	nd	nd	1,42	nd	2,03
29.12.2018	<LOD	0,28	1,55	<LOD	nd	nd	nd	0,53	nd	nd	1,54	nd	1,69
02.01.2019	<LOD	0,59	0,29	<LOD	nd	nd	nd	0,68	nd	nd	0,51	nd	0,90
06.01.2019	nd	0,18	0,89	<LOD	nd	nd	nd	<LOD	nd	nd	0,98	nd	1,40
10.01.2019	<LOD	0,70	6,69	<LOD	nd	nd	<LOD	nd	nd	nd	9,30	nd	7,20
14.01.2019	<LOD	0,85	0,97	<LOD	nd	nd	nd	<LOQ	nd	nd	0,51	nd	0,49
18.01.2019	<LOD	0,72	0,89	<LOD	nd	<LOQ	nd	<LOQ	nd	nd	1,63	nd	1,11
22.01.2019	<LOD	1,01	8,83	<LOD	nd	nd	<LOQ	1,40	nd	nd	8,95	nd	nd
26.01.2019	<LOD	0,39	5,08	<LOD	nd	nd	<LOD	nd	nd	nd	6,97	<LOD	7,51
30.01.2019	<LOD	0,49	3,75	<LOD	nd	nd	nd	nd	nd	nd	7,01	<LOD	4,67
03.02.2019	<LOD	0,71	4,25	<LOD	nd	0,06	nd	2,09	nd	nd	3,46	nd	5,39

07.02.2019	<LOD	1,30	3,72	<LOD	nd	0,28	nd	1,88	nd	nd	2,53	nd	1,60
11.02.2019	<LOD	0,42	1,13	<LOD	nd	0,08	nd	<LOQ	nd	nd	1,07	nd	1,54
15.02.2019	<LOD	0,47	3,35	<LOD	nd	nd	nd	0,92	nd	nd	4,96	<LOD	4,15
19.02.2019	<LOD	1,01	4,46	<LOD	nd	0,17	<LOD	2,78	nd	nd	7,99	<LOD	5,32
23.02.2019	<LOD	0,40	0,84	<LOD	nd	nd	nd	0,67	nd	nd	2,09	<LOD	0,87
27.02.2019	<LOD	0,38	1,16	<LOD	nd	nd	nd	nd	nd	nd	6,22	<LOD	3,15
03.03.2019	<LOD	0,43	3,72	<LOD	nd	nd	nd	nd	nd	nd	6,20	nd	3,31
07.03.2019	<LOD	0,60	0,77	<LOD	nd	<LOD	nd	<LOQ	<LOD	nd	1,71	nd	1,73
11.03.2019	<LOD	0,37	0,66	<LOD	nd	nd	<LOD	nd	nd	nd	0,95	<LOD	0,79
15.03.2019	<LOD	0,25	0,45	<LOD	nd	nd	nd	<LOD	nd	nd	0,69	nd	0,93
19.03.2019	<LOD	1,16	1,52	<LOD	nd	nd	nd	1,31	nd	nd	2,64	<LOD	2,23

Tabela 23. Stężenie cukrów, alkoholi cukrowych i anhydrocukrów we frakcji PM₁ w badanym okresie (21.04.2018-19.03.2019).

Data	PM ₁ – [µg·m ⁻³]													
	Inozytol	Erytrytol	Ksylitol	Lewoglukoza	Arabitol	Mannozan	Trehaloza	Mannitol	Galaktozan	Glukoza	Fruktoza	Galaktoza	Celobioza	Sacharoza
21.04.2018	<LOD	nd	nd	0,13	nd	<LOQ	nd	nd	<LOD	<LOD	nd	nd	nd	nd
25.04.2018	<LOD	nd	nd	0,06	nd	<LOQ	<LOD	<LOD	<LOD	nd	nd	nd	nd	nd
29.04.2018	<LOD	nd	<LOQ	0,13	nd	<LOQ	nd	nd	<LOD	<LOD	nd	nd	nd	nd
30.04.2018	<LOD	nd	nd	0,04	nd	<LOD	nd	nd	<LOQ	<LOD	nd	nd	nd	nd
03.05.2018	nd	nd	nd	0,05	nd	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	nd	nd	nd	nd
07.05.2018	nd	nd	nd	0,02	nd	<LOQ	<LOD	<LOD	nd	<LOD	nd	nd	nd	nd
11.05.2018	nd	nd	nd	0,04	nd	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	nd	nd	nd	nd
15.05.2018	nd	nd	nd	0,03	nd	<LOD	<LOD	nd	nd	nd	<LOD	nd	nd	nd
17.05.2018	<LOD	nd	nd	<LOQ	nd	<LOD	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
19.05.2018	<LOD	nd	nd	0,04	nd	<LOD	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
23.05.2018	nd	nd	nd	0,05	<LOD	<LOQ	nd	<LOD	<LOQ	nd	nd	nd	nd	nd
27.05.2018	nd	nd	nd	0,04	nd	<LOD	<LOD	<LOD	nd	<LOD	nd	nd	nd	nd
31.05.2018	nd	nd	nd	0,07	<LOQ	<LOD	<LOD	nd	nd	<LOD	nd	nd	nd	nd
04.06.2018	<LOD	nd	nd	0,03	nd	nd	<LOD	nd	nd	<LOD	nd	nd	nd	nd
06.06.2018	<LOD	nd	nd	<LOD	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
08.06.2018	<LOD	nd	nd	0,04	nd	nd	<LOD	<LOD	nd	<LOD	nd	nd	nd	nd
12.06.2018	<LOD	nd	nd	<LOQ	<LOD	nd	<LOD	nd	<LOD	<LOQ	nd	nd	nd	nd
16.06.2018	<LOD	nd	nd	0,03	nd	nd	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	nd	nd	nd	nd
20.06.2018	<LOD	nd	nd	0,06	nd	nd	<LOD	<LOD	nd	<LOD	<LOD	nd	nd	nd
24.06.2018	<LOD	nd	nd	<LOQ	nd	nd	<LOD	<LOD	nd	nd	nd	nd	nd	nd

28.06.2018	<LOD	nd	nd	0,03	<LOD	nd	nd	<LOD	nd	<LOD	nd	nd	nd	nd
02.07.2018	nd	nd	nd	0,07	<LOQ	<LOQ	nd	nd	nd	<LOD	nd	nd	nd	nd
06.07.2018	nd	nd	nd	0,03	nd	<LOD	<LOD	<LOD	nd	<LOD	nd	nd	nd	nd
09.07.2018	nd	nd	nd	0,07	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	nd	nd	nd
14.07.2018	nd	nd	nd	0,02	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	nd	<LOD	nd	nd	nd	nd
18.07.2018	nd	nd	nd	<LOD	nd	nd	<LOD	nd	nd	<LOD	nd	nd	nd	nd
22.07.2018	nd	nd	nd	0,12	<LOQ	<LOQ	<LOD	<LOD	<LOQ	<LOQ	nd	nd	nd	nd
26.07.2018	nd	nd	nd	0,05	<LOQ	<LOD	nd	nd	<LOD	nd	nd	nd	nd	nd
30.07.2018	nd	nd	nd	<LOQ	<LOD	nd	<LOD	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
03.08.2018	nd	nd	nd	0,03	nd	nd	nd	<LOD	nd	<LOD	<LOD	nd	nd	nd
07.08.2018	nd	nd	nd	0,04	nd	nd	<LOD	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
11.08.2018	nd	nd	nd	0,03	nd	<LOD	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
15.08.2018	nd	nd	nd	0,04	nd	<LOD	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
19.08.2018	nd	nd	nd	0,14	nd	<LOQ	nd	<LOD	nd	<LOD	<LOD	nd	nd	nd
23.08.2018	nd	nd	nd	0,07	<LOQ	<LOD	<LOD	<LOD	nd	0,03	<LOD	nd	nd	nd
27.08.2018	nd	nd	nd	0,04	nd	<LOQ	nd	<LOD	nd	nd	nd	nd	nd	nd
31.08.2018	nd	nd	nd	0,03	nd	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	nd	nd	nd	nd	nd
04.09.2018	nd	nd	nd	0,04	<LOQ	<LOD	nd	nd	nd	<LOD	nd	nd	nd	nd
08.09.2018	nd	nd	nd	0,18	nd	<LOQ	<LOD	<LOD	nd	<LOQ	<LOD	nd	nd	nd
12.09.2018	nd	nd	nd	0,12	<LOQ	<LOQ	nd	<LOD	nd	<LOD	nd	nd	nd	nd
16.09.2018	<LOD	<LOD	<LOD	0,13	<LOD	<LOQ	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
20.09.2018	<LOD	<LOD	<LOD	0,16	<LOD	<LOQ	<LOD	<LOD	<LOQ	<LOQ	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
24.09.2018	<LOD	<LOD	<LOD	<LOQ	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOQ	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
27.09.2018	<LOD	<LOD	<LOD	0,03	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
26.10.2018	<LOD	<LOD	<LOD	0,02	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD

30.10.2018	<LOD	<LOD	<LOD	0,04	<LOD	<LOQ	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
03.11.2018	<LOD	<LOD	<LOD	0,25	<LOD	<LOQ	<LOD	<LOD	<LOD	<LOQ	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
07.11.2018	<LOQ	<LOD	<LOD	0,60	<LOQ	0,09	<LOD	<LOD	<LOD	<LOQ	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
11.11.2018	0,05	<LOD	<LOD	0,83	<LOD	0,13	<LOD	<LOD	<LOD	<LOQ	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
15.11.2018	<LOQ	<LOD	<LOD	0,12	<LOD	<LOQ	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
19.11.2018	0,04	<LOD	<LOD	0,26	<LOD	0,05	<LOD	<LOD	<LOQ	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
23.11.2018	0,05	<LOD	<LOD	0,34	<LOD	0,05	<LOQ	<LOD	<LOQ	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
27.11.2018	<LOD	<LOD	<LOD	0,10	<LOD	<LOQ	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
01.12.2018	<LOQ	<LOD	<LOD	0,62	<LOD	0,08	<LOQ	<LOD	0,03	<LOQ	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
05.12.2018	<LOQ	<LOD	<LOD	0,25	<LOD	0,04	<LOD	<LOD	<LOQ	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
09.12.2018	<LOD	<LOD	<LOD	0,11	<LOD	<LOQ	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
13.12.2018	<LOD	<LOD	<LOQ	0,22	<LOD	<LOQ	<LOD	<LOD	<LOD	<LOQ	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
17.12.2018	<LOQ	<LOD	<LOD	0,90	<LOQ	0,12	<LOQ	<LOD	0,03	<LOQ	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
21.12.2018	0,05	<LOD	<LOD	0,49	<LOD	0,06	<LOD	<LOD	<LOQ	<LOQ	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
25.12.2018	<LOD	<LOD	<LOQ	0,06	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
29.12.2018	<LOD	<LOD	<LOD	0,08	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
02.01.2019	<LOD	<LOD	<LOD	0,04	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
06.01.2019	<LOD	<LOD	<LOD	0,07	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
10.01.2019	<LOQ	<LOD	<LOD	0,44	<LOD	0,05	<LOD	<LOD	<LOQ	<LOQ	<LOD	<LOD	<LOQ	<LOD
14.01.2019	<LOD	<LOD	<LOD	0,03	<LOD	<LOQ	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
18.01.2019	<LOD	<LOD	<LOD	0,06	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOQ	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
22.01.2019	<LOQ	<LOD	<LOD	0,43	<LOD	0,06	<LOQ	<LOD	<LOQ	<LOQ	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
26.01.2019	<LOD	<LOD	<LOD	0,23	<LOD	0,04	<LOD	<LOD	<LOQ	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
30.01.2019	<LOQ	<LOD	<LOD	0,17	<LOD	<LOQ	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
03.02.2019	<LOD	<LOD	<LOD	0,34	<LOD	0,04	<LOD	<LOD	<LOQ	<LOQ	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD

07.02.2019	<LOQ	<LOD	<LOD	0,76	<LOD	0,09	<LOD	<LOD	<LOQ	<LOQ	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
11.02.2019	<LOD	<LOD	<LOD	0,04	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
15.02.2019	<LOD	<LOD	<LOD	0,13	<LOD	<LOQ	<LOD	<LOD	<LOQ	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
19.02.2019	<LOQ	<LOD	<LOD	0,51	<LOD	0,07	<LOD	<LOD	0,03	<LOQ	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
23.02.2019	<LOQ	<LOD	<LOD	0,11	<LOD	<LOQ	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
27.02.2019	<LOD	<LOD	<LOD	0,13	<LOD	<LOQ	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
03.03.2019	<LOD	<LOD	<LOD	0,15	<LOD	<LOQ	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
07.03.2019	<LOD	<LOD	<LOD	0,12	<LOD	<LOQ	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
11.03.2019	0,05	<LOD	<LOD	0,04	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOQ	<LOQ	<LOD	<LOD	<LOD	<LOQ
15.03.2019	<LOQ	<LOD	<LOD	0,05	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
19.03.2019	<LOQ	<LOD	<LOD	0,21	<LOD	<LOQ	<LOD	<LOD	<LOQ	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD

Tabela 24. Stężenie cukrów, alkoholi cukrowych i anhydrocukrów we frakcji PM₁₀ w badanym okresie (21.04.2018-19.03.2019).

Data	PM ₁₀ – [µg·m ⁻³]													
	Inozytol	Erytrytol	Ksylitol	Lewoglukoza	Arabitol	Mannozan	Trehaloza	Mannitol	Galaktozan	Glukoza	Fruktoza	Galaktoza	Celobioza	Sacharoza
21.04.2018	<LOQ	nd	nd	0,55	<LOQ	0,09	<LOD	<LOD	<LOQ	<LOD	<LOD	nd	nd	nd
25.04.2018	<LOD	nd	nd	0,13	0,02	<LOQ	<LOD	<LOQ	nd	0,04	<LOD	nd	nd	<LOD
29.04.2018	<LOD	nd	<LOD	0,30	<LOD	<LOQ	<LOD	<LOQ	nd	0,03	<LOD	nd	nd	<LOD
30.04.2018	<LOD	nd	nd	0,07	0,02	<LOD	<LOD	<LOD	nd	<LOQ	<LOD	nd	nd	<LOD
03.05.2018	nd	nd	nd	0,09	<LOQ	<LOD	<LOD	<LOD	nd	0,05	<LOD	nd	nd	<LOD
07.05.2018	nd	nd	nd	0,05	<LOQ	<LOD	<LOD	<LOD	nd	<LOQ	<LOD	nd	nd	<LOD
11.05.2018	nd	nd	nd	0,07	0,03	<LOD	<LOD	<LOQ	nd	0,04	<LOD	nd	nd	nd
15.05.2018	nd	nd	nd	0,08	<LOQ	<LOD	<LOD	<LOD	nd	<LOQ	<LOD	nd	nd	nd
17.05.2018	<LOD	nd	nd	0,08	0,03	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	0,02	nd	nd	nd	nd
19.05.2018	<LOD	nd	nd	0,09	0,05	<LOD	<LOD	<LOQ	nd	0,06	<LOD	nd	nd	nd
23.05.2018	nd	nd	nd	0,09	0,03	<LOQ	<LOD	<LOD	nd	<LOQ	nd	nd	nd	nd
27.05.2018	nd	nd	nd	0,09	0,02	<LOQ	<LOD	<LOQ	nd	0,03	nd	nd	nd	nd
31.05.2018	nd	nd	nd	0,14	0,03	<LOQ	<LOD	<LOQ	nd	<LOQ	nd	nd	nd	nd
04.06.2018	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
06.06.2018	<LOD	nd	nd	<LOQ	0,02	nd	<LOD	<LOD	nd	<LOQ	<LOD	nd	nd	nd
08.06.2018	<LOD	nd	nd	0,06	0,01	nd	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	nd	nd	nd	nd
12.06.2018	<LOD	nd	nd	0,06	0,03	nd	<LOD	<LOD	nd	0,03	nd	nd	nd	nd
16.06.2018	<LOD	nd	nd	0,06	0,03	nd	<LOD	<LOD	nd	<LOQ	<LOD	nd	nd	nd
20.06.2018	<LOD	nd	nd	0,09	0,03	nd	<LOD	<LOD	nd	<LOQ	<LOD	nd	nd	nd
24.06.2018	<LOD	nd	nd	0,03	0,03	nd	<LOD	<LOD	nd	0,09	nd	nd	nd	nd
28.06.2018	<LOD	nd	nd	0,04	0,12	nd	<LOD	<LOQ	nd	0,05	nd	nd	nd	nd

02.07.2018	nd	nd	nd	0,12	0,03	<LOQ	<LOD	<LOQ	nd	<LOQ	nd	nd	nd	<LOD
06.07.2018	nd	nd	nd	0,05	0,08	<LOD	<LOQ	<LOQ	nd	0,05	nd	nd	nd	nd
09.07.2018	nd	nd	nd	0,09	0,03	<LOQ	<LOD	<LOD	nd	0,06	nd	nd	nd	nd
14.07.2018	nd	nd	nd	0,04	0,11	<LOD	<LOD	0,09	nd	0,06	nd	nd	nd	nd
18.07.2018	nd	nd	nd	<LOQ	0,06	<LOD	<LOQ	<LOQ	nd	0,06	<LOD	nd	nd	nd
22.07.2018	nd	nd	nd	0,15	0,06	<LOQ	<LOQ	0,09	nd	0,04	nd	nd	nd	<LOD
26.07.2018	nd	nd	nd	0,09	0,05	<LOD	<LOQ	<LOQ	nd	0,07	<LOD	nd	nd	<LOD
30.07.2018	nd	nd	nd	0,05	0,15	<LOD	<LOQ	0,10	nd	0,07	<LOD	nd	nd	<LOD
03.08.2018	nd	nd	nd	0,07	0,04	<LOD	<LOD	<LOQ	<LOQ	0,05	<LOD	nd	nd	<LOD
07.08.2018	nd	nd	nd	0,07	0,03	<LOQ	<LOD	<LOQ	nd	<LOQ	nd	nd	nd	<LOD
11.08.2018	nd	nd	nd	0,08	0,06	<LOD	<LOD	<LOQ	nd	0,05	nd	nd	nd	nd
15.08.2018	nd	nd	nd	0,07	0,04	<LOD	<LOD	<LOQ	nd	<LOQ	nd	nd	nd	nd
19.08.2018	nd	nd	nd	0,23	0,03	<LOQ	<LOD	<LOQ	nd	0,04	<LOD	nd	nd	nd
23.08.2018	nd	nd	nd	0,13	0,02	<LOD	<LOD	<LOQ	nd	<LOQ	<LOD	nd	nd	<LOD
27.08.2018	nd	nd	nd	0,08	0,08	<LOD	<LOD	<LOQ	nd	0,04	nd	nd	nd	nd
31.08.2018	nd	nd	nd	0,10	0,04	<LOD	<LOD	<LOD	nd	0,04	<LOD	nd	nd	<LOD
04.09.2018	nd	nd	nd	0,06	0,03	<LOD	<LOD	<LOQ	nd	0,03	<LOD	nd	nd	nd
08.09.2018	nd	nd	nd	0,31	0,04	0,04	<LOD	<LOQ	0,04	0,05	<LOD	nd	nd	<LOD
12.09.2018	nd	nd	nd	0,18	0,05	<LOQ	<LOD	<LOQ	nd	0,04	<LOD	nd	nd	nd
16.09.2018	<LOD	<LOD	<LOD	0,19	0,04	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOD	0,06	<LOD	<LOQ	<LOD	<LOD
20.09.2018	<LOQ	<LOQ	<LOD	0,28	0,04	<LOQ	<LOD	<LOQ	<LOD	0,06	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
24.09.2018	<LOD	<LOD	<LOD	0,03	<LOQ	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOQ	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
27.09.2018	<LOD	<LOD	<LOD	0,04	<LOQ	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
26.10.2018	<LOD	<LOD	<LOD	0,31	0,03	0,04	<LOD	<LOD	0,06	0,06	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
30.10.2018	<LOD	<LOD	<LOD	0,06	0,03	<LOD	<LOD	<LOQ	<LOD	0,05	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD

03.11.2018	<LOQ	<LOD	<LOD	0,56	0,04	0,07	<LOQ	<LOQ	0,03	0,04	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
07.11.2018	0,08	<LOD	<LOQ	1,14	0,05	0,13	<LOD	<LOQ	0,08	0,05	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
11.11.2018	0,06	<LOD	<LOQ	1,95	<LOD	0,22	<LOQ	<LOQ	0,10	0,05	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
15.11.2018	<LOQ	<LOD	<LOD	0,30	0,02	0,04	<LOQ	<LOQ	0,03	0,04	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
19.11.2018	<LOQ	<LOD	<LOD	0,40	<LOQ	0,05	<LOD	<LOD	0,03	<LOQ	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
23.11.2018	0,05	<LOD	<LOD	0,79	<LOQ	0,10	0,36	<LOD	0,06	0,06	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
27.11.2018	<LOQ	<LOD	<LOD	0,22	<LOQ	<LOQ	<LOD	<LOD	<LOQ	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
01.12.2018	<LOQ	<LOD	<LOQ	1,05	<LOQ	0,14	<LOD	<LOD	0,05	<LOQ	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
05.12.2018	<LOQ	<LOD	<LOD	0,44	<LOQ	0,06	<LOD	<LOD	0,04	<LOQ	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
09.12.2018	<LOD	<LOD	<LOD	0,20	<LOD	<LOQ	<LOD	<LOD	<LOD	0,04	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
13.12.2018	<LOQ	<LOD	<LOD	0,59	<LOQ	0,07	0,09	<LOD	0,03	0,04	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
17.12.2018	0,08	<LOD	<LOQ	1,95	0,03	0,23	0,15	<LOQ	0,09	0,08	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
21.12.2018	0,11	<LOD	<LOD	0,96	0,01	0,10	<LOQ	<LOD	0,03	<LOQ	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
25.12.2018	<LOD	<LOD	<LOD	0,12	<LOD	<LOQ	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
29.12.2018	<LOD	<LOD	<LOD	0,17	<LOQ	<LOQ	<LOD	<LOD	<LOD	<LOQ	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
02.01.2019	<LOD	<LOD	<LOD	0,06	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOQ	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
06.01.2019	<LOD	<LOD	<LOD	0,10	<LOQ	<LOQ	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
10.01.2019	<LOQ	<LOD	<LOQ	0,86	<LOQ	0,10	<LOQ	<LOD	0,04	0,04	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
14.01.2019	<LOD	<LOD	<LOD	0,11	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOQ	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
18.01.2019	<LOD	<LOD	<LOD	0,11	<LOD	<LOQ	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
22.01.2019	0,04	<LOD	<LOD	1,13	0,02	0,12	0,19	<LOQ	0,03	0,04	<LOD	<LOD	0,19	<LOQ
26.01.2019	<LOQ	<LOD	<LOD	0,56	<LOQ	0,07	<LOQ	<LOD	0,03	<LOQ	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
30.01.2019	0,05	<LOD	<LOD	0,38	<LOQ	0,04	<LOD	<LOD	0,05	<LOQ	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
03.02.2019	<LOQ	<LOD	<LOQ	0,75	<LOQ	0,09	<LOQ	<LOD	0,03	<LOQ	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
07.02.2019	0,07	<LOD	<LOQ	1,64	0,02	0,23	<LOD	<LOD	0,06	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD

11.02.2019	<LOD	<LOD	<LOD	0,12	<LOD	<LOQ	<LOD	<LOD	<LOQ	<LOQ	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
15.02.2019	<LOQ	<LOD	<LOD	0,34	<LOQ	0,04	<LOD	<LOD	<LOD	<LOQ	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
19.02.2019	<LOD	<LOD	<LOQ	1,45	0,02	0,19	<LOQ	<LOD	0,07	0,05	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
23.02.2019	<LOQ	<LOD	<LOD	0,29	<LOQ	0,04	<LOD	<LOD	<LOQ	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
27.02.2019	<LOD	<LOD	<LOD	0,37	<LOD	0,04	<LOD	<LOD	<LOQ	<LOQ	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
03.03.2019	<LOD	<LOD	<LOD	0,50	<LOQ	0,07	<LOD	<LOD	0,02	<LOQ	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
07.03.2019	<LOD	<LOD	<LOD	0,30	<LOQ	0,04	<LOD	<LOD	<LOD	<LOQ	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
11.03.2019	<LOD	<LOD	<LOD	0,07	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	0,02	0,02	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
15.03.2019	<LOD	<LOD	<LOD	0,09	<LOD	<LOQ	<LOD	<LOD	<LOQ	<LOQ	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
19.03.2019	<LOQ	<LOD	<LOD	0,39	<LOD	0,04	<LOD	<LOD	0,02	<LOQ	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD

Tabela 25. Stężenie wybranych pierwiastków we frakcji PM₁ w badanym okresie (21.04.2018-19.03.2019).

Data	PM ₁ – [µg·m ⁻³]																
	Cl	K	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Br	Rb	Sr	Pb
21.04.2018	nd	0,05	0,02	0,007	<LOD	0,001	<LOQ	0,016	0,0013	0,0049	0,0038	0,008	nd	<LOQ	nd	nd	0,007
25.04.2018	nd	0,06	0,03	0,009	<LOQ	0,002	<LOQ	0,010	0,0024	0,0062	0,0036	0,005	nd	<LOQ	<LOQ	<LOD	0,004
29.04.2018	nd	0,08	0,03	0,012	<LOQ	0,004	<LOQ	0,035	0,0017	0,0043	0,0034	0,012	nd	<LOQ	<LOQ	<LOD	0,007
30.04.2018	nd	0,07	0,04	0,017	nd	0,004	0,004	0,147	0,0021	0,0056	0,0030	0,014	<LOD	<LOQ	<LOD	nd	0,005
03.05.2018	nd	0,08	0,04	0,008	nd	0,002	0,004	0,040	0,0015	0,0066	0,0043	0,012	nd	<LOQ	nd	<LOD	0,008
07.05.2018	nd	0,02	0,03	0,006	<LOD	0,003	<LOQ	0,010	0,0019	0,0043	0,0060	<LOQ	nd	<LOQ	nd	nd	0,003
11.05.2018	<LOD	0,02	<LOQ	<LOD	nd	nd	nd	nd	0,0021	0,0028	0,0030	0,005	nd	<LOQ	<LOD	nd	0,007
15.05.2018	nd	0,05	0,03	0,011	<LOQ	0,002	0,003	0,040	0,0006	0,0060	0,0045	0,010	nd	<LOD	nd	nd	0,008
17.05.2018	nd	0,03	0,02	0,012	<LOQ	nd	0,002	0,094	0,0013	0,0051	0,0028	<LOD	<LOQ	<LOD	0,0013	nd	0,003
19.05.2018	nd	<LOQ	nd	<LOQ	nd	<LOQ	nd	nd	nd	0,0051	0,0026	0,004	nd	<LOD	<LOQ	nd	0,011
23.05.2018	nd	0,05	0,02	0,010	nd	0,004	0,002	0,020	0,0006	0,0056	0,0043	0,007	nd	<LOD	nd	nd	0,006
27.05.2018	nd	0,06	0,02	0,007	<LOQ	0,002	0,002	0,054	0,0006	0,0066	0,0038	0,012	nd	<LOQ	<LOD	nd	0,010
31.05.2018	nd	0,08	0,02	0,015	nd	0,003	0,004	0,027	0,0026	0,0071	0,0041	0,009	nd	<LOQ	<LOD	nd	0,002
04.06.2018	nd	0,04	0,02	0,004	<LOD	0,001	nd	nd	nd	0,0043	0,0028	<LOQ	nd	<LOD	nd	nd	0,013
06.06.2018	nd	0,03	0,02	0,012	nd	nd	0,004	0,021	<LOQ	0,0071	0,0030	0,006	nd	<LOD	nd	nd	nd
08.06.2018	nd	0,05	0,02	0,007	nd	0,003	0,003	0,050	0,0006	0,0064	0,0041	0,022	<LOD	<LOD	<LOQ	nd	0,002
12.06.2018	nd	0,04	0,03	0,016	nd	0,004	0,003	0,019	0,0006	0,0071	0,0032	0,004	nd	<LOD	nd	<LOD	0,004
16.06.2018	nd	0,05	0,02	0,016	nd	0,006	0,004	0,023	0,0006	0,0047	0,0030	0,005	<LOD	<LOQ	<LOD	nd	0,001
20.06.2018	nd	0,06	0,03	0,011	nd	0,004	<LOQ	0,029	0,0013	0,0058	0,0038	0,014	nd	<LOQ	nd	nd	0,005
24.06.2018	nd	0,02	0,01	nd	nd	<LOQ	nd	nd	0,0006	0,0038	0,0026	0,006	nd	<LOD	<LOD	nd	0,010

28.06.2018	nd	nd	<LOQ	nd	<LOQ	nd	nd	nd	0,0028	0,0038	0,0015	<LOQ	nd	<LOD	nd	nd	0,003
02.07.2018	nd	0,07	0,02	0,007	<LOQ	0,002	0,006	0,018	0,0006	0,0062	0,0032	0,008	nd	<LOD	<LOD	nd	0,006
06.07.2018	nd	0,04	0,02	0,006	nd	0,002	0,002	0,006	0,0006	0,0047	0,0032	0,008	nd	<LOQ	nd	nd	0,007
09.07.2018	nd	0,04	0,02	0,005	nd	0,001	0,003	0,025	0,0009	0,0049	0,0051	0,016	<LOQ	<LOQ	nd	nd	0,015
14.07.2018	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0,007	<LOD	<LOQ	nd	nd	0,001
18.07.2018	nd	<LOD	0,01	nd	<LOD	0,004	0,004	0,020	nd	nd	nd	0,005	<LOQ	<LOD	nd	nd	nd
22.07.2018	nd	0,07	<LOD	0,005	<LOD	nd	0,003	0,086	nd	nd	0,0013	0,034	<LOQ	0,002993	<LOD	nd	0,004
26.07.2018	nd	0,04	0,01	<LOQ	nd	0,005	<LOQ	0,025	nd	nd	0,0053	0,009	nd	<LOD	nd	nd	0,007
30.07.2018	nd	0,03	0,01	nd	nd	<LOQ	<LOQ	0,024	nd	nd	nd	0,007	<LOD	<LOQ	nd	nd	nd
03.08.2018	<LOD	0,06	0,03	0,005	nd	0,005	0,006	0,134	nd	nd	0,0017	0,047	<LOD	<LOQ	nd	nd	0,002
07.08.2018	nd	0,04	0,03	<LOQ	nd	0,001	0,003	0,056	nd	0,0002	0,0004	0,013	<LOD	<LOQ	nd	<LOD	0,002
11.08.2018	nd	<LOQ	<LOD	nd	nd	0,002	nd	nd	nd	0,0002	0,0002	0,004	<LOD	<LOD	<LOD	nd	0,002
15.08.2018	nd	0,04	nd	nd	nd	nd	nd	0,020	nd	nd	nd	0,013	<LOD	<LOQ	<LOD	nd	0,002
19.08.2018	nd	0,06	<LOQ	nd	nd	<LOD	nd	0,037	nd	0,0002	0,0015	0,017	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,004
23.08.2018	nd	0,10	0,02	nd	nd	<LOQ	0,004	0,185	<LOQ	0,0002	0,0015	0,059	<LOQ	<LOQ	<LOQ	nd	0,007
27.08.2018	nd	<LOQ	<LOQ	nd	<LOD	0,001	<LOD	0,043	nd	nd	0,0006	0,013	nd	<LOQ	<LOD	nd	0,002
31.08.2018	nd	0,04	0,05	nd	nd	<LOQ	0,003	0,043	<LOQ	0,0004	0,0004	0,011	nd	<LOQ	nd	<LOD	0,004
04.09.2018	nd	0,06	0,02	nd	nd	0,001	<LOD	0,027	nd	nd	nd	0,010	<LOQ	<LOQ	nd	nd	nd
08.09.2018	nd	0,06	<LOD	nd	nd	nd	0,004	0,045	nd	nd	0,0036	0,027	0,003	<LOQ	<LOD	nd	0,008
12.09.2018	nd	0,09	0,07	0,006	nd	nd	0,002	0,055	nd	nd	0,0013	0,013	<LOQ	<LOQ	nd	<LOQ	nd
16.09.2018	nd	0,03	nd	nd	nd	<LOQ	0,002	0,046	<LOQ	nd	0,0006	0,020	<LOD	<LOQ	nd	nd	0,007
20.09.2018	nd	0,12	0,03	nd	<LOD	nd	<LOQ	0,046	0,0009	0,0004	0,0011	0,012	<LOQ	<LOQ	nd	nd	nd
24.09.2018	nd	0,02	0,01	nd	nd	<LOD	<LOQ	0,013	nd	nd	nd	0,005	nd	<LOQ	nd	nd	0,002
27.09.2018	nd	0,02	0,01	nd	nd	<LOQ	<LOQ	0,009	<LOQ	nd	nd	0,006	<LOD	<LOD	nd	<LOD	0,001

26.10.2018	<LOD	0,06	nd	nd	nd	nd	<LOQ	0,014	nd	0,0004	nd	0,019	<LOQ	0,003	<LOQ	nd	0,002
30.10.2018	nd	0,06	0,03	<LOQ	nd	<LOD	0,002	0,043	nd	nd	nd	0,007	<LOQ	<LOQ	nd	<LOD	nd
03.11.2018	<LOD	0,05	nd	nd	nd	0,002	<LOD	0,015	nd	nd	nd	0,019	<LOD	<LOQ	<LOD	nd	0,004
07.11.2018	<LOQ	0,15	0,02	nd	nd	0,001	0,004	0,125	nd	nd	0,0043	0,059	<LOQ	0,004	<LOQ	nd	0,014
11.11.2018	0,17	0,18	<LOD	nd	nd	nd	0,010	0,138	<LOQ	nd	0,0056	0,102	<LOD	0,008	0,0009	nd	0,019
15.11.2018	nd	0,04	nd	nd	nd	0,002	nd	0,013	nd	nd	0,0009	0,011	nd	<LOQ	nd	nd	0,004
19.11.2018	0,14	0,07	0,01	nd	nd	nd	0,002	0,071	<LOQ	0,0011	0,0017	0,034	nd	0,004	0,0009	nd	0,006
23.11.2018	0,24	0,12	nd	<LOD	nd	<LOQ	0,006	0,203	<LOQ	nd	0,0030	0,107	<LOQ	0,007	0,0009	nd	0,013
27.11.2018	<LOQ	0,03	0,02	nd	nd	nd	<LOD	0,014	0,0013	nd	0,0015	0,016	nd	<LOQ	nd	nd	0,002
01.12.2018	0,49	0,16	0,03	nd	nd	0,001	0,002	0,067	nd	nd	0,0028	0,066	<LOQ	0,007	<LOQ	<LOD	0,012
05.12.2018	0,40	0,09	0,01	nd	<LOQ	0,002	0,001	0,033	nd	nd	0,0004	0,026	<LOQ	0,007	<LOQ	<LOQ	0,008
09.12.2018	nd	0,04	0,01	<LOQ	nd	0,002	<LOQ	0,013	<LOQ	nd	nd	0,006	<LOD	<LOQ	<LOD	nd	0,003
13.12.2018	0,37	0,06	<LOD	<LOQ	nd	nd	0,004	0,285	0,0024	0,0024	0,0062	0,029	<LOD	0,007	<LOD	<LOD	0,011
17.12.2018	0,63	0,21	0,01	<LOQ	<LOD	0,002	0,003	0,070	nd	0,0002	0,0041	0,074	<LOQ	0,012	<LOQ	nd	0,019
21.12.2018	0,50	0,15	0,01	<LOQ	nd	nd	<LOQ	0,026	nd	nd	0,0024	0,052	<LOQ	0,006	<LOQ	0,007	0,006
25.12.2018	<LOQ	0,02	<LOD	nd	nd	<LOD	<LOQ	0,008	nd	nd	nd	0,020	<LOD	<LOQ	nd	<LOD	nd
29.12.2018	<LOQ	0,03	nd	nd	nd	0,001	<LOD	0,005	nd	nd	nd	0,012	nd	<LOQ	nd	nd	0,003
02.01.2019	<LOD	0,04	0,06	0,005	nd	nd	<LOD	0,026	nd	nd	0,0004	0,012	<LOD	<LOQ	<LOD	<LOD	0,001
06.01.2019	<LOD	0,02	<LOQ	0,005	nd	nd	nd	<LOD	nd	nd	nd	0,019	<LOD	<LOD	nd	<LOQ	nd
10.01.2019	0,16	0,10	0,02	0,006	nd	nd	0,003	0,017	nd	nd	nd	0,050	<LOQ	0,005	nd	<LOQ	0,003
14.01.2019	<LOD	<LOQ	0,01	<LOQ	<LOD	nd	nd	0,016	nd	nd	nd	0,022	nd	<LOQ	<LOQ	<LOD	0,002
18.01.2019	<LOD	<LOQ	0,03	0,003	nd	<LOD	0,003	0,023	nd	nd	nd	0,029	<LOQ	<LOQ	nd	<LOQ	0,002
22.01.2019	0,19	0,13	0,01	<LOD	nd	nd	0,006	0,150	nd	nd	0,0038	0,104	<LOQ	0,009	<LOQ	<LOD	0,011
26.01.2019	0,14	0,07	<LOQ	<LOQ	nd	nd	<LOQ	0,012	nd	nd	nd	0,031	0,003	0,005	nd	<LOD	0,004

30.01.2019	0,18	0,05	0,02	0,007	<LOD	nd	0,003	0,058	0,0009	nd	0,0004	0,082	<LOQ	0,004	nd	0,002	0,002
03.02.2019	0,26	0,09	<LOQ	<LOQ	nd	nd	<LOD	0,018	nd	nd	0,0009	0,047	<LOD	0,006	nd	<LOD	0,010
07.02.2019	0,91	0,21	0,03	0,003	<LOD	nd	0,004	0,080	nd	nd	0,0045	0,075	0,002	0,010	<LOD	<LOD	0,012
11.02.2019	<LOD	<LOQ	<LOD	nd	<LOD	nd	<LOQ	nd	nd	nd	nd	0,017	nd	<LOQ	nd	<LOD	nd
15.02.2019	<LOQ	0,05	<LOQ	nd	<LOQ	nd	nd	0,011	nd	nd	nd	0,034	<LOQ	0,004	<LOD	<LOD	0,004
19.02.2019	0,18	0,15	0,02	<LOD	nd	nd	0,002	0,026	nd	nd	0,0021	0,057	<LOQ	0,008	<LOD	<LOD	0,011
23.02.2019	<LOD	0,02	<LOQ	nd	nd	nd	0,004	0,001	nd	nd	nd	0,022	<LOQ	<LOQ	nd	<LOQ	nd
27.02.2019	<LOQ	0,04	0,01	0,003	nd	nd	0,001	0,022	nd	nd	nd	0,040	<LOD	0,003	nd	<LOD	0,002
03.03.2019	<LOQ	0,04	<LOQ	nd	nd	nd	<LOD	0,002	nd	nd	nd	0,025	<LOD	<LOQ	nd	<LOD	0,001
07.03.2019	<LOD	0,05	0,03	0,006	nd	nd	<LOQ	0,019	nd	nd	nd	0,022	<LOQ	<LOQ	nd	<LOQ	nd
11.03.2019	nd	<LOQ	0,03	<LOD	nd	nd	0,001	0,003	nd	nd	nd	0,020	<LOQ	<LOQ	nd	<LOQ	nd
15.03.2019	0,34	0,06	0,13	nd	nd	0,003	0,009	0,006	nd	nd	0,0015	0,100	nd	0,003	<LOD	0,002	0,001
19.03.2019	<LOQ	0,06	0,01	0,005	nd	nd	0,003	0,023	nd	nd	nd	0,036	<LOQ	0,005	<LOQ	nd	0,001

Tabela 26. Stężenie wybranych pierwiastków we frakcji PM_{10} w badanym okresie (21.04.2018-19.03.2019).

Data	$PM_{10} - [\mu g \cdot m^{-3}]$																
	Cl	K	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Br	Rb	Sr	Pb
21.04.2018	<LOD	0,26	0,81	0,05	nd	0,005	0,013	0,58	<LOQ	nd	0,010	0,05	<LOQ	0,004	<LOQ	0,003	0,017
25.04.2018	<LOD	0,20	0,71	0,04	<LOD	0,025	0,016	0,57	0,003	0,0051	0,008	0,04	<LOQ	0,004	<LOQ	0,004	0,017
29.04.2018	<LOD	0,24	0,60	0,04	<LOD	0,006	0,014	0,78	0,004	0,0006	0,011	0,06	<LOQ	0,003	0,001	0,004	0,020
30.04.2018	<LOQ	0,24	0,77	0,05	nd	0,006	0,014	0,69	0,003	nd	0,008	0,09	0,003	0,004	0,001	0,004	0,018
03.05.2018	<LOD	0,30	0,85	0,06	<LOD	0,005	0,015	0,67	<LOQ	0,0006	0,005	0,07	<LOQ	0,005	0,002	0,006	0,021
07.05.2018	<LOD	0,12	0,58	0,02	nd	<LOQ	0,009	0,31	<LOD	0,0004	0,011	0,02	<LOD	0,004	<LOQ	0,002	0,017
11.05.2018	<LOD	0,14	0,52	0,01	<LOD	<LOD	0,007	0,40	<LOQ	nd	0,006	0,06	<LOQ	0,004	<LOQ	0,007	0,010
15.05.2018	<LOD	0,13	0,50	0,02	<LOD	0,008	0,015	0,70	0,003	0,0006	0,009	0,08	<LOQ	0,003	<LOQ	<LOQ	0,019
17.05.2018	nd	<LOQ	<LOQ	nd	<LOQ	nd	<LOQ	0,06	nd	nd	<LOQ	0,02	<LOQ	<LOQ	nd	nd	0,015
19.05.2018	<LOD	0,14	0,26	0,01	nd	<LOD	0,010	0,39	<LOQ	nd	<LOQ	0,06	<LOQ	0,004	<LOQ	<LOQ	0,016
23.05.2018	nd	0,11	0,42	0,02	nd	<LOQ	0,009	0,38	<LOQ	0,0006	0,009	0,04	<LOD	<LOQ	<LOQ	0,002	0,019
27.05.2018	nd	0,19	0,32	0,02	nd	<LOQ	0,011	0,55	0,003	0,0004	0,007	0,09	nd	0,003	<LOQ	0,002	0,021
31.05.2018	nd	0,11	0,25	0,01	nd	<LOQ	0,005	0,31	<LOD	nd	0,006	0,03	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,021
04.06.2018	<LOD	0,17	0,27	0,01	<LOD	0,011	0,008	0,33	<LOQ	nd	0,004	0,05	0,003	0,004	0,001	<LOQ	0,015
06.06.2018	<LOD	nd	0,08	nd	nd	nd	nd	0,03	nd	nd	nd	0,01	<LOD	<LOD	nd	nd	0,015
08.06.2018	<LOD	0,10	0,33	<LOD	<LOD	nd	0,008	0,34	<LOD	nd	0,007	0,15	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOD	0,019
12.06.2018	nd	0,10	0,29	0,02	<LOD	<LOQ	0,008	0,34	nd	nd	0,007	0,04	<LOQ	0,003	<LOQ	<LOQ	0,019
16.06.2018	<LOD	0,10	0,29	0,01	<LOD	<LOD	0,007	0,24	<LOD	nd	0,004	0,03	<LOD	0,003	<LOD	<LOQ	0,017
20.06.2018	nd	0,16	0,52	0,02	nd	<LOQ	0,011	0,44	<LOQ	nd	0,008	0,06	<LOQ	0,003	<LOQ	0,002	0,020

24.06.2018	nd	0,07	0,15	<LOQ	<LOD	<LOQ	0,005	0,21	<LOQ	nd	<LOQ	0,06	<LOQ	0,003	nd	<LOQ	0,015
28.06.2018	nd	0,13	0,31	<LOQ	nd	nd	0,006	0,27	<LOQ	nd	0,007	0,04	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,011
02.07.2018	nd	0,10	0,36	0,01	nd	<LOD	0,009	0,27	<LOQ	0,0004	0,006	0,03	<LOD	<LOQ	nd	<LOQ	0,017
06.07.2018	nd	0,07	0,17	nd	<LOD	nd	0,005	0,21	<LOQ	nd	0,003	0,04	<LOD	<LOQ	<LOQ	<LOD	0,020
09.07.2018	nd	0,14	0,40	0,02	<LOD	<LOD	0,012	0,45	0,003	nd	0,012	0,10	<LOQ	0,004	<LOQ	<LOQ	0,019
14.07.2018	<LOD	0,11	0,18	<LOQ	<LOQ	0,009	0,006	0,16	<LOD	<LOQ	0,003	0,04	0,003	0,003	<LOD	<LOQ	0,007
18.07.2018	nd	0,03	0,11	nd	<LOD	<LOD	0,003	0,09	<LOD	nd	<LOQ	0,02	<LOQ	<LOQ	<LOD	<LOD	0,002
22.07.2018	<LOD	0,18	0,25	0,02	<LOD	0,004	0,011	0,50	<LOQ	nd	0,008	0,08	<LOD	0,005	nd	0,002	0,011
26.07.2018	nd	0,11	0,39	0,02	<LOQ	<LOQ	0,008	0,28	<LOQ	nd	0,016	0,03	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,002	0,008
30.07.2018	nd	0,13	0,33	0,01	nd	<LOQ	0,007	0,31	<LOQ	nd	0,014	0,03	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,003	0,004
03.08.2018	nd	0,14	0,42	0,02	<LOD	<LOQ	0,016	0,59	<LOQ	nd	0,009	0,14	<LOQ	0,003	<LOD	0,002	0,003
07.08.2018	<LOD	0,13	0,49	0,01	nd	0,006	0,016	0,50	<LOQ	nd	0,008	0,06	<LOQ	0,003	<LOD	<LOQ	0,006
11.08.2018	nd	0,09	0,15	<LOQ	nd	0,005	0,003	0,21	nd	nd	0,003	0,02	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,004
15.08.2018	nd	0,08	0,14	<LOQ	nd	0,005	0,004	0,22	nd	nd	0,003	0,06	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,010
19.08.2018	nd	0,16	0,30	0,02	nd	0,006	0,009	0,47	<LOD	nd	0,011	0,05	<LOQ	0,005	0,001	<LOQ	0,010
23.08.2018	<LOD	0,29	0,83	0,04	nd	0,006	0,031	1,40	0,007	0,0011	0,014	0,17	<LOQ	0,005	<LOQ	0,002	0,013
27.08.2018	nd	0,09	0,29	0,02	<LOD	<LOQ	0,009	0,45	<LOQ	nd	0,008	0,06	<LOD	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,005
31.08.2018	nd	0,12	1,03	0,02	nd	<LOD	0,010	0,47	<LOQ	nd	0,011	0,05	<LOD	0,005	<LOQ	0,003	0,014
04.09.2018	nd	0,14	0,43	<LOQ	nd	<LOD	0,005	0,19	<LOD	nd	0,003	0,04	<LOQ	<LOQ	<LOD	0,002	nd
08.09.2018	<LOD	0,20	0,34	0,02	nd	0,009	0,011	0,51	<LOQ	nd	0,012	0,12	0,005	0,005	<LOD	<LOQ	0,015
12.09.2018	nd	0,19	1,01	0,03	nd	<LOD	0,010	0,47	<LOQ	nd	0,012	0,03	0,003	<LOQ	<LOQ	0,002	0,002
16.09.2018	nd	0,13	0,33	0,01	nd	0,005	0,009	0,53	<LOQ	0,0004	0,009	0,08	<LOD	0,004	nd	0,002	0,019
20.09.2018	nd	0,28	1,09	0,04	<LOD	0,005	0,015	0,80	0,004	0,0009	0,023	0,04	<LOD	0,004	<LOQ	0,004	0,008
24.09.2018	0,10	0,06	0,19	<LOQ	nd	<LOD	0,003	0,14	nd	nd	<LOQ	0,02	<LOQ	0,003	<LOD	<LOQ	0,007

27.09.2018	nd	0,05	0,10	<LOD	nd	<LOQ	<LOQ	0,08	<LOD	nd	<LOQ	0,03	nd	<LOQ	nd	<LOD	<LOQ
26.10.2018	0,15	0,09	0,31	0,02	<LOD	0,005	0,005	0,36	<LOQ	0,0009	0,011	0,04	<LOQ	0,005	<LOD	<LOQ	0,007
30.10.2018	<LOQ	0,30	1,07	0,08	<LOQ	<LOQ	0,014	0,75	0,003	nd	0,007	0,02	nd	0,004	0,001	0,007	0,006
03.11.2018	0,41	0,25	0,34	0,04	nd	<LOQ	0,007	0,48	<LOQ	nd	0,008	0,07	0,003	0,009	0,001	0,004	0,012
07.11.2018	0,57	0,51	1,54	0,06	<LOD	0,007	0,041	1,80	0,010	0,0006	0,041	0,23	<LOQ	0,012	0,002	0,005	0,037
11.11.2018	0,96	0,52	0,44	0,02	nd	0,008	0,059	1,67	0,009	nd	0,033	0,48	0,003	0,021	0,002	0,002	0,043
15.11.2018	0,11	0,04	0,15	nd	nd	nd	nd	0,07	<LOD	nd	<LOQ	0,02	<LOD	<LOQ	nd	<LOD	nd
19.11.2018	0,35	0,16	0,27	0,01	nd	0,004	0,010	0,42	<LOQ	nd	0,008	0,07	<LOQ	0,007	<LOD	<LOQ	0,010
23.11.2018	0,88	0,36	0,27	0,05	nd	0,004	0,023	0,99	0,005	nd	0,015	0,25	0,003	0,020	0,002	0,003	0,027
27.11.2018	0,19	0,07	0,28	<LOQ	nd	<LOD	0,004	0,16	<LOQ	nd	0,005	0,06	nd	0,003	<LOD	<LOQ	0,002
01.12.2018	1,27	0,36	0,35	0,02	<LOD	<LOQ	0,010	0,54	0,004	0,0009	0,017	0,10	0,003	0,015	0,001	0,002	0,023
05.12.2018	1,79	0,20	0,17	0,01	nd	<LOQ	0,007	0,30	<LOQ	<LOQ	0,008	0,07	<LOQ	0,017	0,001	0,004	0,024
09.12.2018	<LOD	0,07	0,04	nd	<LOD	nd	<LOQ	0,08	nd	0,0004	<LOQ	0,01	<LOD	<LOQ	nd	<LOD	<LOQ
13.12.2018	1,72	0,16	0,22	0,01	nd	0,015	0,007	0,42	<LOQ	0,0004	0,009	0,13	0,003	0,028	<LOQ	<LOQ	0,035
17.12.2018	2,60	0,44	0,23	0,02	nd	0,010	0,015	0,65	0,004	<LOQ	0,022	0,24	0,003	0,030	0,002	0,002	0,041
21.12.2018	1,08	0,28	0,16	0,03	<LOQ	nd	0,007	0,53	0,003	nd	0,020	0,12	0,003	0,014	<LOD	0,028	0,015
25.12.2018	0,34	0,05	<LOQ	nd	nd	nd	<LOQ	0,06	nd	nd	<LOQ	0,03	<LOQ	0,007	<LOQ	<LOQ	0,007
29.12.2018	0,29	0,08	0,07	<LOQ	nd	nd	0,003	0,14	nd	nd	<LOQ	0,04	<LOQ	0,007	<LOD	<LOQ	0,017
02.01.2019	0,36	0,04	0,06	nd	nd	nd	<LOQ	0,06	nd	nd	<LOD	0,02	<LOD	0,004	nd	<LOD	0,004
06.01.2019	<LOQ	0,03	<LOQ	nd	<LOQ	nd	nd	0,02	<LOD	nd	nd	0,03	nd	<LOQ	nd	<LOQ	nd
10.01.2019	0,37	0,17	0,15	<LOQ	nd	nd	<LOQ	0,14	<LOD	nd	<LOQ	0,07	<LOQ	0,012	<LOQ	<LOQ	0,014
14.01.2019	0,46	0,04	0,05	nd	<LOD	nd	<LOD	0,04	nd	nd	<LOD	0,04	<LOQ	0,007	nd	<LOQ	0,001
18.01.2019	0,12	0,05	0,06	<LOQ	<LOQ	nd	0,003	0,08	nd	<LOQ	<LOQ	0,05	nd	0,004	nd	<LOQ	0,005
22.01.2019	0,83	0,57	0,41	0,05	<LOD	0,004	0,056	1,32	0,007	0,0004	0,019	0,54	0,006	0,037	0,003	0,006	0,047

26.01.2019	0,38	0,15	0,06	<LOQ	<LOD	nd	<LOQ	0,11	nd	nd	0,003	0,07	0,004	0,012	<LOQ	<LOQ	0,017
30.01.2019	0,81	0,17	0,36	0,02	<LOQ	nd	0,011	0,44	<LOD	nd	0,008	0,13	0,003	0,011	<LOQ	0,003	0,007
03.02.2019	1,34	0,26	0,10	<LOQ	nd	nd	0,006	0,30	<LOD	nd	0,007	0,10	0,003	0,018	0,001	<LOQ	0,030
07.02.2019	3,18	0,55	1,40	0,05	nd	<LOQ	0,034	1,26	0,007	<LOQ	0,035	0,18	<LOQ	0,022	0,001	0,005	0,030
11.02.2019	0,28	0,06	0,07	<LOQ	<LOD	nd	0,005	0,07	nd	nd	<LOD	0,03	<LOQ	0,004	<LOD	<LOQ	0,003
15.02.2019	0,67	0,18	0,21	0,01	<LOD	<LOQ	0,009	0,33	<LOD	nd	0,007	0,10	<LOQ	0,014	<LOQ	<LOQ	0,027
19.02.2019	2,15	0,72	1,20	0,07	<LOD	0,009	0,021	0,87	0,004	0,0009	0,023	0,18	0,004	0,024	0,002	0,006	0,037
23.02.2019	0,33	0,10	0,29	0,01	nd	<LOD	0,004	0,14	<LOD	nd	<LOQ	0,03	nd	0,005	nd	<LOQ	0,006
27.02.2019	0,73	0,17	0,33	0,01	<LOD	nd	0,009	0,34	<LOQ	nd	0,007	0,15	<LOQ	0,012	<LOQ	0,002	0,020
03.03.2019	0,45	0,13	0,12	<LOD	nd	nd	<LOQ	0,13	nd	nd	0,003	0,05	<LOQ	0,008	<LOQ	<LOQ	0,003
07.03.2019	0,20	0,22	0,87	0,03	<LOD	<LOD	0,015	0,59	0,003	nd	0,013	0,07	<LOQ	0,007	<LOQ	0,003	0,006
11.03.2019	0,18	0,04	0,09	<LOQ	<LOQ	<LOD	0,003	0,07	nd	nd	nd	0,04	<LOQ	0,003	<LOD	0,002	<LOQ
15.03.2019	<LOQ	0,05	0,08	<LOQ	<LOQ	<LOD	0,006	0,07	nd	nd	<LOQ	0,03	<LOD	<LOQ	<LOD	<LOQ	0,002
19.03.2019	0,79	0,16	0,31	0,01	nd	<LOD	0,008	0,30	nd	nd	0,007	0,10	<LOQ	0,009	<LOQ	0,002	0,010

