

**Geochemiczne badania nad występowaniem
i pochodzeniem wielopierścieniowych
węglowodorów aromatycznych
w powietrzu atmosferycznym i gazach odlotowych**

**INSTITUTE OF ENVIRONMENTAL ENGINEERING
OF THE POLISH ACADEMY OF SCIENCES**

**WORKS & STUDIES
PRACE I STUDIA**

No. 85

**Editor-in-Chief
Czesława Rosik-Dulewska**

INSTYTUT PODSTAW INŻYNIERII ŚRODOWISKA
POLSKIEJ AKADEMII NAUK

**Jan Koniecznyński, Monika Fabiańska, Barbara Kozielska,
Bogusław Komosiński, Ewelina Cieślik, Tomasz Konieczny**

**Geochemiczne badania nad występowaniem
i pochodzeniem wielopierścieniowych
węglowodorów aromatycznych
w powietrzu atmosferycznym i gazach odlotowych**

ZABRZE 2016

Pracę opiniowali do druku:
Adam Grochowalski, Leszek Marynowski

Redakcja WORKS & STUDIES – PRACE I STUDIA
Archives of Environmental Protection
Instytut Podstaw Inżynierii Środowiska
Polskiej Akademii Nauk
ul. M. Skłodowskiej-Curie 34, 41-819 Zabrze, Poland
Tel. : +48-32-271 64 81 Fax: +48-32-271 74 70
e-mail: ipis@ipis.zabrze.pl

Redakcja i korekta: dr inż. Katarzyna Panz
Projekt okładki: Jonasz Kozłowski

© *Copyright by Institute of Environmental Engineering of the Polish Academy of Sciences,
Zabrze, Poland 2016*

PL ISSN 0208-4112
ISBN 978-83-60877-02-9



Wojewódzki Fundusz Ochrony Środowiska
i Gospodarki Wodnej w Katowicach

Wydanie dotowane przez Wojewódzki Fundusz Ochrony Środowiska
i Gospodarki Wodnej w Katowicach

W pracy przedstawiono wyniki badań przeprowadzonych w ramach projektu własnego,
nr rejestracyjny N N 523751840 pod tym samym tytułem, sfinansowanego
przez Narodowe Centrum Nauki.

Składamy serdeczne podziękowania firmie MGGP Aero Sp. z o.o. z Tarnowa za zgodę
na opublikowanie zdjęć satelitarnych w monografii.

Skład, druk i oprawa: Oficyna Drukarska – Jacek Chmielewski
01-142 Warszawa, ul. Sokołowska 12A, tel. +48 22 632 83 52
info@oficyna-drukarska.pl, www.oficyna-drukarska.pl

Spis treści

| | |
|--|----|
| Spis tabel | 7 |
| Spis rysunków | 9 |
| Wykaz skrótów | 13 |
| 1. Wstęp | 15 |
| 1.1. Zanieczyszczenie powietrza wielopierścieniowymi węglowodorami aromatycznymi, źródła emisji i wielkość emisji | 16 |
| 1.2. Biomarkery, stan wiedzy o współwystępowaniu WWA i biomarkerów | 23 |
| 1.3. Założenia i koncepcja, cel i zakres badań | 27 |
| 2. Badania własne | 31 |
| 2.1. Dobór materiału badawczego, charakterystyka źródeł emisji i punktów pobierania próbek | 31 |
| 2.1.1. Próbkę pyłu zawieszonego w powietrzu | 31 |
| 2.1.1.1. Teren IPIŚ PAN | 32 |
| 2.1.1.2. Ruchliwe skrzyżowanie ulic | 32 |
| 2.1.1.3. Dzielnica mieszkaniowa | 33 |
| 2.1.1.4. Teren Koksowni Radlin | 34 |
| 2.1.1.5. Autostrada A4 | 36 |
| 2.1.1.6. Teren odniesienia | 37 |
| 2.1.2. Próbkę popiołu lotnego emitowanego z kotłów opalanych paliwami stałymi | 38 |
| 2.1.2.1. Elektrociepłownia Szombierki w Bytomiu | 41 |
| 2.1.2.2. Elektrownia Skawina S.A. w Skawinie | 42 |
| 2.1.2.3. Elektrociepłownia Chorzów ELCHO Sp. z o.o. w Chorzowie | 42 |
| 2.1.2.4. Elektrownia Bełchatów S.A. w Bełchatowie | 42 |
| 2.1.2.5. Kocioł CO małej mocy | 42 |
| 2.1.3. Próbkę pyłu emitowanego z baterii koksowniczej | 45 |
| 2.1.4. Bateria w Koksowni Radlin | 47 |
| 2.1.5. Próbkę pyłu emitowanego z silników spalinowych ZI i ZS | 47 |
| 2.1.6. Próbkę gruntu i pyłu z powierzchni | 50 |
| 2.2. Metodyka badań | 50 |
| 2.2.1. Pobieranie próbek pyłu zawieszonego, popiołu lotnego z palenisk paliw stałych, pyłu ze spalin silników spalinowych ZI i ZS i próbek gruntu i pyłu z powierzchni | 50 |
| 2.2.1.1. Pył zawieszony w powietrzu | 50 |
| 2.2.1.2. Popiół lotny emitowany z palenisk paliw stałych | 51 |
| 2.2.1.3. Pył emitowany z baterii koksowniczej | 51 |

| | |
|---|-----|
| 2.2.1.4. Pył emitowany z silników spalinowych ZI i ZS | 52 |
| 2.2.1.5. Grunt i pył z powierzchni | 59 |
| 2.2.2. Przygotowanie próbek analitycznych | 59 |
| 2.2.3. Metody analityczne | 60 |
| 2.2.3.1. Analiza techniczna i chemiczna paliw i stałych odpadów po spalaniu | 60 |
| 2.2.3.2. Jakościowe i ilościowe oznaczanie WWA metodą chromatografii gazowej z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym . . . | 60 |
| 2.2.3.3. Jakościowe i ilościowe oznaczanie biomarkerów metodą chromatografii gazowej sprzężonej ze spektrometrią mas. . . | 61 |
| 2.3. Wyniki badań i ich opracowanie. | 62 |
| 2.3.1. Wyniki analizy technicznej i chemicznej paliw i stałych odpadów po spalaniu. | 62 |
| 2.3.2. Wyniki oznaczenia WWA i biomarkerów w badanych próbkach. . . | 63 |
| 2.3.2.1. Zawartości wybranych WWA w ekstraktach próbek. | 63 |
| 2.3.2.2. Wyniki oznaczeń biomarkerów | 86 |
| 2.3.2.2.1. Wyniki analiz pyłu emitowanego z wybranych źródeł | 104 |
| 2.3.2.2.2. Wyniki analiz pyłu zawieszonego w powietrzu . . | 117 |
| 2.3.2.2.3. Wyniki analiz gruntu i pyłu zebranego z powierzchni | 123 |
| 2.4. Dyskusja wyników | 128 |
| 2.4.1. Profile WWA i ich zastosowanie jako wskaźników pochodzenia próbek środowiskowych | 128 |
| 2.4.2. Ocena stopnia przekształcenia cech wyjściowych paliw kopalnych w wyniku zmian termicznych spowodowanych procesem spalania. . . | 132 |
| 2.4.3. Biomarkery jako indykatory źródeł związków organicznych w pyłe zanieczyszczającym powietrze i grunt | 139 |
| 2.4.4. Ocena współzależności pomiędzy wskaźnikami diagnostycznymi WWA a wskaźnikami geochemicznymi. | 142 |
| 2.5. Podsumowanie | 145 |
| 2.6. Wnioski. | 147 |
| Literatura | 149 |
| Streszczenie | 161 |

Spis tabel

| | | |
|--------------|--|-----|
| Tabela 1. | Szacunkowa emisja WWA w Polsce (GUS 2000, 2001, 2005, 2008, 2012, 2013, 2014) | 19 |
| Tabela 2. | Współczynniki diagnostyczne WWA | 24 |
| Tabela 3. | Wskaźniki emisji wybranych WWA przy produkcji koksu, g/Mg koksu | 46 |
| Tabela 4. | Analiza chemiczna i techniczna węgla kamiennego (ekogroszku) i peletów z drewna drzew iglastych | 62 |
| Tabela 5. | Analiza techniczna odpadów stałych po spaleniu węgla kamiennego (ekogroszku) i peletów z drewna drzew iglastych | 62 |
| Tabela 6. | Kody próbek, charakterystyka próbek i uzyski ekstraktów organicznych z próbek | 64 |
| Tabela 7. | Zawartość WWA [$\mu\text{g/g}^*$] | 70 |
| Tabela 8. | Stężenia wybranych WWA w powietrzu [ng/m^3], ustalone na podstawie danych o stężeniu pyłu zawieszonego i zawartości WWA w tym pyłe | 73 |
| Tabela 9. | Udział procentowy poszczególnych WWA [%] w ekstraktach badanych próbek | 74 |
| Tabela 10. | Udział grup WWA w ekstraktach badanych próbek [%] | 78 |
| Tabela 11. | Wartości współczynników diagnostycznych dla badanych próbek ... | 81 |
| Tabela 12. | Równoważna toksyczność RTBaP | 85 |
| Tabela 13. | Lista wskaźników geochemicznych zastosowanych w prowadzonych badaniach do interpretacji, wraz z wzorami i odnośnikami literaturowymi | 87 |
| Tabela 14/1. | Wartości wybranych wskaźników geochemicznych, opartych na biomarkerach, w ekstraktach badanych, część 1 | 92 |
| Tabela 14/2. | Wartości wybranych wskaźników geochemicznych, opartych na biomarkerach, w ekstraktach badanych, część 2 | 96 |
| Tabela 15. | Wartości wybranych wskaźników geochemicznych, opartych na alkiłowych pochodnych WWA, występujących w ekstraktach badanych próbek oraz próbki porównawczej węgla kamiennego. | 100 |

Spis rysunków

| | | |
|-------------|---|-----|
| Rysunek 1. | Miejsce pobierania próbek przy IPiŚ PAN w Zabrze | 32 |
| Rysunek 2. | Miejsce pobierania próbek przy ruchliwym skrzyżowaniu ulic | 32 |
| Rysunek 3. | Miejsce ustawienia pobornika | 33 |
| Rysunek 4. | Miejsce pobierania próbek w dzielnicy mieszkaniowej | 33 |
| Rysunek 5. | Miejsce pobierania próbek na terenie Koksowni Radlin | 35 |
| Rysunek 6. | Miejsce ustawienia pobornika na terenie Koksowni Radlin | 35 |
| Rysunek 7. | Pracujące poborniki | 35 |
| Rysunek 8. | Miejsce pobierania próbek przy autostradzie A4 | 36 |
| Rysunek 9. | Miejsce ustawienia poborników przy autostradzie | 37 |
| Rysunek 10. | Miejsce pobierania próbek w Złotym Potoku | 37 |
| Rysunek 11. | Miejsca pobierania próbek pyłu zawieszonego | 38 |
| Rysunek 12. | Widok kotła wodnego BIO-WULKAN | 43 |
| Rysunek 13. | Widok regulatora oraz wskaźnika cieczy obiegowej | 43 |
| Rysunek 14. | Widok odcinka pomiarowego wraz s sondami pyłomierza i ana- lizatora spalin | 44 |
| Rysunek 15. | Stanowisko analizatora spalin DX-4000 | 44 |
| Rysunek 16. | Ogólny widok stanowiska badawczego | 45 |
| Rysunek 17. | Miejsce ustawienia poborników na baterii koksowniczej | 52 |
| Rysunek 18. | Laboratorium emisji z pomieszczeniem do sezonowania | 53 |
| Rysunek 19. | Schemat nowego laboratorium z komorą klimatyczną, hamownią podwoziową, tunelem rozcieńczającym, workami na próbki spa- lin, analizatorami spalin i licznikiem cząstek stałych (Bielaczyc i in. 2011) | 53 |
| Rysunek 20. | Kanał rozcieńczający spaliny (Constant Volume Sapler prod. AVL) z zespołem głowic do pobierania próbek pyłu | 55 |
| Rysunek 21. | Głowica do pobierania próbek pyłu | 55 |
| Rysunek 22. | Elementy gniazda filtra stosowanego w głowicy CVS (pierścień uszczelniający, podkład filtra właściwego i dno gniazda) | 56 |
| Rysunek 23. | Hamownia silnikowa | 57 |
| Rysunek 24. | Panel z głowicami do pobierania próbek pyłu (Smart Sampler) | 57 |
| Rysunek 25. | Głowica do poboru próbek pyłu (Smart Sampler) | 58 |
| Rysunek 26. | Udziały grup WWA ustalonych według liczby pierścieni w cząstecz- ce w ekstrakcie pyłu pobranego ze spalin ZI | 106 |
| Rysunek 27. | Reprezentatywne profile <i>n</i> -alkanów w badanych ekstraktach próbek: A. popiół lotny z węgla kamiennego (BM6), B. węgiel kamienny | |

| | | |
|-------------|--|-----|
| | energetyczny (BM27), C. popiół lotny ze współspalania węgla (kamiennego i biomasy BM45) | 106 |
| Rysunek 28. | Reprezentatywne profile <i>n</i> -alkanów w badanych ekstraktach próbek pyłu ze spalin: A. silnik ZS UDC (BM54), B. silnik ZS (BM33), C. silnik ZS (BM66) | 107 |
| Rysunek 29. | Typowe fragmentogramy pentacyklicznych triterpanów w badanych ekstraktach próbek ($m/z = 191$): A. popiół lotny z węgla kamiennego (BM17), B. węgiel kamienny energetyczny (BM27), C. pył z silnika ZS (BM33) | 110 |
| Rysunek 30. | Względne procentowe zawartości trzech grup triterpanów pentacyklicznych C29, C30 i C31 w badanych ekstraktach próbek: A. pyłów lotnych z kotłów i pyłów z silników samochodowych, B. gruntów i pyłu z powierzchni autostrady A4, C. pyłu zawieszonego i gruntów | 111 |
| Rysunek 31. | Reprezentatywne fragmentogramówsteranów ($m/z = 217$) w badanych ekstraktach próbek: A. z silnika ZS (BM33); B. popiół lotny z węgla kamiennego (BM13) | 112 |
| Rysunek 32. | Reprezentatywne fragmentogramyalkilonaftalenów ($m/z = 128 + 142 + 156 + 170 + 184$) w badanych ekstraktach próbek: A. popiół lotny z węgla kamiennego (BM1); B. popiół lotny z węgla kamiennego (BM5); C. pył z silnika ZS (BM74); mn – metylonaftalen, dmn – dimetylonaftalen, tmn – trimetylonaftalen | 113 |
| Rysunek 33. | Reprezentatywne fragmentogramyalkilofenantrenów ($m/z = 178 + 192 + 206$) w badanych ekstraktach próbek: A. popiół lotny z węgla kamiennego (BM17); B. węgiel kamienny energetyczny (BM27); C. pył z silnika ZS (BM74); MP – metylofenantren, DMP – dimetylofenantren | 114 |
| Rysunek 34. | Reprezentatywne fragmentogramymetylobifenyli ($m/z = 168$) w badanych ekstraktach próbek: A. popiół lotny z węgla kamiennego (BM2), B. węgiel kamienny energetyczny (BM27); C. pył z silnika ZS (BM74); dbf – dibenzofluoren, mbp – metylobifenyl, dfm – difenylometan | 115 |
| Rysunek 35. | Reprezentatywne fragmentogramymetylopirenów ($m/z = 216$) oraz metylochryzenów i metylobenzo(a)antracenów ($m/z = 242$) w badanych ekstraktach próbek: A. popiół lotny z węgla kamiennego (BM17), B. węgiel kamienny energetyczny (BM27); C. pył z silnika ZS (BM28); BaF – benzo(a)fluoranten, MPy – metylopiren, MBaA – metylobenzo(a)antracen | 116 |
| Rysunek 36. | Reprezentatywne typy profilówi <i>n</i> -alkanów w badanych ekstraktach próbek pyłu zawieszonego: A. K. Radlin (BM18), B. Zabrze 1 (BM34) C. Złoty Potok (BM68), D. Autostrada A4 (BM 61) | 118 |
| Rysunek 37. | Reprezentatywne typy fragmentogramów ($m/z = 191$) pentacyklicznych triterpanów w badanych ekstraktach pyłu zawieszonego: A. K. Radlin (BM20), B. IPiŚ PAN Zabrze 1 (BM36), C. Złoty Potok (BM68) | 121 |
| Rysunek 38. | Reprezentatywne typy fragmentogramów naftalenu i alkilonaftalenów ($m/z = 128 + 142 + 156 + 170 + 180$) w badanych ekstraktach pyłu zawieszonego, A. K. Radlin (BM19), B. IPiŚ PAN (Zabrze 1) (BM36), C. Złoty Potok (BM68) | 122 |

| | |
|--|-----|
| Rysunek 39. Reprezentatywne typy alkilofenantrenów ($m/z = 178 + 192 + 206$) w badanych ekstraktach pyłu zawieszonego: A. K. Radlin (BM19), B. IPiŚ PAN Zabrze 1 (BM36), C. Złoty Potok (BM68) | 123 |
| Rysunek 40. Reprezentatywne typy profili n -alkanów w badanych ekstraktach gruntów i pyłu z powierzchni: A. K. Radlin (BM24), B. Zabrze (BM42) C. Złoty Potok (BM69), D. Autostrada A4 (BM62) | 125 |
| Rysunek 41. Reprezentatywne fragmentogramy ($m/z = 191$) pentacyklicznych triterpanów w badanych ekstraktach gruntów i pyłu z powierzchni: A. K. Radlin (BM24), B. IPiŚ PAN Zabrze 1 (BM43), C. Autostrada A4 (BM62) | 127 |
| Rysunek 42. Reprezentatywne fragmentogramy naftalenu i alkilonaftalenów ($m/z = 128 + 142 + 156 + 170 + 180$) w badanych ekstraktach gruntów: A. K. Radlin (BM24), B. IPiŚ PAN Zabrze (BM43), C. Złoty Potok (BM69) | 129 |
| Rysunek 43. Udział procentowy WWA według liczby pierścieni w cząsteczce w badanych ekstraktach: węgla energetycznego (BM27) i pyłu emitowanego z wybranych źródeł (pozostałe) | 129 |
| Rysunek 44. Udział procentowy WWA według liczby pierścieni w cząsteczce w badanych ekstraktach pyłu ze spalania paliw w silnikach samochodowych | 130 |
| Rysunek 45. Udział procentowy WWA według liczby pierścieni w cząsteczce w badanych ekstraktach pyłu zawieszonego | 130 |
| Rysunek 46. Udział procentowy WWA według liczby pierścieni w cząsteczce w badanych ekstraktach gruntu | 130 |
| Rysunek 47. Zmiany w ogólnym profilu n -alkanów na podstawie względnej procentowej zawartości trzech grup n -alkanów: n -C11- n -C18, n -C19- n -C24 i n -C25- n -C38 | 133 |
| Rysunek 48. Zmodyfikowany diagram Hunta (Hunt 1996) przedstawiający zmiany w wartościach dwóch wskaźników: Pr/n -C17 i Ph/n -C18 zachodzące pod wpływem czynników termicznych podczas procesu spalania; szara strzałka wskazuje ogólny trend zmian | 135 |
| Rysunek 49. Zmiany w wartościach dwóch wskaźników: Pr/Ph i Pr/n -C17 zachodzące pod wpływem czynników termicznych podczas procesu spalania; szara strzałka wskazuje ogólny trend zmian | 135 |
| Rysunek 50. Korelacje pomiędzy wartościami współczynników geochemicznych stopnia przeobrażenia termicznego | 137 |
| Rysunek 51. Korelacje pomiędzy wartościami współczynników geochemicznych stopnia przeobrażenia termicznego materii organicznej | 138 |
| Rysunek 52. Przykładowa fragmentogram ($m/z = 212$) diizopropylnaftalenów (próbka BM40) | 140 |
| Rysunek 53. Korelacje pomiędzy wartościami współczynników geochemicznych stopnia przeobrażenia termicznego a wskaźnikami WWA o dużych masach cząsteczkowych | 143 |
| Rysunek 54. Korelacje pomiędzy wartościami współczynników geochemicznych stopnia przeobrażenia termicznego a wskaźnikami WWA o małych masach cząsteczkowych | 144 |

Wykaz skrótów

| | |
|-----------|---|
| DR | – diagnostic ratio, współczynnik diagnostyczny |
| EEA | – European Environment Agency, Europejska Agencja Środowiska |
| EPA | – Environmental Protection Agency, Amerykańska Agencja Ochrony Środowiska |
| GZW | – Górnośląskie Zagłębie Węglowe |
| IARC | – International Agency for Research on Cancer, Międzynarodowa Agencja Badań nad Nowotworami |
| kocioł CO | – urządzenie do spalania paliw stałych, w celu podgrzania nośnika ciepła cyrkulującego w obiegu centralnego ogrzewania. |
| PCDDs | – Polychlorinated dibenzodioxins – polichlorowane dibenzodioksyny |
| PCDFs | – Polychlorinated dibenzofurans – polichlorowane dibenzofurany |
| Dioksyny | często używa się do określenia 75 kongenerów PCDD i 135 kongenerów PCDF |
| PM | – Pył (PM – ang. Particulate Matter) pył zawieszony |
| RF | – Response Factor, współczynnik odpowiedzi |
| TEF | – Toxicity Equivalence Factor, względny współczynnik toksyczności |
| TEQ | – Toxic equivalent, równoważnik toksyczności RTBaP |
| RTBaP | – równoważnik toksyczności |
| WHO | – World Health Organization, Światowa Organizacja Zdrowia |
| WWA | – wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (PAH – Polycyclic Aromatic Hydrocarbons) |
| ZI | – silnik o zapłonie iskrowym, silnik Otto |
| ZS | – silnik o zapłonie samoczynnym (silnik o zapłonie samoczynnym, wysoko- prężny, silnik Diesla) |
| Ace | – Acenaften |
| Acy | – Acenaftylen |
| An | – Antracen |
| BaA | – Benzo[<i>a</i>]antracen |
| BaP | – Benzo[<i>a</i>]piren |
| BbF | – Benzo[<i>b</i>]fluoranten |
| BghiP | – Benzo[<i>g,h,i</i>]perylene |
| BkF | – Benzo[<i>k</i>]fluoranten |
| Ch | – Chryzen |
| F | – Fluoren |

| | |
|-----|----------------------------------|
| Fen | – Fenantren |
| Flu | – Fluoranten |
| IP | – Indeno[1,2,3- <i>cd</i>]piren |
| Na | – Naftalen |
| DBA | – Dibenzo[<i>a,h</i>]antracen |
| Pir | – Piren |

1. Wstęp

Projekt dotyczy ochrony powietrza i zmierza do lepszego poznania źródeł wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA) w powietrzu w regionach miejsko-przemysłowych. Na tych obszarach występuje nadmierne zanieczyszczenie powietrza pyłem respirabilnym, zawierającym niebezpieczne dla zdrowia substancje, co powoduje bardzo poważne narażenie populacji na pogorszenie zdrowia, prowadzące do przedwczesnej umieralności. W miastach państw UE 27, średnie roczne ważone stężenie substancji pyłowych (w $\mu\text{g}/\text{m}^3$) wynosi 26,8 a w miastach polskich 33,4. W sprawozdaniu EEA oszacowano, że w 2010 r. 21% ludności miejskiej było narażone na stężenia cząstek PM_{10} na poziomach wyższych niż najbardziej rygorystyczne dopuszczalne w UE dzienne wartości. Do 30% ludności miejskiej było narażone na stężenia drobniejszych cząstek - $\text{PM}_{2,5}$ na poziomach przekraczających dopuszczalne w UE roczne wartości. Według poziomów odniesienia WHO, które są jeszcze bardziej rygorystyczne niż te ustalone na podstawie przepisów UE dla PM i $\text{PM}_{2,5}$, odpowiednio do 81% i 95% mieszkańców miast było narażonych na stężenia przekraczające wartości odniesienia (enuncjacje Prof. Jacqueline McGlade, dyrektor wykonawczej EEA). Szkodliwe oddziaływanie pyłu dotyczy zarówno powietrza zewnętrznego jak i wewnętrznego. Potwierdzają to prowadzone od ponad 20. lat systematyczne pomiary stężenia, uznanego za reprezentatywny dla WWA, benzo[a]pirenu w pyłe zawieszonym w powietrzu w miastach województwa śląskiego. Chociaż na przestrzeni minionych lat obserwuje się spadek stężenia BaP, to jednak nadal wyniki pomiarów wskazują na stężenia średnioroczne od kilku do kilkunastu ng/m^3 . Wobec braku krajowej normy dopuszczalnego poziomu BaP w powietrzu, można przyjąć normę UE wynoszącą 1 ng/m^3 (norma średnia dobową). Prowadzi to do wniosku, że we wskazanych miastach występują wielokrotne przekroczenia standardów. Dane te budzą poważny niepokój bowiem wskazują na duże narażenie populacji. W świetle literatury z lat 90 uważa się, że średni roczny poziom BaP na terenach rolniczych wynosi w ng/m^3 od 0,1 do 1, na obszarach miejskich od 0,5 do 3, a w bezpośrednim sąsiedztwie koksowni do 30 ng/m^3 (European Union 2001). Według EEA znaczna część ludności miejskiej w UE (20–29% w latach 2008–2010) była narażona na stężenia przekraczające wartość docelową UE.

Źródeł emisji WWA jest wiele. Jednak ze względu na niedoskonałą metodykę badawczą dotychczas nie ustalono ich hierarchii i udziału głównych źródeł w zanieczyszczeniu powietrza w ważnych, gęsto zaludnionych obszarach. Przełomem okazało się, wymagające użycia zaawansowanych metod analitycznych, badanie biomarkerów, substancji towarzyszących WWA.

Poznanie pochodzenia WWA w pyłe zawartym w gazach odlotowych z instalacji lub silników, w pyłe zawieszonym w powietrzu i w pyłe stanowiącym opad przyczyni się do rozszerzenia wiedzy, co z kolei pozwoli na opracowanie długofalowego programu poprawy stanu czystości powietrza w drodze postępu technicznego i technologicznego w procesach wytwarzania energii i użytkowania paliw, w strukturze zużycia paliw, w projektowaniu dróg i ich użytkowaniu oraz w eksploatacji pojazdów samochodowych.

1.1. Zanieczyszczenie powietrza wielopierścieniowymi węglowodorami aromatycznymi, źródła emisji i wielkość emisji

Organiczne substancje zanieczyszczające powietrze mogą występować w fazie gazowej lub w fazach gazowej i stałej, albo w fazie stałej, zaadsorbowane na powierzchni cząstek sadzy i pyłów, głównie o średnicy mniejszej niż 10 μm (Pierce i Katz 1975). Wśród tych zanieczyszczeń powietrza przedmiotem szczególnego zainteresowania są wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA) (Yang i Chiang 1999, Wui in. 2006, Ladi 2014).

Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne, to związki organiczne zawierające dwa lub więcej pierścieni aromatycznych. Ze względu na sposób łączenia się pierścieni benzenowych oraz różne położenia, w których mogą być podstawione łańcuchy boczne, liczba WWA jest znaczna, a ich właściwości zróżnicowane.

Dystrybucja WWA pomiędzy fazę gazową i stałą zależy od temperatury i wilgotności powietrza, masy molowej i prężności par poszczególnych WWA, stężenia pyłu, na którym są zaadsorbowane, wielkości i właściwości cząstek pyłu. Badania próbek powietrza prowadzone, przez Ravindra ze współpracownikami (2006), w Belgii wskazują, że stężenie WWA w fazie gazowej jest około 10-krotnie wyższe niż w cząstkach pyłu zawartego w analizowanej próbce. Jednakże udział w fazie stałej WWA uznanych za niebezpieczne stanowi ok. 55%, podczas gdy udział w fazie gazowej tylko 2%. Lee i in. (1995) podają, że udział WWA w fazie stałej mieści się w granicach 28,3–67,3%, a średnio 46,1% dla ruchu ulicznego, podczas gdy w przestrzeni miejskiej udział ten wynosi 18,7%, a wiejskiej 20,6%. Według Bi i in. (2003) w Guangzhou w atmosferze miejskiej udział WWA w fazie stałej wynosi od 9,4% do 44,8%.

Spośród WWA emitowanych do różnych elementów środowiska około 89,9% ulega akumulacji w glebie, 0,3% w wodach powierzchniowych, około

9,3% gromadzi się w osadach dennych, a tylko 0,5% występuje w powietrzu. Źródłami naturalnymi WWA są procesy powstawania ropy naftowej, węgla i łupków bitumicznych, procesy pirolizy, erupcje wulkanów, pożary pól, łąk i lasów. Emisje WWA z tych źródeł są nieporównywalnie mniejsze w stosunku do źródeł antropogenicznych. Zasadniczo każdy proces, związany z wysokotemperaturowymi przemianami lub niecałkowitym spalaniem związków organicznych może być źródłem WWA. Do powstawania WWA przyczyniają się procesy pirolizy i pirosyntezy (Molina 2010). Na obszarach silnie zurbanizowanych do największych źródeł emisji WWA zalicza się instalacje spalania węgla kamiennego, brunatnego (Zou i in. 2003, Kozielska i Koniecznyński 2007, 2008) dla potrzeb energetycznych i ciepłowniczych, produkcję koksu i niektóre technologie w przemyśle chemicznym. Istotny wpływ na zawartość WWA w środowisku naturalnym ma również emisja ze spalania paliw stałych, ciekłych i gazowych w domowych piecach i kotłach CO oraz spalanie odpadów (Ramdahl i Becher 1982, Ramdahl i in. 1982, Ramdahli i in. 1983, Nikolao i in. 1984, Koniecznyński i in. 1991, Ribeiro i in. 2014).

WWA występują wśród gazowych i stałych produktów spalania, a ich ilość jest uzależniona od warunków prowadzenia procesu. Źle dobrane parametry spalania mogą prowadzić do znacznego wzrostu emisji. Podniesienie temperatury w procesie dopalania spalin powoduje termiczny rozpad cząsteczek WWA. W niższej temperaturze, w obecności wolnych rodników, może z kolei zachodzić synteza rozłożonych wcześniej cząsteczek, co prowadzi do powstania nowych węglowodorów. Proces ten zachodzi podczas ochładzania spalin, głównie na powierzchni cząstek stałych (popiołu lotnego).

Emisja WWA towarzyszy spalaniu paliw płynnych w silnikach samochodowych (Niles i Tan 1989, Borstel i in. 1995, 1999, Miguel i in. 1998, Kristensson i in. 2004, Zielinska i in. 2004, Phuleria i in. 2007, Guarieiro i in. 2014). Rodzaj i ilość emitowanych WWA zależy od warunków i rodzaju spalanego paliwa (benzyna, olej napędowy), zużycia oleju, rodzaju i warunków pracy silnika, stanu technicznego pojazdu, oraz od zastosowania urządzeń ograniczających emisję. WWA powstają w procesie pirolizy benzyny i oleju napędowego w silnikach. Emisja benzo[a]pirenu z samochodu nie wyposażonego w konwertyor katalityczny sięga 50 $\mu\text{g}/\text{km}$ przejechanej drogi, a zmniejsza się do 0,3 $\mu\text{g}/\text{km}$ po zastosowaniu konwertyora. Silniki lotnicze stosowane we współczesnych samolotach pasażerskich emitują benzo[a]piren średnio w ilości 10 mg/min pracy.

Nie bez znaczenia jest emisja WWA pochodząca z niektórych procesów produkcyjnych, stosowania i eksploatacji asfaltu drogowego, emisja ze ścierania opon i tarcz hamulcowych oraz z wycieków płynów eksploatacyjnych z pojazdów.

Znaczącym źródłem zanieczyszczającym środowisko związkami WWA są produkty przetwarzania węgla. Pak węglowy, stosowany w przemyśle elektrodowym, hutnictwie aluminium i przy produkcji materiałów ogniotrwałych, jest mieszaniną głównie węglowodorów aromatycznych zawierających nie mniej niż

trzy skondensowane pierścienie. W jego skład wchodzi również alkilopochodne węglowodórów aromatycznych oraz heterozwiązki zawierające azot, siarkę i tlen. Spośród ponad 5000 związków wchodzących w skład paku zidentyfikowano tylko około 100. Czternaście WWA występujących w pakach węglowych znajduje się na liście US EPA.

Szacunkową emisję WWA i BaP w Polsce na przestrzeni lat 1998–2012 przedstawiono w tabeli 1. Całkowita emisja WWA w Polsce w stosunku do roku 1998 zmalała ok. 2,8–3 razy, a obecnie utrzymuje się na poziomie ok. 150 Mg/rok. Największy udział w emisji WWA ma spalanie paliw w kotłowniach. Udział ten w latach 2000–2012 wynosił około 86%.

Ważnym źródłem emisji WWA jest palenie papierosów. W dymie papierosowym występuje od trzech do czterech tysięcy różnych związków chemicznych, które są produktami pirolizy tytoniu i bibułki. Stwierdzono obecność około 150 WWA i ich pochodnych, w tym najbardziej toksycznych jak: benzo[*a*]piren, dibenzo[*a,h*]antracen, fenantren, fluoranten i piren. W dymie papierosowym występują także związki nasilające rakotwórcze działanie WWA. Badania pokazują, że ilość WWA w dymie papierosowym zależy od sposobu zapalania papierosa. Największa emisja występuje gdy używa się zapalek (Li i in. 2003).

Obecność WWA w glebie i wodzie wiąże się głównie z suchą i mokrą depozycją tych związków z powietrza. WWA pochodzące ze spalin samochodowych lub uwalniane w wyniku ścierania się opon, jak i asfaltowych nawierzchni, dostają się do gleby poprzez wymywanie z powierzchni dróg. Dużą rolę w zanieczyszczaniu środowiska przez WWA odgrywają ścieki przemysłowe oraz bytowo-gospodarcze (nawożenie pól uprawnych). WWA akumulują się głównie w warstwie humusowej gleby. Ulegają procesom sorpcji, adsorpcji, wymywaniu, odparowaniu, akumulacji w roślinach i biodegradacji, głównie dzięki bakteriom glebowym. Sorpcja przez glebę jest spowodowana małą rozpuszczalnością WWA w wodzie oraz ich niską prężnością par (Trapido 1999). Związki polarne, zawarte m.in. w nawozach sztucznych, zwiększają rozpuszczalność WWA w wodzie, stwarzając tym samym ryzyko penetracji tych związków do głębszych warstw gleby.

WWA kumulowane w glebie przechodzą do roślin przez systemy korzeniowe, a także dostają się do organizmów zwierzęcych z pokarmem roślinnym. Rośliny, szczególnie rośliny rosnące przy ruchliwych trasach komunikacyjnych najbardziej podlegają depozycji WWA z powietrza. Człowiek narażony jest na działanie WWA zawartych w żywności. Dostają się one do organizmu wraz ze spożywanymi owocami i warzywami, bowiem pył zawierający WWA osadza się na skórkach i liściach roślin. WWA znajdują się w tłuszczach zwierzęcych, mleku, powstają podczas smażenia i wędzenia mięsa i ryb, zwłaszcza w paleniskach opalanych drewnem. WWA z powodu niskiej rozpuszczalności w wodzie, kumulują się w glonach i niższych zwierzętach wodnych takich jak małże, skorupiaki, mięczaki, które nie posiadają enzymów rozkładających te związki (Philips 1999, Stołyhwo i Sikorski 2005).

Tabela 1. Szacunkowa emisja WWA w Polsce (GUS 2000, 2001, 2005, 2008, 2012, 2013, 2014)

| Wyszczególnienie | Szacunkowa emisja WWA w Polsce [Mg/rok] | | | | | | | | | |
|--|---|--------|---------|--------|---------|--------|---------|--------|---------|--------|
| | 1998 | | 2000 | | 2003 | | 2006 | | 2010 | |
| | ogółem | BaP | ogółem | BaP | ogółem | BaP | ogółem | BaP | ogółem | BaP |
| Procesy spalania w produkcji energii i jej przemiany | 1,237 | 0,005 | 0,147 | 0,005 | 0,099 | 0,005 | 0,098 | 0,005 | 0,458 | 0,064 |
| Spalanie paliw w kotłowniach | 351,435 | 39,786 | 145,992 | 39,369 | 132,809 | 35,591 | 138,429 | 36,936 | 128,161 | 34,036 |
| Procesy spalania w przemyśle | 11,128 | 0,021 | 0,935 | 0,012 | 0,676 | 0,010 | 0,669 | 0,007 | 1,077 | 0,107 |
| Procesy produkcyjne | 55,210 | 12,824 | 18,581 | 7,319 | 21,471 | 8,315 | 20,291 | 7,825 | 16,631 | 7,479 |
| Zastosowanie rozpuszczalników | 0,840 | 0,004 | 0,010 | 0,004 | 1,398 | 1,394 | 0,011 | 0,004 | 0,011 | 0,004 |
| Transport drogowy | 17,205 | 0,904 | 1,169 | 1,165 | 0,449 | 0,448 | 1,753 | 1,748 | 2,508 | 2,500 |
| Inne pojazdy i urządzenia | 16,019 | 0,845 | 0,426 | 0,424 | 0,676 | 0,010 | 0,736 | 0,734 | 0,530 | 0,528 |
| Ogółem | 453,1 | 54,4 | 167,3 | 48,3 | 156,9 | 45,8 | 162,0 | 47,3 | 149,3 | 44,7 |
| | | | | | | | | | 143,8 | 43,4 |
| | | | | | | | | | 125,316 | 33,503 |
| | | | | | | | | | 0,487 | 0,064 |
| | | | | | | | | | 0,263 | 0,004 |
| | | | | | | | | | 0,713 | 0,006 |
| | | | | | | | | | 14,850 | 6,790 |
| | | | | | | | | | 0,011 | 0,004 |
| | | | | | | | | | 2,666 | 2,658 |
| | | | | | | | | | 0,546 | 0,545 |
| | | | | | | | | | 144,4 | 43,5 |

Wpływ pyłów i WWA na organizmy żywe

Pył zawieszony dostaje się do organizmu głównie wraz z wdychanym powietrzem powodując podrażnienie dróg oddechowych, zapalenie oskrzeli lub obniżenie wydolności płuc. Liczne badania wykazują, że frakcje pyłu PM_1 i $PM_{2,5}$ są szczególnie niebezpieczne dla zdrowia, gdyż cząstki te mają zdolność przenikania do pęcherzyków płucnych, a dalej do układu krążenia. Według Światowej Organizacji Zdrowia (WHO) długotrwałe narażenie na działanie pyłu $PM_{2,5}$ skutkuje zwiększeniem zachorowalności na choroby dolnego układu oddechowego, choroby układu krążenia, skróceniem średniej długości życia oraz zwiększa prawdopodobieństwo zachorowania na nowotwory płuc.

W przypadku Aglomeracji Śląskiej zanieczyszczenie powietrza cząstkami pyłu, a w szczególności frakcji drobnej, respirabilnej jest jednym z głównych problemów ochrony środowiska.

Poza opisanymi konsekwencjami zdrowotnymi wchłanianie cząstek pyłu powoduje penetrację do organizmu związków chemicznych o działaniu toksycznym, kancero- i mutagennym, zaabsorbowanych powierzchni cząstek pyłu. Ponadto niektóre składniki ziaren pyłu mogą wywołać reakcje alergiczne. Szczególnie niebezpieczne są zaadsorbowane na drobnych cząstkach pyłu trudno lotne związki organiczne, a wśród nich WWA, oraz związki metali ciężkich, siarczany i inne.

WWA zaliczane są do grupy zanieczyszczeń niebezpiecznych dla zdrowia człowieka i zostały umieszczone na listach substancji niebezpiecznych (US EPA, IARC). Aktywne biologicznie są WWA posiadające cztery lub więcej pierścieni benzenowych. Odpowiednia liczba pierścieni to warunek konieczny, ale nie wystarczający, np. benzo[a]piren jest znacznie aktywniejszy niż jego izomer – benzo[e]piren. Miernikiem poziomu aktywności WWA jest zdolność ich utleniania przez rodniki. W wyniku przemian metabolicznych WWA tworzą się tlenki arenów, fenole, diole i chinony.

Rodzaj negatywnego wpływu jak i dynamikę degradacji zdrowia determinuje kilka czynników: dawka substancji, czas ekspozycji, droga narażenia oraz wpływ innych substancji chemicznych, na których działanie organizm jest narażony. O stopniu i szybkości negatywnego oddziaływania WWA mogą decydować również indywidualne cechy człowieka takie jak: wiek, płeć, cechy dziedziczne, stan odżywienia organizmu, styl życia i ogólna kondycja zdrowotna jednostki.

Jak wspomniano wyżej WWA mogą przenikać do organizmu drogą wziewną poprzez układ oddechowy, pokarmową – wraz ze spożywanym pokarmem oraz poprzez skórę. WWA wdychane są w postaci par lub wraz z cząstkami pyłu, z którymi są związane lub na których są zaadsorbowane. W zależności od wielkości ziarna pyłu mogą się osadzać w różnych odcinkach dróg oddechowych. Najmniejsze cząstki ($PM_{2,5}$) przedostają się do pęcherzyków płucnych, gdzie zaadsorbowane na nich substancje mogą trafić do krwioobiegu i rozprze-

strzenić się po całym organizmie. Większe cząstki, w zależności od wielkości, mogą osadzać się w oskrzelach, przenikać dalej w wyniku dyfuzji lub też mogą być usuwane przez ruchy rzęsek nabłonka z dróg oddechowych i wraz ze śluzem trafić do przewodu pokarmowego. Do tego ostatniego przedostają się także wraz ze spożywaną żywnością i wodą pitną. Stwierdzono, że żywność, zwłaszcza przetworzona, ma największy udział w całkowitej dziennej dawce WWA przyjmowanych przez organizm. Przykładowo wędzone mięso może zawierać 2,6–29,8 ppb, a wędzone ryby 9,3–86,6 ppb WWA. Szacuje się, że przy spożyciu ok. 1,5 kg żywności i napojów dziennie, do organizmu wprowadza się 3,7 mg WWA. Wypalenie paczki papierosów w ciągu dnia powoduje wprowadzenie do organizmu 2–5 mg WWA, a 15 mg w przypadku nałogowych palaczy wypalających 3 paczki dziennie (Philips 1999).

WWA przenikają do organizmu również w wyniku bezpośredniego kontaktu ze skórą, szczególnie z takimi substancjami jak sadza i smoła (Jongeneelen i Van Rooij 1993, Elovaara i in. 1995, Kim i in. 2013).

WWA jako związki trwale nie wykazują oddziaływania kancerogennego i mutagennego jednakże po wnikięciu do organizmu, niezależnie od drogi wprowadzania, są przenoszone wraz z krwią do narządów i tkanek, i tam ulegają procesom metabolicznym (White 2002). Mają też zdolność do kumulacji w tkance tłuszczowej, ze względu na swoje właściwości lipofilowe. Prowadzone badania pokazują, że BaP kumuluje się w tkankach płuc (Elovaara i in. 2007), wątroby, śledziony, nerek, serca i w tkankach mięśni szkieletowych. Przemiany WWA zachodzą głównie w wątrobie i układzie żółciotwórczym. Związki te są metabolizowane głównie przez specyficzne systemy enzymatyczne do epoksydów, które mają zdolność przyłączania się do DNA, RNA i białek. Połączenia kowalencyjne metabolitów ze strukturami DNA czy RNA są przyczyną powstawania nowotworów, zahamowania i błędów w replikacji, transkrypcji i biosyn-tezie białka (Skupińska i in. 2009).

Międzynarodowa Agencja Badań nad Nowotworami podaje w swych raportach, że aż 48 związków z grupy WWA może wykazywać w sposób opisany wyżej działanie kancerogenne na człowieka i różne gatunki zwierząt. Podstawą oceny stopni dowodu działania kancerogennego (wystarczający, ograniczony lub niewystarczający) są dane pochodzące z doświadczeń przeprowadzanych na zwierzętach oraz z badań epidemiologicznych. Do tej pory jednak nie rozstrzygnięto czy za powstawanie zmian nowotworowych są odpowiedzialne pojedyncze WWA czy też ich suma. Dotyczy to zwłaszcza WWA występujących w powietrzu, gdyż poszczególne indywidua mogą wchodzić w reakcje z innymi składnikami emitowanymi z procesów niezupełnego spalania, powodując wzrost lub osłabienie właściwości kancerogennych.

W celu określenia szkodliwości WWA wprowadzono wskaźniki, które określają toksyczność poszczególnych WWA jak i całej grupy. Podobnie jak w przypadku pochodnych dioksyn (*PCDDs*) i furanów (*PCDFs*), również dla WWA, przyjęto uniwersalną metodę obliczania ryzyka związanego z naraże-

niem na mieszaninę WWA. Zakłada się, że BaP jest związkiem odniesienia, a siła działania rakotwórczego, nazwana względnym współczynnikiem toksyczności (*TEF – Toxicity Equivalence Factor*) innych związków obliczana jest w stosunku do BaP. Wartość równoważnika toksyczności RTBaP (*TEQ – Toxic Equivalent*) jest sumą iloczynów stężeń poszczególnych WWA i ich względnych współczynników toksyczności (Nisbet i LaGoy 1992):

$$\text{RTBaP} = 0,001 \times [\text{Na}] + 0,001 \times [\text{Acy}] + 0,001 \times [\text{Ace}] + 0,001 \times [\text{Fl}] + 0,001 \times [\text{Fen}] + 0,01 \times [\text{An}] + 0,001 \times [\text{Flu}] + 0,001 \times [\text{Pir}] + 0,1 \times [\text{BaA}] + 0,01 \times [\text{Ch}] + 0,1 \times [\text{BbF}] + 0,1 \times [\text{BkF}] + 1 \times [\text{BaP}] + 5 \times [\text{DBA}] + 0,1 \times [\text{BghiP}] + 0,1 \times [\text{IP}] \text{ (Nisbet i LaGoy 1992)}$$

Wartość TEF równa 0 oznacza brak aktywności rakotwórczej związku.

Durant ze współpracownikami (1996) podali współczynniki mutagenności dla poszczególnych WWA, a Willeit i inni (1997) zaproponowali, aby siła oddziaływania kancerogennego WWA była obliczana w odniesieniu do dioksyny (2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioksyna – TCDD), dla której wartość współczynnika kancerogenności przyjęto równą 1. Rogula-Kozłowska i in. (2013c) do oceny szkodliwości WWA zaproponowali, oprócz równoważnika toksyczności RTBaP podanego przez Nisbeta i LaGoy (1992) obliczenie równoważnika mutagenności (MEQ) i kancerogenności (TCDD-TEQ). Korzystając z przedstawionych w pracy (Durant i in. 1996) współczynników mutagenności i w pracy (Willeit i in. 1997) współczynników kancerogenności wybrano te, które dotyczą 16 priorytetowych WWA wg listy EPA. Równoważnik mutagenności podano jako sumę iloczynów stężeń poszczególnych WWA i ich względnych współczynników mutagenności:

$$\text{MEQ} = 0,00056 \times [\text{Acy}] + 0,082 \times [\text{BaA}] + 0,017 \times [\text{Ch}] + 0,25 \times [\text{BbF}] + 0,11 \times [\text{BkF}] + 1 \times [\text{BaP}] + 0,31 \times [\text{IP}] + 0,29 \times [\text{DBA}] + 0,19 \times [\text{BghiP}]$$

natomiast równoważnik kancerogenności jako sumę iloczynów stężeń poszczególnych WWA i ich względnych współczynników kancerogenności:

$$\text{TCDD-TEQ} = 0,000025 \times \text{BaA} + 0,00020 \times [\text{Ch}] + 0,000354 \times [\text{BaP}] + 0,00110 \times [\text{IP}] + 0,00203 \times [\text{DBA}] + 0,00253 \times [\text{BbF}] + 0,00487 \times [\text{BkF}]$$

Szkodliwość WWA jest również wyrażana jako stosunek WWA uważanych za kancerogenne do sumy wszystkich oznaczanych WWA.

$$\frac{\sum \text{WWA}_{\text{carc}}}{\sum \text{WWA}} = \frac{([\text{BaA}] + [\text{BaP}] + [\text{BbF}] + [\text{BkF}] + [\text{Ch}] + [\text{DBA}] + [\text{IP}])}{([\text{SWWA}])}$$

Im wartość stosunku $\frac{\sum \text{WWA}_{\text{carc}}}{\sum \text{WWA}}$ jest bliższa 1, tym WWA stanowią większe zagrożenie dla populacji.

Ze względu na szkodliwość WWA istotne znaczenie ma ocena wpływu różnych źródeł emisji na poziom WWA w powietrzu. Wyniki badań profili WWA i stężeń masowych w których występują poszczególne indywidua w łącznej masie WWA zostały uznane za wskaźniki diagnostyczne WWA. Można wskazać liczne przykłady ich wykorzystania. Pył w spalinach z silników ZS zawiera głównie dwu-, trzy- i czteropierścieniowe WWA, a w spalinach z silników ZI głównie pięcio- i sześciopierścieniowych WWA. Khalili i in. (1995) badając źródła pochodzenia WWA w powietrzu na obszarze Chicago wykazali, że dwu- i trzypierścieniowe WWA stanowią 98, 76, 92, 73 i 80% całkowitej masy WWA z pobranych próbek odpowiednio: z baterii koksowniczej, spalin z silników ZS, powietrza z tuneli autostrad, spalin z silników ZI i powietrza pobranych podczas pożarów lasów. Wykazali też, że sześciopierścieniowe WWA, tj. indeno[1,2,3-c,d]piren i benzo[g,h,i]perylen występują jedynie w powietrzu w tunelach autostrad oraz w spalinach z silników ZS i w mniejszych ilościach w spalinach z silników ZI. Badania Miguela i in. (1998), potwierdziły, że podczas spalania paliw w silnikach ZI dominują WWA cztero- i pięciopierścieniowe, natomiast w spalinach z silników ZS głównie obecne są lżejsze WWA jak fluoranten. Z kolei Harrison i in. (1996) stwierdzili, że poszczególne indywidua są markerami źródła i tak: chryzen i benzo[k]fluoranten są markerami spalania węgla; benzo[g,h,i]perylen, koronen i fenantren są markerami emisji z silników samochodowych;piren, fluoranten i fenantren są markerami spalarni odpadów; spalaniu oleju opałowego towarzyszy emisja fluorenu, fluorantenu i pirenu, a także z benzo[b]fluorantenu, czy indeno[1,2,3-cd]pirenu.

Za doskonalsze narzędzie uznano stosunki masowe indywiduów z grupy WWA, nazwane współczynnikami diagnostycznymi (DR) wskazującymi źródło pochodzenia. Zestawione je w tabeli 2.

1.2. Biomarkery, stan wiedzy o współwystępowaniu WWA i biomarkerów

W ciągu ostatnich lat badania geochemiczne doprowadziły do opracowania metodyki badawczej opartej w głównej mierze na chromatografii gazowej sprzężonej ze spektrometrią mas (GC-MS). Metodyka umożliwia scharakteryzować osadową materię organiczną (w tym paliw kopalnych) pod kątem:

- źródeł biologicznych pierwotnego materiału biogenicznego, włącznie z identyfikacją rodzin, a czasami nawet gatunków biorących udział w tworzeniu pierwotnej osadowej materii organicznej oraz rozpoznania środowiska jego depozycji;
- stopnia przeobrażenia termicznego;
- typu procesów post-depozycyjnych, takich jak biodegradacja i wymywanie wodą i ich wpływu na skład materii organicznej;
- korelacji różnych typów materii organicznej w aspekcie ich wspólnego pochodzenia, rozpoznania różnic i podobieństw (np. korelacje ropa-ropa

Tabela 2. Współczynniki diagnostyczne WWA

| Współczynniki diagnostyczne | Atmosfera miejska | Emisja z pojazdów samochodowych (wszystkie rodzaje) | Emisja z silników ZI | Emisja z silników ZS | Spalanie węgla kamiennego | Spalanie drewna | Spalanie oleju napędowego |
|-----------------------------|--------------------------------|---|----------------------|----------------------|--------------------------------------|--------------------------------|---------------------------|
| Fen/(Fen+An) | | | 0,50 [1] | 0,65 [1] | 0,76 [1] | | |
| Flu/(Flu+Pir) | 0,48÷0,59 [2] 0,52÷0,56 [3] | 0,4–0,5 [3,4,5] 0,44 [16] | 0,15 [6] | > 5 [6,7] | | | 0,4÷0,5 [3] |
| BaP/(BaP+Ch) | | 0,2–0,5 [3] | 0,49 [1] | 0,68 [1] 0,38 [6] | 0,18÷0,49 [3] 0,46 [8] 0,5 [9] | 0,86 [1] 0,40 [10] | 0,12÷0,44 [6] |
| BaA/BaP | | | 0,5 [11] | 1,0 [11] | | 1,0 [11] | |
| BaA/(BaA+Ch) | 0,17÷0,25 [2] | 0,2–0,35 [3] | 0,22÷0,55 [12] | | 0,46 [8] 0,5 [9] | 0,40 [10] | |
| BbF/BkF | 0,68 [13] | | | 2,32 [6] | 3,53–3,87 [14] 3,5–3,9 [15] | 0,76–1,45 [14] 0,8–1,1 [15] | |
| scomb/sWWA*) | | 0,41 [16] | | | | | |

*) $scomb/sWWA = [Flu+Pir+BaA+BbF+BkF+BaP+JP]/suma\ WWA$

[1] (Khalili i in. 1995); [2] (Bi i in. 2003); [3] (Yunker i in. 2002); [4] (Kavouras i in. 1999); [5] (Zencak i in. 2007); [6] (Ravindra i in. 2008); [7] (Ravindra i in. 2006); [8] (Galarnau 2008); [9] (Tang i in. 2005); [10] (Siere i in. 1987); [11] (Li i Kamens 1993); [12] (Simcik i in. 1999); [13] (Fang i in. 2004); [14] (Diekhut i in. 2000); [15] (Masclet i in. 1987); [16] (Rogge i in. 1993 a, 1993b)

i ropa-skała macierzysta) (np. Tissot i Welte 1985, Seifert i Moldowan 1986).

Jako podstawę do interpretacji wykorzystuje się występowanie i charakterystyczne profile i tzw. biomarkerów, związków organicznych występujących w geosferze, których prekursory chemiczne zostały zsyntezowane przez organizmy żywe. Szkielet węglowy prekursora zostaje zachowany, a podczas przemian geochemicznych usunięciu podlegają jedynie grupy funkcyjne i wiązania nienasycone.

Po opracowaniu i udoskonaleniu metodyki, stosunkowo szybko, bo już w latach 90. ubiegłego wieku, pojawiły się aplikacje wykorzystujące te związki w badaniach środowiskowych.

Geochemiczne substancje organiczne mogą przedostawać się do otoczenia w wyniku:

- procesów naturalnych (np. erozja wychodni węgla kamiennych i brunatnych, wycieki ropy naftowej);
- przemysłowej działalności człowieka (upusty paliw z platform wiertniczych lub stacji paliw, zrzuty ścieków petro- i koksochemicznych, spalanie paliw kopalnych itp.);
- katastrof naturalnych (np. pożary) oraz katastrof antropogenicznych (np. katastrofy tankowców i platform wiertniczych).

Celem badań środowiskowych z wykorzystaniem metod geochemicznych była zarówno identyfikacja źródeł emisji w oparciu o biomarkery, ustalenie wartości wskaźników geochemicznych oraz ich profile charakterystyczne dla poszczególnych rodzajów paliw kopalnych (tzw. geochemiczny *fingerprint*), jak i prześledzenie dróg migracji i akumulacji zanieczyszczeń organicznych w środowisku (np. Boehm i in. 1997, Wang i in. 1999). Pierwsze aplikacje skupiały się na biomarkerach typowych dla rop naftowych, głównie ze względu na częste w tamtym okresie przypadki zanieczyszczeń gleb, osadów morskich i wód w wyniku przypadkowego przedostania się ropy naftowej do środowiska podczas transportu. Typowym przykładem takich aplikacji były liczne publikacje wykorzystujące zaawansowany aparat geochemii organicznej do tych celów po wypadku Exxon Valdez u wybrzeży Alaski, czy zanieczyszczenie wybrzeża Arabii Saudyjskiej w 1991 r. w czasie wojny w Zatoce Perskiej (np. Fowler i in. 1993, Bence i in. 1996, Boehm i in. 1997, de Oteyza i Grimalt 2006, Fernandez-Varela i in. 2009 wśród wielu innych). Wymagały one, oprócz dopracowania samej metodyki, uprzedniego rozpoznania takich problemów jak: różnicowanie źródeł geochemicznych naturalnych i antropogenicznych (np. Volkman i in. 1992, Bouloubassi i Saliot 1993, Wang i in. 1999), zmiany w profilach biomarkerów w procesie biodegradacji osadowej materii organicznej (Connan 1984, Palmer 1993, Rike i in. 1993), wymywania wodą (Palmer 1984)) i jej utleniania (Wang i in. 1998), oceny stopnia przeobrażenia termicznego (Radke i in. 1986, Peters i in. 2005), czy rozpoznania dróg migracji związków organicznych w środowisku, w tym migracji w łańcuchu pokarmowym. Spośród licznych biomarke-

rów występujących w materii organicznej wyróżniono wtedy te, które pozwalają na najlepszy monitoring źródeł geochemicznych (tzw. *target compounds* (Peters i in. 2005)).

Zebrałe wtedy doświadczenia pozwoliły badaczom na poszerzenie zakresu badań środowiskowych o znacznie trudniejsze aplikacje metod geochemicznych w badaniach zanieczyszczeń organicznych powietrza atmosferycznego. Liczne wstępne badania symulacyjne, a następnie ich zastosowanie w konkretnych przypadkach, pozwoliły zidentyfikować typowe biomarkery emitowane w procesach niepełnego spalania różnicowanych paliw kopalnych (np. Fraser i in. 1999, Oros i Simoneit 2000), spalania biomasy (np. Simoneit 2002, Abas i in. 2004), pożarach, czy nawet w przygotowaniu żywności (np. Simoneit i in. 2000). Stwierdzono, że mimo wpływu temperatury podczas spalania charakterystyczne profile biomarkerów są nadal rozpoznawalne, a wskaźniki biomarkerowe zachowują swoje wartości (np. Fabiańska i Smółka-Danielowska 2012). Podobnie, procesy transportu z pyłem zawieszonym, czy depozycji w glebach nie zaburzają charakteru geochemicznego w sposób, który uniemożliwiałby identyfikację (np. Slater i in. 2002, Sykorova i in. 2009, Wang i in. 2011, Fabiańska i in. 2013).

Trzeba przy tym pamiętać, że atmosfera zawiera złożoną mieszaninę związków organicznych o zróżnicowanych właściwościach, sposobie występowania i pochodzeniu. Są to zarówno lekkie związki występujące w parach, aerozole, jak i związki cięższe, zabsorbowane na pyłe zawieszonym. Mogą pochodzić ze źródeł naturalnych (jak woski roślinne, czy humus z gleb wywiany wiatrami), ze źródeł antropogenicznych (np. transport, przetwórstwo, spalanie paliw kopalnych i biomasy itp.), naturalnych i antropogenicznych katastrof (np. pożary), a także geologicznych (np. z wietrzenia wychodni skał zawierających znaczne ilości materii organicznej) (Fraser i in. 1999, Turpin i in. 2000, Simoneit 2002, Slater i in. 2002, Peters i in. 2005). Stąd zaawansowane metody geochemiczne stanowią istotne narzędzie badawcze, pozwalające różnicować te źródła. Współwystępowanie biomarkerów i WWA w tym samym paliwie kopalnym, przy takiej samej historii geochemicznej tych dwóch grup związków pozwala na ustalenie korelacji między nimi (np. Wang i in. 2011).

Zaletą metod opartych na biomarkerach, w przeciwieństwie do powszechniej badanych WWA, jest możliwość uzyskania pełniejszego obrazu odnośnie do pochodzenia substancji organicznych oraz śledzenia dróg ich migracji oraz degradacji w środowisku, co często nie jest możliwe w przypadku WWA (Yunker i in. 2002). Wiele z tych związków wskazuje w sposób niewątpliwy źródła emisji, np. reten – węgle kamienne, sterany, diasterany, moretany i hopany (pentacykliczne triterpenoidy) – ogólnie paliwa kopalne; urseny, oleaneny, dehydroferruginol i ferruginol – węgle brunatne; lewoglukoza – paliwa zawierające celulozę; gwajakol i inne pochodne fenolowe o strukturze alkoholu koniferylowego – drewno drzew iglastych; pochodne fenolowe o strukturze syringilowej – drewno drzew liściastych (fragmenty strukturalne cząsteczki lignin), a także fenol i jego pochodne podstawione w pozycji para – jednoliścienne (głównie trawy).

W niektórych przypadkach jest możliwe wskazanie nawet rodzin lub rodzajów, np. allobetulen jest wskaźnikiem dla brzozy (Fraser i in. 1999, Elias i in. 2001, Oros i Simoneit 2001, Simoneit 2002, Abas i in. 2004, Oros i in. 2006, He i in. 2006, Fabiańska 2007, Fabbri i in. 2009). Co więcej, niektóre typy profile biomarkerów mogą posłużyć do charakterystyki wyjściowych paliw kopalnych. Na przykład obecność gammaceranu w połączeniu z wysokimi stężeniami hopanów C_{35} wskazuje na ropy naftowe, których pierwotna, źródłowa materia organiczna była deponowana w środowisku hypersalinarnym, wysokie zawartości cholestanów w porównaniu ze stigmastanami mogą wskazywać na dominujący algowy charakter paliwa kopalnego (Peters i in. 2005), a obecność kuparenu bądź cedrenu wskazuje na pierwotny materiał biogeniczny wzbogacony w tkanki drzew z rodzin cyprysowatych (Lu i Kaplan 1992). Metoda w niektórych przypadkach daje również możliwości oszacowania udziału poszczególnych źródeł emisji w ogólnym poziomie zanieczyszczeń organicznych oraz ich zmian czasowych lub przestrzennych (np. Slater i in. 2002, Fabiańska i in. 2006, He i in. 2006).

Ostatnie lata przyniosły także propozycje zastosowania innej geochemicznej techniki w badaniach zanieczyszczeń powietrza atmosferycznego, a mianowicie trwałych izotopów lekkich pierwiastków, zastosowanych we wspólnej interpretacji wraz z danymi opartymi na biomarkerach (Górka i in. 2014).

1.3. Założenia i koncepcja, cel i zakres badań

WWA należą do trwałych substancji zanieczyszczających powietrze. Dowiedzione szkodliwe oddziaływanie na organizm ludzki (kancerogenne i mutagenne) spowodowało, że WWA zaliczono do substancji niebezpiecznych, których emisja powinna być wyeliminowana, a w każdym razie zmniejszona do minimum. W Polsce emisja WWA, a wśród nich BaP jest duża, co skutkuje wysokim poziomem WWA, w tym BaP w powietrzu, zwłaszcza w miastach w województwie śląskim. Dlatego badania przeprowadzono na terenie woj. śląskiego w przeświadczeniu, że ich wyniki będą przydatne w skali znacznie szerszej.

Źródeł emisji WWA jest wiele, jednak dotąd nie ustalono wpływu głównych, takich jak spalanie węgla, przetwórstwo węgla, spalanie biomasy, spalanie paliw w silnikach pojazdów samochodowych i źródła naturalne na kształtowanie poziomu WWA w powietrzu w aglomeracjach miejsko-przemysłowych. Przyczyną takiego stanu rzeczy, który skutkuje ograniczoną wiedzą o zagrożeniach spowodowanych przez WWA w powietrzu i brakiem strategii ograniczania tych zagrożeń, był brak odpowiedniej metodyki badawczej pozwalającej ocenić wpływ wymienionych rodzajów źródeł emisji WWA.

Stosowane do niedawna metody ustalenia źródeł pochodzenia WWA nagromadzonego w pyłe zawieszonym polegały na:

- zbadaniu nagromadzenia WWA w ziarnach pyłu różnej wielkości, aby ustalić wpływ źródeł antropogenicznych i naturalnych;

- zbadaniu zmienności sezonowej w występowaniu WWA w pyle, aby ustalić wpływ spalania paliw węglowodorowych w sezonie grzewczym;
- zbadaniu zmienności przestrzennej w występowaniu WWA w pyle w miastach i na terenach pozamiejskich, aby ustalić wpływ źródeł energetycznych i komunikacyjnych;
- zbadaniu wartości stosunku stężeń wybranych indywidualów WWA w pyle, bowiem ilorazy stężeń tych indywidualów są znamienne dla określonych źródeł;
- zastosowaniu Analizy Głównych Składowych (PCA) lub Analizy Skupień (Cluster Analysis).

Przyniosły one cenne rezultaty i bogate doświadczenia, lecz nie pozwoliły na miarodajne rozstrzygnięcie kwestii udziału poszczególnych głównych rodzajów źródeł emisji WWA. WWA, choć zaliczane do trwałych zanieczyszczeń, jednak w różnym stopniu podlegają rozkładowi w wyniku bio- i fotodegradacji, dlatego badanie zawartości samych tylko WWA nie przynosi zadowalających rezultatów. Przełomem okazało się zastosowanie biomarkerów, substancji towarzyszących WWA, lecz znacznie bardziej stabilnych. Zastosowanie biomarkerów przynosi informacje o pochodzeniu substancji organicznych w pyle zawieszonym, w opadzie pyłu, osadach, wodach zanieczyszczonych w wyniku kontaktu z emitowanym pyłem lub gazami, oraz o sposobie migracji i degradacji w środowisku. Wiele z tych biomarkerów ma bowiem związek z rodzajem spalanego paliwa (węgiel kamienny, brunatny, węglowodorowe paliwa silnikowe, biomasa, drewno), z rodzajem nawierzchni dróg i ścieraniem bieżników opon samochodowych. Metoda z zastosowaniem biomarkerów pozwala oszacować udział poszczególnych źródeł emisji WWA oraz ocenić zróżnicowanie czasowe lub przestrzenne. W oparciu o te **założenia** przyjęto koncepcję rozwiązania przedstawionego problemu poprzez pobranie próbek pyłu emitowanego z wybranych instalacji i silników spalinowych, pyłu zawieszonego w powietrzu i pyłu zanieczyszczającego powierzchnię gruntu, odpowiednią obróbkę próbek i poddanie otrzymanego materiału badawczego analizie GC-FID i GC-MS, aby oznaczyć wybrane indywiduala z grupy WWA uznawanych powszechnie za istotne zanieczyszczenia środowiska i wybrane biomarkery.

Celem naukowym jest zbadanie pochodzenia WWA w pyle zawartym w gazach odlotowych z instalacji lub silników, w pyle zawieszonym w powietrzu, w pyle stanowiącym opad oraz w pyle zatrzymanym w urządzeniach odpylających.

Uwzględniając realne możliwości pomiarowe **zakres badań** obejmuje:

- pomiary stężenia wybranych WWA i wybranych biomarkerów występujących w pyle zawieszonym w powietrzu w punkcie pomiarowym uznanym za reprezentatywny dla tła miejskiego, w punktach pomiarowych: przy ruchliwym skrzyżowaniu ulic w mieście, w dzielnicy mieszkalnej z przeważającym ogrzewaniem domów za pomocą pieców węglowych,

przy autostradzie, w otoczeniu baterii koksowniczej i na terenie odniesienia wskazanym przez WIOŚ w Katowicach;

- pomiary stężenia wybranych WWA i wybranych biomarkerów występujących w popiele lotnym w spalinach emitowanych z kotłów z rusztem mechanicznym opalanych węglem kamiennym, z kotła pyłowego opalanego węglem kamiennym, z kotła pyłowego opalanego węglem brunatnym, z cyrkulacyjnego kotła fluidalnego (CFB) opalanego węglem kamiennym i stałymi paliwami z biomasy, z kotła CO małej mocy opalanego wybranym węglem kamiennym (ekogroszek) i stałym paliwem z biomasy w postaci peletów z drewna drzew iglastych; występujących w pyle w spalinach z silnika spalinowego ZI (z zapłonem iskrowym) i ZS (z zapłonem samoczynnym) i w powietrzu nad stropem baterii koksowniczej zanieczyszczonym wskutek emisji niezorganizowanej gazów odlotowych z baterii koksowniczej (pył z tego powietrza uznano za tożsamy z pyłem emitowanym z baterii w sposób niezorganizowany);
- pomiary stężenia wybranych WWA i wybranych biomarkerów występujących w pobranych próbkach warstwy wierzchniej gruntu w wybranych miejscach pomiarowych i w terenie odniesienia oraz pyłu pobranego z powierzchni autostrady i ruchliwego skrzyżowania ulic.

2. Badania własne

2.1. Dobór materiału badawczego, charakterystyka źródeł emisji i punktów pobierania próbek

2.1.1. Próbki pyłu zawieszonego w powietrzu

Środowisko miejskie

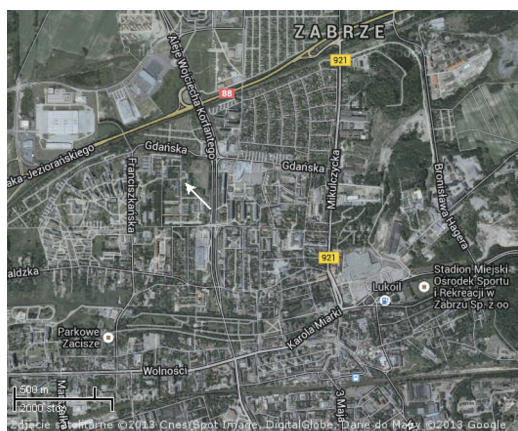
Centralna część Zabrza jest obszarem reprezentatywnym w badaniach mających na celu ocenę chronicznego narażenia populacji na szkodliwe oddziaływanie pyłu zawieszonego (Rogula-Kozłowska i in. 2011). Poziom pyłu zawieszonego jest wysoki, niepokojąco duża jest zawartość w nim $PM_{2.5}$ i PM_{10} (Klejnowski i in. 2012, Rogula-Kozłowska i in. 2012a). Dotyczy to w szczególności okresu grzewczego, w którym łączy się emisja z energetycznego spalania paliw i emisja z silników pojazdów samochodowych (Rogula-Kozłowska i in. 2013a). Badania nad składem ziarnowym pyłu zawieszonego wykazały, że udział frakcji ultradrobnej zawierającej cząstki o średnicy zastępczej od 30 do 100 nm, wynosi 60% (Klejnowski i in. 2012). Jest to frakcja penetrująca do pęcherzyków płucnych, stanowiąca poważne zagrożenie dla zdrowia ludzi. Pył zawieszony zawiera istotne ilości WWA. Ocenę zagrożenia populacji Zabrza przeprowadzono w oparciu o wyliczony równoważnik toksyczności z poziomów 16 badanych WWA. Poziom BaP zawartego w każdej referencyjnej frakcji ziarnowej pyłu przekracza normy. Obliczone dla okresu życia mieszkańców ryzyko nowotworowe spowodowane BaP o rząd przekracza wartość, którą można uznać za akceptowalną dla populacji generalnej (Rogula-Kozłowska i in. 2012b, 2013a). Ten stan rzeczy wynika z nadmiernej emisji substancji zanieczyszczających pochodzących ze spalania paliw stałych i płynnych, zabudowy utrudniającej rozprzestrzenianie zanieczyszczeń w powietrzu, dużej gęstości zaludnienia i ruchu samochodowego. Choć większość starych instalacji przemysłu surowcowego jest nieczynna, na stan powietrza negatywny wpływ mają paleniska węglowe szeroko stosowane w starych budynkach wielorodzinnych i nowych, jednorodzinnych. Pył zawieszony zawiera znaczne ilości węgla bezpostaciowego – sadzy (*Black Carbon* lub *Elemental Carbon*). Poziom sadzy zmierzony w powietrzu

w Zabrzu i innych miastach śląskich jest znacznie wyższy niż w miastach UE (Rogula-Kozłowska i in. 2012a, Rogula-Kozłowska i Klejnowski 2013b).

Kierując się tymi przesłankami wyznaczono trzy punkty poboru próbek powietrza w Zabrzu: teren IPIŚ PAN, dzielnica mieszkaniowa i ruchliwe skrzyżowanie ulic.

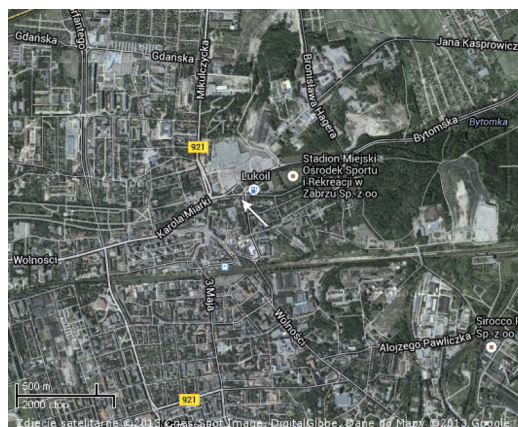
2.1.1.1. Teren IPIŚ PAN

Teren IPIŚ PAN znajduje się w północnej części Zabrza, przy ul. Marii Skłodowskiej-Curie.



Rysunek 1. Miejsce pobierania próbek przy IPIŚ PAN w Zabrzu

2.1.1.2. Ruchliwe skrzyżowanie ulic



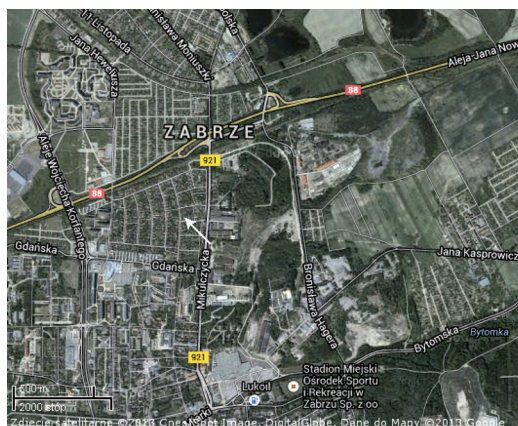
Rysunek 2. Miejsce pobierania próbek przy ruchliwym skrzyżowaniu ulic



Rysunek 3. Miejsce ustawienia pobornika

2.1.1.3. Dzielnica mieszkaniowa

Dzielnica mieszkaniowa o powierzchni ok. 40 ha, z gęstą, niską zabudową jednorodzinnymi budynkami, znajduje się w północnej części Zabrze. Występuje tam lokalny ruch samochodowy. Od strony północnej przebiega w wykopie szosa międzymiastowa. Do ogrzewania domów używany jest w stopniu dominującym węgiel kamienny. W bliskim otoczeniu nie ma instalacji przemysłowych. Punkt pobierania próbek powietrza znajdował się na wybranej posesji.



Rysunek 4. Miejsce pobierania próbek w dzielnicy mieszkaniowej

Powietrze w otoczeniu zakładu przemysłowego

Tradycyjny przemysł surowcowy, choć jego potencjał produkcyjny został znacznie zmniejszony, nadal przyczynia się do degradacji powietrza. Przykładem są koksownie. Proces wytwarzania koksu w swej istocie nie zmienił się od początku XX. wieku. Koksowanie węgla, poprzez pirolizę bez dostępu powietrza, odbywa się w piecowni, w której główną instalacją jest bateria koksownicza, w kształcie leżącego prostopadłościanu o wysokości dziesięciokrotnie większej od szerokości, złożona z kilkudziesięciu komór – reaktorów o ograniczonej szczelności, w których przebiegają analogiczne procesy, ale w różnej fazie. Każda faza procesu odznacza się inną intensywnością i składem wytwarzanych produktów gazowych i pyłu. Oprócz produktów procesu technologicznego przebiegającego w reaktorach występują energiczne operacje załadunku (obsadzania) i rozładunku komór. Zanieczyszczenia z baterii w wyniku emisji nieorganizowanej przez otwory i nieszczelności, głównie drzwi komór, oraz z gorącego koksu transportowanego do chłodzenia uchodzą do powietrza zewnętrznego przy stale zmieniającym się kierunku i prędkości wiatru i innych parametrów meteorologicznych. Występuje też emisja zorganizowana: z opalania baterii (wyrzutnia kominowa), przy mokrym chłodzeniu koksu (wylot wieży gaśniczej) i przy wypychaniu koksu (wyrzutnia z instalacji odpylającej w ruchomym odciągu gazów po stronie koksowej). Rozprzestrzenianie zanieczyszczeń z instalacji koksowniczych jest specyficzne ponieważ instalacje są relatywnie niskie, a produkcji towarzyszy bardzo duża emisja ciepła, powodująca wyniesienie termiczne trudne do ścisłej oceny.

Emisja pyłu z koksowni, zmniejsza się wraz z postępem technicznym, który przejawia się w coraz lepszej hermetyzacji procesu technologicznego. Szacuje się, że aktualnie wskaźniki emisji PM_{10} i $PM_{2,5}$ odpowiednio wynoszą 100 i 90 g/Mg wyprodukowanego koksu (EMEP/EEA 2009). Mając na względzie zawarte w pyłe substancje niebezpieczne jak WWA (patrz 2.1.3) zasadne jest objęcie badaniami pyłu zawartego w powietrzu pobranym w otoczeniu koksowni. W ramach niniejszego projektu próbki zanieczyszczonego powietrza pobrano w otoczeniu Koksowni Radlin.

2.1.1.4. Teren Koksowni Radlin

K. Radlin jest nowoczesną instalacją stosującą najlepsze dostępne techniki (BAT), produkującą rocznie 750 tys. Mg koksu. Próbki powietrza zanieczyszczonego gazami emitowanymi z baterii koksowniczej pobierano w punkcie oddalonym o 50 m od baterii (strona zawietrzna).

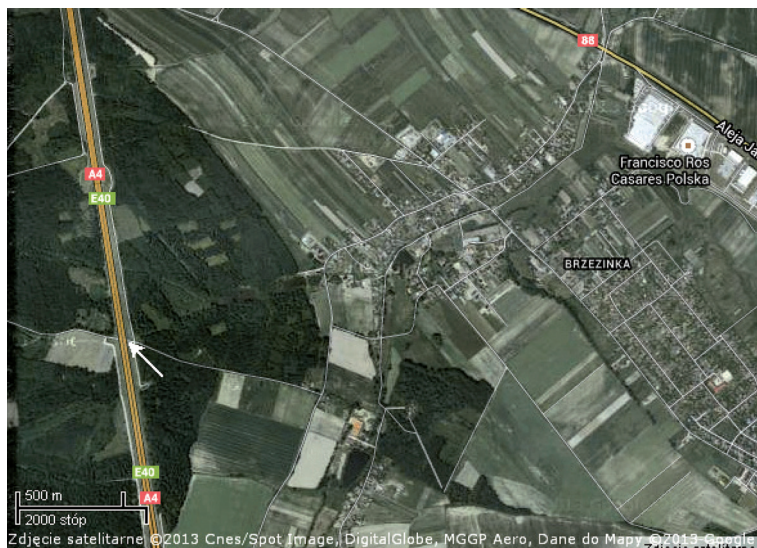
Powietrze przy autostradzie

Emisja zanieczyszczeń komunikacyjnych rośnie wraz z dynamicznym rozwojem komunikacji samochodowej. Liczba pojazdów samochodowych wyposażonych w silniki spalinowe zarówno ZI jak i ZS zwiększyła się w dekadzie 2003–2013 w Polsce z 15 do 25 mln szt. (GUS 2014). W tym czasie wzrosły wymagania odnośnie do czystości spalin. Dotyczy to jednak nowych pojazdów. Tymczasem w Polsce park samochodowy jest przestarzały, udział samochodów 10 letnich i starszych wynosi 78%. Emisja pyłu ze źródeł mobilnych wynosiła w 2012 roku około 90 tys. Mg/rok (GUS 2014). Pył emitowany z silników spalinowych zawiera sadzę i liczne związki organiczne, w tym WWA (patrz 2.1.4). W aglomeracjach miejsko-przemysłowych powietrze jest zanieczyszczone pyłem z wielu źródeł: komunalnych, energetycznych, przemysłowych i komunikacyjnych.

Aby pobrać próbki pyłu zawieszonego, pochodzącego głównie z emisji spalin samochodowych, ustalono punkt poboru na autostradzie A4.

2.1.1.5. Autostrada A4

Próbki powietrza pobierano w wydzielonym miejscu w pasie drogowym autostrady A4, niedaleko Kozłowa k. Gliwic (km 299+200, strona prawa – kierunku Wrocław). Na tym odcinku przeciętne natężenie ruchu w 2012 r. wynosiło 28 665 pojazdów/24h, w tym 10 380 ciężarowych.



Rysunek 8. Miejsce pobierania próbek przy autostradzie A4



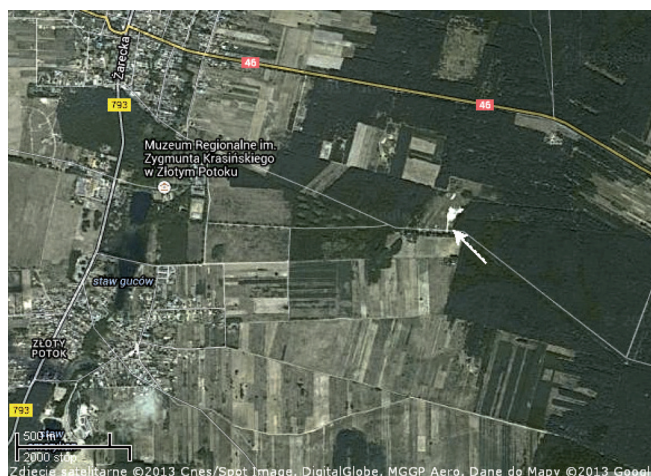
Rysunek 9. Miejsce ustawienia poborników przy autostradzie

Powietrze z terenu oddalonego od źródeł energetycznych i przemysłowych

2.1.1.6. Teren odniesienia

Teren odniesienia oddalony jest od instalacji przemysłowych i dróg o dużym natężeniu ruchu. Położony jest na granicy wsi Złoty Potok, w otoczeniu łąk i pól uprawnych, w odległości 20 km na południowy wschód od Częstochowy. Punkt poboru próbek powietrza z pyłem zawieszonym znajdował się w obrębie stacji monitoringu należącej do sieci Śląskiego Monitoring Powietrza. W otoczeniu znajduje się kilka domów mieszkalnych opalanych węglem kamiennym i drewnem.

Ekstrakt zatrzymanego pyłu poddawano analizie, oznaczając WWA, biomarkery i inne związki organiczne.



Rysunek 10. Miejsce pobierania próbek w Złotym Potoku



Rysunek 11. Miejsca pobierania próbek pyłu zawieszonego

2.1.2. Próbki popiołu lotnego emitowanego z kotłów opalanych paliwami stałymi

W skład węgla kamiennego i brunatnego, głównych węglowodorowych paliw stałych, wchodzi substancja organiczna, mineralna i woda. Biorąc pod uwagę sposób użytkowania węgla jako surowca energetycznego albo do przetwórstwa chemicznego, znaczenie ma substancja organiczna, zaś substancja mineralna i woda stanowią balast. Główne pierwiastki wchodzące w skład substancji organicznej to węgiel, wodór i tlen (od kilkudziesięciu do kilku procent wag.) oraz występujące przy niższych stężeniach siarka, azot i fosfor (w węglu wydobywanym w kraju od ułamka do nieco ponad jednego procenta wag.). Budowa organicznej substancji jest skomplikowana. W węglu kamiennym jej rdzeń stanowią elementy zbudowane z wielopierścieniowych struktur aromatycznych, które łączą się ze sobą mostkami tlenowymi, metylenowymi i poprzez inne grupy funkcyjne, tworząc przestrzenny polimer o nieregularnej budowie. W miarę postępującego procesu metamorfizmu, polegającego na wzroście zawartości C (stąd inna nazwa – proces uwęglenia) następuje porządkowanie struktury, wzrost rozmiarów jednostek strukturalnych poprzez wzrost liczby pierścieni aromatycznych.

Niektóre substancje zanieczyszczające powietrze powstają bezpośrednio z paliwa. Ich cechą znaną jest to, że tworzą się w ilościach proporcjonalnych do zawartości w paliwie, a wielkość emisji zależy od zakresu, w jakim

tworzą związki chemiczne ze stałymi produktami spalania. Przykładem jest siarka. Stopień emisji siarki w postaci dwutlenku siarki przy spalaniu paliw gazowych i płynnych wynosi 100% w odniesieniu do związków siarki zawartych w paliwie lub jest bliski tej wartości, podczas gdy przy spalaniu węgla stopień emisji wynosi od 75% do 90%. Dzieje się tak, ponieważ część siarki zostaje związana z substancją mineralną tworzącą po spaleniu popiół. W zależności od ilości i składu chemicznego tej substancji różny jest zakres związania siarki, największy w przypadku węgla brunatnych zawierających dużo węglanu wapnia i magnezu. Tworzenie się niektórych substancji zanieczyszczających powietrze związane jest z procesem spalania paliwa. Mnogość reakcji chemicznych zachodzących w trakcie procesu spalania sprawia, że nie jest możliwe uniknięcie powstawania produktów szkodliwych. Tworzą się one z głównych składników paliwa jak np. różne związki organiczne, lub z gazów uczestniczących w procesie spalania, jak tlenki azotu. Ilość tych substancji zależy głównie od warunków prowadzenia procesu, przede wszystkim od ilości powietrza do spalania, intensywności mieszania gazów i temperatury w palenisku. Spalanie węgla kamiennego i brunatnego w instalacjach energetycznych i ciepłownicznych powoduje więc emisję licznych substancji zanieczyszczających powietrze, w tym popiołu lotnego. Mimo poprawy w ostatnich latach, nadal jest duża emisja pyłu, wynosząca 428 tys. Mg w roku 2012 (GUS 2014). Największy udział – 337 tys. Mg miały w niej źródła stacjonarne, w tym 204 tys. Mg kotłownie lokalne, paleniska domowe, rolnictwo i inne, a na energetykę zawodową i przemysłową przypadało 36 tys. Mg. Ocenia się, że w Polsce blisko 73% całkowitej emisji pyłu pochodzi z kotłów i palenisk, w których spala się węgiel kamienny i brunatny. W Polsce występuje niekorzystna struktura zużycia pierwotnych nośników energii, z dominującą pozycją węgla, zwłaszcza kamiennego. Jeszcze w latach 80. ubiegłego wieku udział węgla wynosił 79%, a gazu ziemnego i paliw ciekłych pochodzących z przeróbki ropy naftowej łącznie około 20%. Obecnie (2010 r.), przy krajowym zużyciu nośników energii pierwotnej wynoszącym 4 378 336 TJ udział węgla kamiennego i brunatnego wynosi 56,9% podczas gdy udział wymienionych paliw gazowych i ciekłych stanowi 35,5%. Udział nośników odnawialnych jest nadal niewielki.

Dominacja węgla jest szczególnie widoczna w elektroenergetyce. W 2013 r. moc [MW] zainstalowana w polskich elektrowniach wynosiła ogółem 38 647, w tym w ciepłych 32 767, w opalanych węglem kamiennym 20 090, a w opalanych węglem brunatnym 9421. Choć monokultura węglowa odchodzi w przeszłość, nadal w Polsce struktura zużycia pierwotnych nośników energii odbiega od tej, która występuje w Europie Zachodniej, gdzie udział węgla wynosi mniej niż 16%. W Polsce spalanie węgla jest nadal głównym źródłem zanieczyszczenia powietrza pyłem i gazami.

Racjonalizacja zużycia paliw i oszczędność w ich użytkowaniu, po wyczerpaniu prostych rezerw, wymaga dużych nakładów. Dotyczy to także mieszkalnictwa, gdzie w ponad 60% stosowane są centralne systemy ciepłow-

nicze. W Polsce sprawność wytwarzania, przesyłania i użytkowania ciepła jest znacznie niższa w porównaniu z krajami Europy Zachodniej. Według danych GUS z roku 2013 stopień wyposażenia mieszkań w centralne ogrzewanie wynosił 81,4% w mieście i ponad 86,8% na wsi, a 70,3% ludności miejskiej korzysta z gazu sieciowego. W piecach węglowych w starych mieszkaniach w mieście i na wsi, w drobnych zakładach produkcyjnych i rzemieślniczych oraz dla potrzeb rolnictwa i hodowli spala się rocznie około 13 mln Mg węgla, powoduje to emisję 244 tys. Mg pyłu. W odróżnieniu od kotłów energetycznych i ciepłowniczych spaliny z pieców domowych uchodzą przez niskie emitory, bez ograniczenia do atmosfery (niska emisja). Dlatego ten sposób użytkowania węgla stanowi największe zagrożenie powietrza, zwłaszcza w starych dzielnicach miejskich. Jest to zagrożenie dużej wagi, wymagające rychłego rozwiązania (GUS 2014a).

Spalanie węgla dla wytwarzania energii odbywa się w warstwie stałej, fluidalnej, albo w palenisku pyłowym. Spalanie w warstwie stałej może przebiegać na ruszcie nieruchomym (stałym) lub ruchomym (mechanicznym, o różnej konstrukcji). Wiąże się to ze stopniem rozdrobnienia węgla. Przy spalaniu w warstwie stałej, na ruszcie nieruchomym, a więc w paleniskach domowych w piecach do ogrzewania pomieszczeń i przygotowania potraw, używa się węgla o różnej wielkości ziarna, od mialu do węgla grubego (kostka). Przy spalaniu w warstwie stałej, na ruszcie ruchomym używa się węgla o wielkości ziarna 10 do 30 mm. W paleniskach z cyrkulującym złożem fluidalnym ziarna węgla nie przekraczają kilkunastu mm. Największy stopień rozdrobnienia węgla stosuje się w paleniskach pyłowych, ziarna poniżej 200 mikrometrów.

Podczas spalania węgla w warstwie stałej, na ruszcie nieruchomym albo ruchomym, następuje przepływ powietrza od dołu ku górze. W przeciwnym kierunku przemieszcza się strefa spalania. W palenisku z rusztem mechanicznym, stale zasilanym węglem, można wyróżnić etapy procesu: suszenie węgla, nagrzewanie, odgazowanie, a więc uwolnienie części lotnych, ich spalanie, spalanie pozostałości po odgazowaniu węgla i resztek części palnych znajdujących się w żużlu. Proces spalania lotnych składników palnych kończy się w komorze paleniskowej nad rusztem. Jeśli nie jest zupełny, wtedy w spalinach pozostaje pewna ilość tlenu węgla i organicznych substancji stanowiących produkty pirolizy węgla. W paleniskach z rusztem stałym warunki transportu powietrza do palących się ziaren węgla są znacznie gorsze i dlatego zawartość wspomnianych gazowych substancji palnych (niezupełne spalania) i stałych cząstek palnych (niecałkowite spalanie) w spalinach jest większa. Z kolei spalanie pyłu węglowego w paleniskach pyłowych to proces przebiegający z dużą prędkością. Wymienione etapy tego procesu trwają łącznie od 2 do 3 sekund. Przy odpowiednim współczynniku nadmiaru powietrza stopień wypalenia paliwa jest wysoki a zawartość lotnych i stałych części palnych w produktach spalania niewielka.

Spalanie ziaren węgla w cyrkulacyjnym palenisku fluidalnym przebiega w temperaturze około 1100 K, a więc znacznie niższej niż w innych typach pa-

lenisk, co powoduje mniejszą emisję tlenków azotu. Obieg cyrkulacyjny przedłuża czas przebywania cząstek paliwa w strefie spalania, co sprzyja pełnemu wypaleniu oraz umożliwia osiągnięcie niespotykanych w innych paleniskach intensywności spalania i szybkości przekazywania ciepła.

Aby ograniczyć tzw. niską emisję w Polsce, szerokie zastosowanie znalazły domowe kotły centralnego ogrzewania z paleniskiem retortowym, z samoczynnym podajnikiem paliwa, zapewniające lepsze warunki spalania węgla kamiennego i stałych paliw z biomasy leśnej i rolniczej. Emisja zanieczyszczeń gazowych i pyłowych z tego rodzaju kotłów nie została jeszcze zbadana w wystarczającym stopniu.

Aby uzyskać materiał badawczy odzwierciedlający szeroki zakres rodzajów palenisk próbki popiołu lotnego pobrano z instalacji kotłowych z rusztem mechanicznym, z paleniskiem pyłowym, z cyrkulacyjnym paleniskiem fluidalnym i z kotła CO małej mocy z paleniskiem retortowym. Pobrany za urządzeniem odpylającym pył to popiół lotny – substancja zanieczyszczająca przenikająca do powietrza. W przypadku energetyki i ciepłownictwa wybrano obiekty nie wyposażone w instalacje odsiarczania spalin, które stanowią drugi stopień odpylania. Kocioł CO małej mocy nie miał żadnych urządzeń ochronnych. Podobnie jak z innych małych palenisk domowych pył – popiół lotny zawarty w spalinach przenikał bez przeszkód do powietrza. Pobrane próbki pyłu są więc reprezentatywne dla popiołu lotnego emitowanego z urządzeń kotłowych.

2.1.2.1. Elektrociepłownia Szombierki w Bytomiu

EC. Szombierki produkuje ciepło w okresie letnim, okresach szczytu i w przypadkach awarii innych ciepłowni. W zakładzie w czasie pomiarów (11.2011 r.) eksploatowano dwa kotły: WR-25 (z 1974 r.) i OR-32 (z 1992 r.)

WR-25 jest kotłem wodnym produkcji RAFAKO, opalanym węglem kamiennym, z rusztem mechanicznym i mokrym odprowadzaniem żużla. Moc cieplna na wyjściu wynosi 25 Gcal/h (29,2 MW) przy nominalnej sprawności 78%. Spaliny z kotła są odpylane w multicyklonie. W czasie pomiarów kocioł pracował przy 23% obciążeniu. Próbkę popiołu lotnego pobierano w wybranym punkcie poboru na kanale spalin o przekroju prostokątnym o wymiarach 1,00 m × 2,25 m.

OR-32 jest kotłem parowym produkcji RAFAKO, opalanym węglem kamiennym, z rusztem mechanicznym i mokrym odprowadzaniem żużla. Wydajność kotła wynosi 32 Mg/h (pary o temp. 873 K) przy nominalnej sprawności 83%. Spaliny z kotła są odpylane w multicyklonie. W czasie pomiarów kocioł pracował przy 49% obciążeniu. Próbkę popiołu lotnego pobierano w wybranym punkcie poboru na kanale spalin o przekroju prostokątnym o wymiarach 1,33 m × 1,41 m. Pobrano też próbkę popiołu lotnego zatrzymanego w multicyklonie.

2.1.2.2. Elektrownia Skawina S.A. w Skawinie

E. Skawina wyposażona jest w 9 kotłów parowych OP-210M. Pięć turbozespołów o łącznej zainstalowanej mocy 490 MW, hydrogenerator o mocy 1,6 MWe oraz sieć i węzły ciepłownicze pozwalają na produkcję około 3000 GWh energii elektrycznej rocznie, a także ciepła i wody.

OP-210M jest kotłem parowym, opalany węglem kamiennym, z paleniskiem pyłowym. Wydajność kotła wynosi 210 Mg/h (pary o temp. 814 K) przy nominalnej sprawności 89%, produkcji RAFAKO. Spaliny z kotła są odpylane w elektrofiltrze. W czasie pomiarów kocioł pracował przy 80% obciążeniu. Próbkę popiołu lotnego pobierano w wybranym punkcie poboru na kanale spalin o przekroju prostokątnym o wymiarach 3,4 m × 3,6 m.

2.1.2.3. Elektrociepłownia Chorzów ELCHO Sp. z o.o. w Chorzowie

EC. ELCHO wytwarza energię elektryczną i ciepło. ELCHO osiąga 208 MW mocy elektrycznej i 500 MW mocy cieplnej wytwarzanej w 2 bliźniaczych blokach składających się z cyrkulacyjnego kotła fluidalnego (*CFB – Circulating Fluidized Bed*) i parowego turbozespołu kondensacyjno-upustowego.

Kocioł fluidalny CFB OF 420-13,9/540/230 typu Compact produkcji FOSTER WHEELER (2003 r.) o mocy cieplnej 295 MWt, nominalnej wydajności 404 Mg/h (pary o temp. 814 K) opalny jest węglem kamiennym, a opcjonalnie węglem kamiennym i biomasą leśną. Spaliny z kotła są odpylane w elektrofiltrze. W czasie pomiarów kocioł pracował przy pełnym obciążeniu. Próbkę popiołu lotnego pobierano w punkcie poboru w kominie spalin, z podestu umieszczonego na wysokości 45 m. Pobrano też próbkę popiołu lotnego zatrzymanego w elektrofiltrze.

2.1.2.4. Elektrownia Belchatów S.A. w Belchatowie

E. Belchatów wytwarza energię elektryczną osiągając łączną moc 5300 MW mocy elektrycznej w 12 bliźniaczych blokach o mocy 360 MW wyposażonych w kotły parowe BB 1150, produkcji RAFAKO i bloku o mocy 858 MW, opalanych węglem brunatnym. Spaliny z kotłów są odpylane w elektrofiltrach. Próbkę popiołu lotnego pobrano z elektrofiltru, kiedy kocioł BB 1150 pracował przy pełnym obciążeniu. Pobór próbek za elektrofiltrem nie był możliwy z uwagi na brak układu do podgrzewania spalin zawierających dużo wilgoci.

2.1.2.5. Kocioł CO małej mocy

W IPIŚ PAN w Zabrzu zaprojektowano i zbudowano instalację badawczo-doświadczalną z kotłem CO o mocy 18 kW, sprawności 85%, z samoczynnym

podsuwowym podajnikiem paliwa do komory spalania w kształcie retorty płaskiej, wentylatorem powietrza do spalania i zbiornikiem paliwa o pojemności $0,16 \text{ m}^3$, z instalacją nagrzewnicy powietrza do odbioru ciepła, z punktami poboru próbek spalin i popiołu lotnego oraz z systemem aparatury kontrolno-pomiarowej (Rysunek 12, Rysunek 16).



Rysunek 12. Widok kotła wodnego BIO-WULKAN

Do kontroli i sterowania procesem spalania stosowano regulator PERFEKT T, wskaźnik ciśnienia cieczy w instalacji kotłowej oraz termometry wody obiegowej, na wlocie i wylocie z kotła. Regulator PERFEKT T sterował silnikami podajnika, dmuchawy powietrza i pompy obiegowej cieczy umożliwiając utrzymanie zadanej wydajności cieplnej kotła (Rysunek 13).



Rysunek 13. Widok regulatora oraz wskaźnika cieczy obiegowej

W trakcie prowadzenia badań stosowano następującą aparaturę pomiarowo-badawczą:

- pyłomierz grawimetryczny Emiotest (Rysunek 16);
- sondy aspiracyjne pyłu z wewnętrzną filtracją przez woreczki filtracyjne lub z tygielkową oprawą filtra pomiarowego (Rysunek 14);



Rysunek 14. Widok odcinka pomiarowego wraz z sondami pyłomierza i analizatora spalin

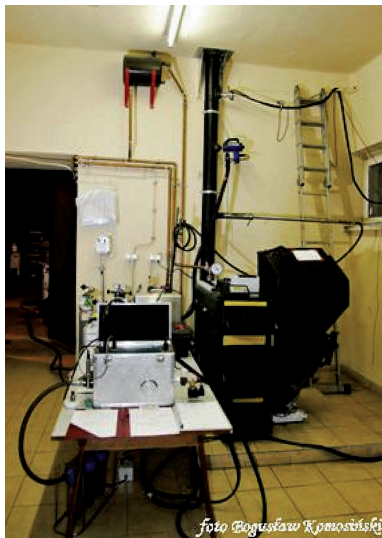
- rurkę spiętrzącą typu S z rejestratorem Emiotest 2598 (Rysunek 16);
- analizator spalin (O_2 , SO_2 , NO , NO_2 , CO , CO_2 , H_2O) DX-4000 Gasmeter (Rysunek 15);



Rysunek 15. Stanowisko analizatora spalin DX-4000

- termometr z zestawu pyłomierza Emiotest 2598;
- wagę.

Do kalibracji używano gazy wzorcowe – azot, mieszaninę SO_2 , NO i CO w azocie (Rysunek 15).



Rysunek 16. Ogólny widok stanowiska badawczego

Zastosowanie kotła w skali technicznej, użytkowej zapewniało właściwy przebieg spalania paliw w warunkach w pełni kontrolowanych, w 24-godzinnych lub dłuższych cyklach pomiarowo-badawczych i pobór potrzebnej ilości reprezentatywnych próbek substancji stałych i gazowych do analiz chemicznych, badań fizyko-chemicznych i mikroskopowych. Jako paliwa wybrano węgiel kamienny o niskiej zawartości popiołu, sprzedawany jako ekogroszek i pelety z drewna z drzew iglastych.

Z dostarczonych paliw pobierano próbki, mieszano je i poprzez kwartowanie wydzielano próbki techniczne. Z próbek technicznych wydzielano i kwartowano próbki, które po zmieleniu do właściwej wielkości ziarna stanowiły próbki analityczne. Popiół denny i żużel zbierane były do stalowego pojemnika w czasie trwania serii pomiarowej. Pobierano uśrednioną próbkę, które po zmieleniu do właściwej wielkości ziarna stanowiły próbki analityczne.

2.1.3. Próbki pyłu emitowanego z baterii koksowniczej

Zainteresowanie emisją WWA z krajowego przemysłu koksowniczego spowodowane jest jego znacznym potencjałem produkcyjnym (10 mln Mg/rok) i dużym udziałem tego przemysłu w krajowej emisji WWA. Ocenia się, że emisja

WWA z procesów produkcyjnych (głównie z koksownictwa) wynosi 15 Mg/rok, w tym benzo[*a*]pirenu 6,7 Mg/rok (GUS 2014). Dlatego modernizuje się polskie koksownie, a nowe polskie baterie koksownicze stosujące BAT należą do najnowocześniejszych w świecie.

Dla oceny oddziaływania koksowni stosuje się wskaźniki emisji. Ustalone wskaźniki emisji sumy WWA i poszczególnych indywiduów różnią się w zależności od miejsca i sposobu prowadzenia pomiarów. Na przykład w badaniach wykonanych w latach 1978–1989 ustalono wskaźniki emisji sumy WWA wynoszące od 2,5 do 15 g/Mg koksu. Pomimo dużych rozpiętości wskaźniki wykazują podobieństwa. Są zbliżone jeśli idzie o dominujący udział lżejszych, 3- i 4-pierścieniowych WWA (od 74 do 84% wag.) i mniejszy udział 5- i 6-pierścieniowych WWA (od 16 do 26% wag.). Zauważono też wśród trójpierścieniowych WWA duży udział fenantrenu, sięgający 45,9 %. W wyniku nowszych badań w roku 1995 ustalono obowiązujące wskaźniki emisji wybranych indywiduów i ich sumy, przedstawione w tabeli 3 (EMER/EEA 2009).

Tabela 3. Wskaźniki emisji wybranych WWA przy produkcji koksu, g/Mg koksu

| Substancja | Wskaźnik | Przedział wartości przy poziomie ufności 95% | |
|--------------------------------|----------|--|-------|
| | | Dolna | Górna |
| Benzo[<i>a</i>]piren | 0,75 | 0,3 | 2 |
| Benzo[<i>b</i>]fluoranten | 0,25 | 0,1 | 1 |
| Benzo[<i>k</i>]fluoranten | 0,25 | 0,1 | 1 |
| Indeno[1,2,3- <i>cd</i>]piren | 0,3 | 0,1 | 1 |
| 4 WWA łącznie | 0,9 | 0,5 | 1,5 |

Emitowane WWA występują w fazie gazowej, w fazach gazowej i stałej albo w fazie stałej.

Z komina piecowni (baterii koksowniczej) uchodzą spaliny powstałe przy opalaniu baterii oczyszczonym gazem koksowniczym. Gazy uchodzące przy rozładunku komór wychwytuje przesuwany okap z urządzeniem odpylającym. Po odpyleniu gazy uchodzą do powietrza.

Z wieży instalacji do chłodzenia koksu metodą mokrą uchodzi pył koksowy, a więc pył z produktu, który w wyniku procesu koksowania został w zasadniczym stopniu pozbawiony części lotnych zawierających wiązki organiczne o większej masie cząsteczkowej.

W wyniku analizy technologii koksowania węgla ustalono, że pył emitowany wraz z gazami w sposób niezorganizowany z baterii koksowniczej, zawarty w powietrzu unoszonym nad stropem baterii będzie reprezentatywnym materiałem badawczym dla poznania zawartości WWA i innych trwałych związków organicznych stanowiących przedmiot badań.

2.1.4. Bateria w Koksowni Radlin

Bateria spełniająca wymogi BAT, o zdolności produkcyjnej koksu około 750 tys. t/rok została zbudowana w 2009 r. Bateria zawiera 2 bloki po 43 komory, o objętości 35,6 m³. Obsadzanie komór odbywa się metodą ubijaną, a chłodzenie koksu metodą mokrą. Zastosowano uszczelniane pneumatycznie pokrywy rur wznosnych. Aby ograniczyć emisję zanieczyszczeń w trakcie opróżniania komór koksowniczych zastosowano nad wozem przelotowym okap z wyciągiem i instalację odpylającą. Odciągane gazy są odpylane dwustopniowo: w cyklonie i w filtrze workowym. Z baterii, w czasie produkcji koksu uchodzą zanieczyszczenia jako emisja zorganizowana i niezorganizowana. Emitowany jest pył zawierający WWA i metale ciężkie oraz gazowe zanieczyszczenia w postaci związków nieorganicznych i organicznych.

Próbki pyłu zawarte w powietrzu, a pochodzące z emisji niezorganizowanej pobierano na stropie baterii przy użyciu aspiratorów. Pobrany pył, osadzony na filtrze bibułowym, kierowano do dalszych badań.

2.1.5. Próbkę pyłu emitowanego z silników spalinowych ZI i ZS

Zainteresowania składem ziarnowym pyłu emitowanego z silników spalinowych spowodowane jest wiedzą o szkodliwym oddziaływaniu pyłu, zwłaszcza drobnego pyłu, na zdrowie ludzi. Osoby mieszkające w pobliżu ruchliwych dróg w całej Europie są nadal poważnie narażone na nadmierny poziom zanieczyszczenia powietrza. W tych miejscach stężenie pyłu zawieszonego przekroczyło dopuszczalne wartości o 33%. Zanieczyszczenia te mogą mieć wpływ na układ krążenia, płuca, wątrobę, śledzionę i krew (Prof. Jacqueline McGlade, dyrektor wykonawcza EEA enuncjacja z 2012 r). Ocenia się, że w Polsce emisja cząstek stałych z silników samochodowych w 2011 r. wynosiła 22,16 tys. Mg (GUS 2014). W tym samym roku emisję WWA (jako sumę benzo[a]pirenu, benzo[b]fluorantenu, benzo[k]fluorantenu i indeno[1,2,3-cd]pirenu) z transportu drogowego szacowano na około 2600 kg (GUS 2014). Emisja pyłu z silników z ZI jest wielokrotnie mniejsza od emisji pyłu z silników ZS. Rozpowszechnienie silników ZS początkowo w samochodach transportowych, a obecnie także w samochodach osobowych przyczyniło się do rozwoju konstrukcji tych silników i technologii spalania, a także spowodowało zastosowanie rozwiązań przyczyniających się do zmniejszenia emisji pyłu zarówno w aspekcie masy pyłu emitowanego jaki i liczby emitowanych cząstek. Pierwszym etapem tworzenia się cząstek pyłu jest powstawanie ośrodków kondensacji, a drugim koagulacja drobnych cząstek. Proces kondensacji, zapoczątkowany w cylindrze silnika i trwający w czasie rozcieńczania spalin, przebiega w sposób homogeniczny i heterogeniczny. W konsekwencji dwu etapów powstawania cząstek pyłu skład ziarnowy pyłu ma charakter bimodalny. Pył z silnika ZS można scharakteryzo-

wać jak następuje: występuje w nim bardzo liczna grupa małych cząstek, których łączna masa jest niewielka i mała liczba dużych cząstek, których łączna masa jest znaczna. Stwierdzono też obecność nielicznej frakcji ziaren o większej średnicy. Do zdefiniowania pyłu emitowanego z silników spalinowych należy posłużyć się oprócz PM_{10} i $PM_{2,5}$, znanymi jako podstawowe parametry czystości powietrza, również pojęciami pyłu ultradrobno (*Ultrafine particles*) o średnicy aerodynamicznej mniejszej od $0,1\ \mu m$ i nanocząstek o średnicy mniejszej od $0,05\ \mu m$.

Rozróżnia się następujące rodzaje pyłu emitowanego z silników ZS:

- pył kondensacyjny stanowią pod względem liczebności ponad 90%, czasem ponad 99% wszystkich cząstek, a pod względem masowym od 0,1 do 10% całkowitej masy PM. Najmniejsze cząstki mają średnicę aerodynamiczną około 1 nm, a najliczniejsza ich grupa to cząstki o średnicy od 10 do 20 nm. Cząstki składają się z niewielkiej ilości substancji stałej, przy dominującej zawartości skroplonych substancji lotnych;
- pył koagulacyjny składa się z ziaren o średnicy od 30 do 500 nm, z przewagą frakcji o uziarnieniu od 100 do 200 nm. W skład ziaren wchodzi: składniki popiołu zawierające tlenki metali i węgiel bezpostaciowy (C), oraz substancje skondensowane (cięższe węglowodory) i zaadsorbowane (związki siarki, głównie kwas siarkowy);
- pył grubszy składa się z nielicznych cząstek o średnicy przekraczającej 1000 nm, stanowiącej od 5 do 20% masy pyłu. Uważa się, że nie pochodzi z procesu spalania paliwa, a z cząstek ścieranych z silnika i systemu wydechowego.

W ujęciu masowym emisja pyłu z silników ZI, złożonego głównie z nanocząstek, stanowi 1% emisji pyłu z silników ZS. Przy niskiej prędkości ich liczba jest o dwa rzędy mniejsza w porównaniu z pyłem z silników ZS, jednak rośnie w miarę zwiększania prędkości jazdy samochodu. Emisja pyłu z silnika ZS nie zależy od prędkości pojazdu. Cząstki pyłu z silnika ZI składają się z popiołu oraz związków organicznych występujących w oleju silnikowym i innych lotnych związków organicznych (LZO). Konwertor katalityczny zmniejsza emisję pyłu. W nowszych silnikach ZI z wtryskiem paliwa (*PFI SI*) w zależności od obciążenia silnika stężenie pyłu, wyrażone w liczbie cząstek w $1\ cm^3$ wynosi od 10^4 do 10^7 , podczas gdy w starych silnikach przekracza 10^8 . W przypadku najnowszych silników ZI, z bezpośrednim wtryskiem paliwa (*GDI*) zauważa się podobieństwo emitowanego pyłu pod względem liczby cząstek i masy pyłu do pyłu z silników ZS. Tak więc ten rodzaj silników znajdują się pomiędzy silnikami ZI a silnikami ZS. Podobieństwo polega też na znacznym udziale węgla elementarnego (C) w pyłe z GDI.

W spalinach z silnika ZS cząstki o średnicy przekraczającej $1\ \mu m$ w zasadzie nie występują.

W trakcie pomiarów emisji pyłu spaliny rozcieńcza się powietrzem przy temperaturze nie niższej od 323 K. W efekcie cząstki pyłu składające się z popiołu i węgla elementarnego (C) zawierają także skroplone węglowodory, wodę

i kwas siarkowy. Warunkiem umożliwiającym dokonanie porównań wyników badań różnych silników w różnych laboratoriach jest opracowanie dokładnych i powtarzalnych metod pomiarowych. Należy podkreślić, że większą wagę przywiązuje się do oznaczanie liczby cząstek niż do oznaczanie masy emitowanych cząstek. Na dokładność i powtarzalność wyników istotny wpływ ma sposób poboru próbek spalin i ich rozcieńczanie.

Szczególnego znaczenia nabiera sposób poboru próbki spalin, stopień rozcieńczenia spalin, prędkość rozcieńczania i czas zatrzymania próbki. W czasie rozcieńczania w specjalnym kanale (*dilution tunnel*) zachodzą procesy inne niż w trakcie rozcieńczania spalin wprowadzanych w sposób naturalny do atmosfery. Przy wysokiej temperaturze panującej w kanale cząstki pyłu składają się z popiołu i węgla elementarnego. W atmosferze, przy niższej temperaturze, następuje kondensacja i adsorpcja, co powoduje wzrost cząstek. Powstają też nowe cząstki wskutek kondensacji składników gazowych. Skład pyłu wprowadzonego do atmosfery nie jest stały. Część nanocząstek znika wskutek odparowania składników i desorpcji. Ocenia się, że czas trwania nanocząstek z silnika ZS w miejskiej atmosferze wynosi od 20 do 30 min. Przybliżenie warunków poboru próbek spalin w laboratorium do warunków atmosferycznych jest bardzo trudne, biorąc pod uwagę, że stopień rozcieńczenia spalin w atmosferze wynosi od 500 do 1000. Przy 10-krotnym rozcieńczeniu spalin w kanale wyższy jest stopień nasycenia składników gazowych, krótszy czas rozcieńczania i dłuższy czas zatrzymania.

Nanocząstki stanowią dodatkowo problem ze względu na brak możliwości dokładnej analizy składu chemicznego. Wiadomo jedynie, że zawierają te same składniki co wszystkie cząstki pyłu w spalinach, a więc węgiel elementarny (C), popiół, węglowodory, kwas siarkowy i wodę. Przyczyną trudności jest brak metody dokładnej separacji nanocząstek z ogólnej masy pyłu. W efekcie o składzie nanocząstek można się dowiedzieć drogą pośrednią: że składają się głównie ze skroplonych węglowodorów i kwasu siarkowego, oraz w mniejszym stopniu, z węgla elementarnego i popiołu. Skład emitowanych nanocząstek zmienia się jeśli zastosowano filtr spalin lub specjalne dodatki do paliwa. Stosując w badaniach złożę węgla aktywnego podgrzanego do różnych temperatur w zakresie od 393 do 523 K i termodenuder ogrzany do temperatury 733 K stwierdzono, że nanocząstki penetrujące przez filtr są produktem kondensacji substancji lotnych i nie zawierają składników stałych. Potwierdzono też przypuszczenie, że źródłem nanocząstek zawierających popiół są dodatki ze składnikami metalicznymi do paliw.

Potrzeba badań nad emisją pyłu z silników spalinowych wynika z poznania składu ziarnowego i wiedzy o nanocząstkach zawartych w emitowanym pyłe. Stwierdzony krótki czas życia nanocząstek, złożonych głównie ze skondensowanych lotnych związków organicznych i kwasu siarkowego, powoduje ograniczenie ich zasięgu do otoczenia tras komunikacyjnych. Nie zmniejsza to wagi zagadnienia.

2.1.6. Próbkę gruntu i pyłu z powierzchni

Pył wprowadzany z różnych źródeł do powietrza rozprzestrzenia się wraz z przepływem mas powietrza, a także opada na ziemię pod wpływem siły grawitacji. Prędkość opadania ziaren pyłu zależy od ich wielkości i gęstości. Depozycja pyłu powoduje zanieczyszczenie gleby/gruntu pyłem i substancjami zawartymi w pyłe. Wielkość opadu pyłu jest jednym z wyznaczników jakości powietrza. W drugiej połowie XX wieku w śląskiej aglomeracji miejsko-przemysłowej opad pyłu sięgał 1000 Mg/km², obecnie nie przekracza 30 Mg/km². Skutkiem opadu pyłu pochodzącego ze źródeł antropogenicznych jest skażenie gleby metalami ciężkimi i trwałymi związkami organicznymi, a wśród nich WWA.

Badając właściwości i skład chemiczny wierzchniej warstwy gleby można ocenić wpływ zanieczyszczenia powietrza. Próbkę materiału z wierzchniej warstwy gleby lub nawierzchni pobierano w tych samych miejscach co próbki pyłu zawieszonego w powietrzu.

Opis próbek zamieszczono w punktach:

- Teren IPIŚ PAN (patrz 2.1.1.1.);
- Ruchliwe skrzyżowanie ulic (patrz 2.1.1.2.);
- Dzielnica mieszkaniowa (patrz 2.1.1.3.);
- Teren Koksowni Radlin (patrz 2.1.1.4.);
- Autostrada A4 (patrz 2.1.1.5.);
- Teren odniesienia (patrz 2.1.1.6.). Dziewięć punktów poboru próbek gleby ustalono na łące na wschód od stacji monitoringu, w bezpośrednim sąsiedztwie stacji.

2.2. Metodyka badań

2.2.1. Pobieranie próbek pyłu zawieszonego, popiołu lotnego z palenisk paliw stałych, pyłu ze spalin silników spalinowych ZI i ZS i próbek gruntu i pyłu z powierzchni

2.2.1.1. Pył zawieszony w powietrzu

Próbki powietrza zanieczyszczonego pyłem zawieszonym w punktach od 2.1.1.1 do 2.1.1.6 pobierano aspiratorem Staplex z filtrem mierniczym z mikrowłókna szklanego typu GF/A firmy Whatman 8×10^2 nr kat. 1820–866. Pobór trwał od 5 do 95 godzin. Strumień powietrza nie przekraczał 650 dm³/min a objętość pobranego powietrza sięgała 3500 m³. Masa pobranego pyłu była mierzona poprzez ważenie mikrowagą filtru przed i po pomiarze. Ekstrakt zatrzymanego pyłu poddawano analizie, oznaczając WWA, biomarkery i inne związki organiczne.

2.2.1.2. Popiół lotny emitowany z palenisk paliw stałych

Kotły energetyki zawodowej (patrz 2.1.2.1–2.1.2.4)

Oznaczanie stężenia i strumienia masy pyłu (popiołu lotnego) wraz z parametrami fizyko-chemicznymi spalin dokonywano zgodnie z PN-Z-04030-07:1994 oraz Rozporządzeniem Ministra Środowiska w sprawie wymagań w zakresie prowadzenia pomiarów wielkości emisji oraz pomiarów ilości pobieranej wody (Dz.U. 2008 Nr 206 poz. 1291). Pomiar oparty jest na zasadzie izokinetycznego poboru częściowego strumienia badanego gazu i wydzieleniu z niego cząstek stałych na filtrze. Popiół lotny zawarty w spalinach pobierano za urządzeniem odpylającym (multycyklon, elektrofiltr) pyłomierzem grawimetrycznym Emiotest z sondą aspiracyjną pyłu z wewnętrzną filtracją przy użyciu filtru bibułowego Whatman Grade QMA, D = 4,7 cm. Masę pobranego pyłu ustalano grawimetrycznie. Dodatkowo, w dwu obiektach, pobrano popiół lotny z multycyklonu i elektrofiltru, a w jednym z elektrofiltru, gdy pobór próbek za elektrofiltrem nie był możliwy z uwagi na brak układu do podgrzewania spalin zawierających dużo wilgoci. Pobrany materiał uśredniono i metodą kwatrowania otrzymano próbki do badań.

Kocioł CO małej mocy (patrz 2.1.2.5)

Pomiar prędkości spalin dokonywano poprzez określenie punktowych ciśnień dynamicznych w badanym przekroju pomiarowym, zgodnie z normą PN-Z-04030-07:1994. Na potrzeby wykonywanych badań rejestracja odbywała się przez cały czas prowadzenia pomiarów (27 godzin dla ekogroszku i 24 godziny dla peletów z drewna z drzew iglastych w 1 minutowych odstępach czasu).

Popiół lotny zawarty w spalinach pobierano pyłomierzem grawimetrycznym Emiotest z sondą aspiracyjną pyłu z wewnętrzną filtracją, przy użyciu woreczka filtracyjnego z włókniny P 84 (duże stężenie pyłu – ekogroszek) lub filtru bibułowego Whatman Grade QMA, D = 4,7 cm, (małe stężenie pyłu – pelety). Masa pobranego pyłu była oznaczana grawimetrycznie. Do dalszych analiz kierowano uśredniony popiół z woreczka filtracyjnego lub filtry bibułowe.

2.2.1.3. Pył emitowany z baterii koksowniczej

Próbki powietrza zanieczyszczonego pyłem zawieszonym w punktach od 2.1.1.1 do 2.1.1.6 pobierano aspiratorem Staplex z filtrem mierniczym z mikrowłókna szklanego typu GF/A firmy Whatman 8×10^2 nr kat. 4066. Pobór trwał od 5 do 24 godzin. Strumień powietrza nie przekraczał $650 \text{ dm}^3/\text{min}$ a objętość pobranego powietrza sięgała 2000 m^3 .



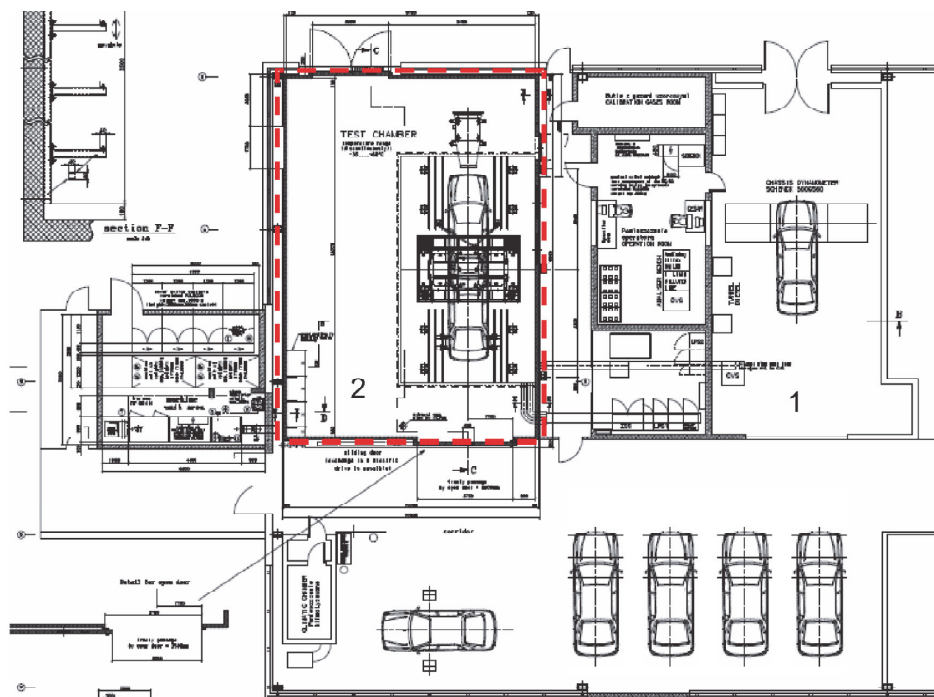
Rysunek 17. Miejsce ustawienia poborników na baterii koksowniczej

2.2.1.4. Pył emitowany z silników spalinowych ZI i ZS

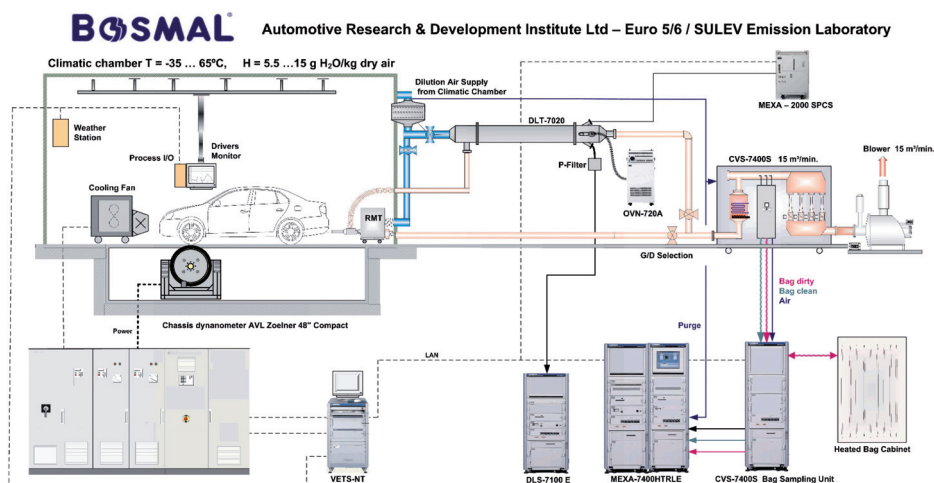
Pył zawarty w spalinach pobierano z układu wydechowego samochodów umieszczonych na hamowni podwoziowej lub silnikowej, za pomocą systemu do poboru i analizy spalin japońskiej firmy HORIBA. Spaliny rozcieńczano czystym powietrzem i kierowano na filtr w postaci krążka bibuły Whatman Grade QMA, średnicy 4,7 cm, Ca. No. 1851-047.

Pomiary emisji i pobór próbek pyłu ze spalin samochodowych (na podstawie (Bielaczyc i in. 2011))

Wobec konieczności obostrzania przepisów dotyczących dopuszczalnej emisji substancji zanieczyszczających powietrze i wpływających na klimat z silników spalinowych wprowadzane są normy emisji, obowiązujące w Unii Europejskiej (UE), USA i Japonii. Określają one nie tylko maksymalne poziomy emisji, ale także metodykę prowadzenia badań emisji w specjalnych laboratoriach. Dopuszczalne poziomy emisji substancji zanieczyszczających powietrze wprowadzone w normie Euro 5 obowiązującej w latach 2009–2011 były o 20–80% niższe w porównaniu z normą wcześniejszą – Euro 4. Z kolei norma Euro 6 dopuszcza do ruchu tylko takie samochody osobowe, których łączna emisja HC, CO, NO_x i PM nie przekroczy 1 g/km przebytej drogi. Nowe normy stanowią z jednej strony wyzwanie dla konstruktorów silników, z drugiej zaś dla aparatury pomiarowej i analitycznej, metod i procedur pomiarowych. W Instytucie Badań i Rozwoju Motoryzacji BOSMAL Sp. z o.o. w Białymostku-Białej znajdują się laboratoria do badania emisji.



Rysunek 18. Laboratorium emisji z pomieszczeniem do sezonowania pojazdów w BOSMAL (Bielaczyc i in. 2011)



Rysunek 19. Schemat nowego laboratorium z komorą klimatyczną, hamownią podwoziową, tunelem rozcieńczającym, workami na próbki spalin, analizatorami spalin i licznikiem cząstek stałych (Bielaczyc i in. 2011)

Laboratorium służy do wykonywania pomiarów emisji, zużycia paliwa i osiągow samochodów w szerokim zakresie testów jezdnych i warunków otoczenia, w tym przy różnych temperaturach, także ujemnych. Badane są samochody z silnikami z ZI lub ZS.

Wyposażenie to pozwala na wykonywanie następujących testów emisji:

- badania próbki spalin rozcieńczonych z wykorzystaniem układu CVS oraz badania spalin nie rozcieńczonych;
- analiza modalna spalin rozcieńczonych i nie rozcieńczonych;
- pomiary stosunku powietrza i paliwa oraz obliczanie współczynnika nadmiaru powietrza λ ;
- pomiary sprawności reaktora katalitycznego oraz określanie czasu light-off (czas osiągnięcia temperatury katalizatora zapewniającej przekroczenie 50% konwersji zanieczyszczeń w spalinach);
- pomiary emisji CO_2 i zużycia paliwa;
- pomiary nieprzeźroczystości spalin;
- masowe i liczbowe określanie emisji cząstek stałych.

Samochody przewidziane do badań są sezonowane w wydzielonym i klimatyzowanym pomieszczeniu, przy stałej temperaturze.

Komora klimatyczna o objętości 630 m^3 wchodzi w skład Laboratorium nr 2. Wyposażona jest w system kontroli oraz stabilizacji temperatury i wilgotności, podczas testów i badania osiągow samochodu. Wydajna wentylacja umożliwia całkowitą wymianę powietrza w komorze w ciągu 16 minut. W komorze funkcjonuje system poboru i rozcieńczania spalin wraz z analizatorami i systemem zarządzającym pomiarami samochodowego system do pomiaru emisji VETS (*VETS – Vehicle emissions testing system*).

W celu przeprowadzenia pomiarów emisji w cyklach jezdnych samochody są umieszczane na jednorolkowej hamowni podwoziowej (wykonanej przez firmę AVL Austria) (Rysunek 18 i 19), umożliwiającej pracę z pojazdami zarówno z przednim jak i tylnym napędem. Pracujący silnik badanego samochodu jest chłodzony strumieniem powietrza wytwarzanym przez wentylator umieszczony przed samochodem na hamowni. W ten sposób na hamowni podwoziowej symuluje się przepływ powietrza, odpowiednio do prędkości jazdy samochodu (od 0 do 125 km/h). Wyposażenie Laboratorium umożliwia pomiary emisji spalin oraz oznaczenie składu spalin zarówno jeśli idzie o składniki gazowe jak i pył. System HORIBA służy do poboru próbek spalin do dalszych analiz, pomiaru stężenia wybranych substancji i grup związków chemicznych, poboru pyłu ze spalin i oznaczenia masy pyłu zatrzymanego na filtrze albo pomiaru liczby cząstek stałych w spalinach. Strumień spalin jest rozcieńczany czystym powietrzem w systemie CVS (*CVS – Constant Volume Sampling*), prod. AVL (Rysunek 20). Z rozcieńczonego strumienia próbki spalin pobiera się do worków za pomocą pobornika CVS 7400 S. Próbkę są przechowywane w specjalnej szafie, przy temperaturze 306 K . Analizy spalin, stężenia tlenu i ditlenku węgla oraz metanu i tlenków azotu i sumy węglowodorów, wykonuje zespół analizatorów MEXA 7400 HRTLE.

Z tunelu rozcieńczającego pobierane są spaliny i kierowane na filtr bibułowy celem oznaczenia masy pyłu i ustalenia poziomu masowego stężenia cząstek stałych. Filtry w obejmach umieszczone są w gniazdach (Rysunek 22), a gniazda w głowicach (Rysunek 21). Metoda zapewnia dużą dokładność, nawet w przypadku zastosowania filtra cząstek stałych przy silnikach ZS, które powodują zmniejszenie emisji pyłu poniżej 1 mg/km. W związku z tendencją określania emisji cząstek stałych poprzez podanie liczby cząstek zamiast masy cząstek w jednostce objętości gazów zainstalowano, jako opcję, licznik cząstek MEXA 2000 SPCS. Pracą całego układu pomiarowego i analitycznego steruje system zarządzania VETS. System kalibruje analizatory, raportuje wyniki pracy i monitoruje warunki zewnętrzne.



Rysunek 20. Kanał rozcieńczający spaliny (Constant Volume Sapler prod. AVL)
z zespołem głowic do pobierania próbek pyłu



Rysunek 21. Głowica do pobierania próbek pyłu



Rysunek 22. Elementy gniazda filtra stosowanego w głowicy CVS (pierścień uszczelniający, podkład filtra właściwego i dno gniazda)

Pierwsze doświadczenia z poborem pyłu ze spalin samochodowych na hamowni podwoziowej przeprowadzono wykorzystując filtry papierowe – teflonowane, rutynowo stosowane w testach BOSMAL. Badania chromatograficzne ekstraktu otrzymanego po ekstrakcji filtrów z pyłem wykazały obecność znacznej liczby związków organicznych utrudniających interpretację chromatogramów. Między innymi zidentyfikowano serię ftalanów ($m/z = 149$) w grupie ftalanów wykryto: di-*n*-butyloftalan, izobutyloftalan, di-*n*-octyloftalan i diizooctyloftalan stanowiącą połowę masy próbki, wskazujące na obecność plastyfikatorów tworzyw sztucznych. Stwierdzono też znaczny udział 9-octadeceamidu, pochodzącego również z plastyfikatorów. Z plastyfikatorów pochodzą inne indywidua wykryte w badanych ekstraktach pyłu z silników samochodowych zebrane na filtrach stosowanych w badaniach BOSMAL. Są to benzenosulfoamid *n*-butylowy, ester dioktylowy kwasu heksadikarboksylowego i inne estry alifatyczne kwasów tłuszczowych.

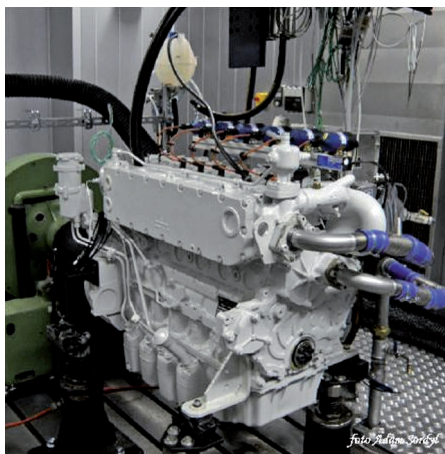
Niepożądane tło organiczne pochodzi z filtrów i z kontaktu filtrów z opakowaniami z polimerów zawierających między innymi plastyfikatory. Choć w pomiarach emisji pyłu z silników samochodowych nie ma to znaczenia, w pracach objętych niniejszym projektem tło organiczne stanowi przeszkodę. Spowodowało to konieczność zastąpienia dotychczas filtrów stosowanych filtrami kwarcowymi Whatman o następującej specyfikacji: Grade QMA, size 4.7 cm, Ca. No. 1851-047 i zastosowania procedury wykluczającej kontakt filtrów z zanieczyszczeniami organicznymi pochodzącymi z opakowań.

Kolejne próby ujawniły nieprzewidziane wcześniej przywieranie filtrów z włókna kwarcowego do metalowych elementów gniazda (Rysunek 22) mieszczącego filtr w czasie pobierania próbek pyłu ze strumienia spalin za pomocą urządzenia CVS przy hamowni podwoziowej do badań silników pojazdów samochodowych. Wyjmowanie filtra po pomiarze było utrudnione i prowadziło do uszkodzenia filtra.

Po przeprowadzeniu kilku prób zdecydowano, aby zastosować po obu stronach filtra pierścienie z tedlaru oddzielające filtr od powierzchni metalowych

oprawy. Sposób ten, jak wykazały dalsze próby, jest skuteczny i nie powodował zanieczyszczenia próbek.

Pomiary emisji zanieczyszczeń z silników stacjonarnych odbywa się w hamowni silnikowej (Rysunek 23), a pobór próbek pyłu za pomocą urządzenia Smart Sampler (Rysunek 24). Urządzenie to ma wbudowany tunel do rozcieńczania spalin, co umożliwia pobór próbek bezpośrednio z układu wylotowego silnika. Na Rysunku 25 przedstawiono fotografię głowicy filtra i gniazdo filtra.



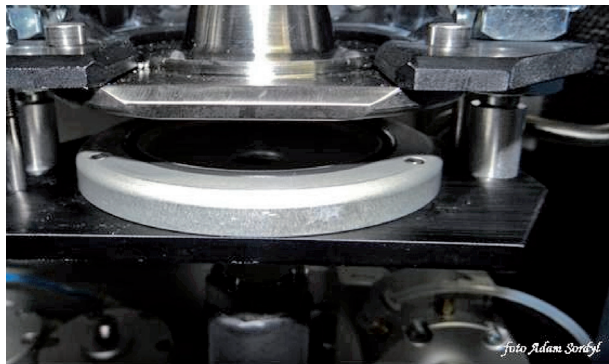
Rysunek 23. Hamownia silnikowa



Rysunek 24. Panel z głowicami do pobierania próbek pyłu (Smart Sampler)

Do badań wybrano silnik autobusowy o mocy 170 KW, o przebiegu około 700 tys. km. Według procedury BOSMAL do poboru pyłu stosuje się filtr

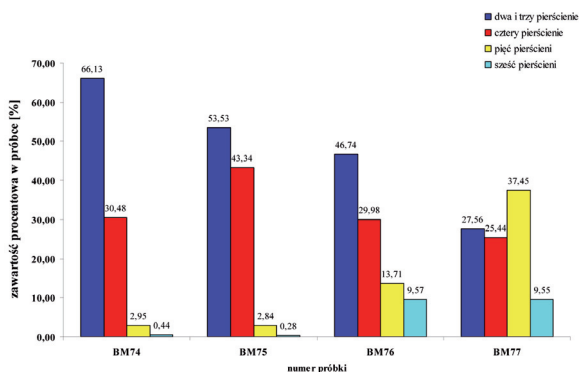
o średnicy 70 mm z włókniny szklanej, przy której wcześniej zauważono wysoki poziom tła związków organicznych. Ponieważ nie są dostępne filtry z włókniny kwarcowej o potrzebnej średnicy przeprowadzono udane próby nad zastosowaniem pierścienia zmniejszającego otwór w oprawie filtrów do średnicy 4,7 cm.



Rysunek 25. Głowica poboru próbek pyłu (Smart Sampler)

Zauważono, że pył zawarty w spalinach osadza się głównie na pierwszym z dwu szeregowo umieszczonych filtrach. Masa pyłu zatrzymanego na drugim filtrze (*back filter*) jest znikoma. Dlatego do badań wykorzystywano tylko filtr główny.

Przeprowadzono próby zmierzające do oceny możliwości zwiększenia masy pobranego pyłu na filtrze poprzez zwiększenie wielkości strumienia przepływających spalin i zbadania czy nie powoduje to zniekształceń wyników analizy WWA. W tym celu wyniki analiz poddano obróbce: podzielono WWA na grupy w zależności od liczby pierścieni w cząsteczce. Otrzymano w ten sposób masy grup 3-,4-,5- i 6-pierścieniowych WWA, a następnie obliczono udziały poszczególnych grup w sumarycznej masie oznaczonych WWA i przedstawiono na wykresie (Rysunek 26).



Rysunek 26. Udziały grup WWA ustalonych według liczby pierścieni w cząsteczce w ekstrakcie pyłu pobranego ze spalin ZI

Stwierdzono, że w próbkach (patrz tabela 5) BM76 i BM77, z poboru przy większym strumieniu spalin, znacznie wzrósł udział cięższych WWA w porównaniu z próbkami BM74 i BM75 pochodzącymi z poboru przy mniejszym strumieniu spalin z tego samego silnika, pracującego w tych samych warunkach. Wskazuje to na desorpcję wcześniej zatrzymanych lżejszych WWA związanych z pyłem spowodowaną przepływem spalin. Wynika z tego zalecenie, aby wszystkie próbki pobierać w standardowym czasie przewidzianym w procedurze badania emisji z silników w BOSMAL.

2.2.1.5. Grunt i pył z powierzchni

Próbki gruntu w ustalonych miejscach pobierano próbnikiem Humax. Pobrane próbki rdzeniowe mają średnicę 3 cm i długość 30 cm i zachowały naturalny profil swojej struktury. Przenoszono je do pojemników w kształcie probówek i przewożono do laboratorium.

Z otrzymanych rdzeni wydzielono warstwę wierzchnią o grubości 2,5 cm, ważono i poddawano badaniom. Ekstrakt próbek gruntu poddawano analizie, oznaczając WWA, biomarkery i inne związki organiczne. W przypadku Autostrady A4 i ruchliwego skrzyżowania ulic pobrano pył z powierzchni i poddano ekstrakcji, a ekstrakt badano jak wyżej.

2.2.2. Przygotowanie próbek analitycznych

Dostarczone próbki pyłu różnego pochodzenia (w przypadku gleby do analizy używano 10 g próbek) ekstrahowano dichlorometanem (CH_2Cl_2) w łaźni ultradźwiękowej przez 1,5 h. Uzyskany ekstrakt przesączało, przemywało i zagęszczano w atmosferze helu odparowując do sucha i ważono. Następnie ekstrakt rozpuszczano w rozpuszczalniku (dichlorometan) i dzielono na dwie równe części. Jedną, przekazywano do oznaczeń biomarkerów towarzyszących WWA, natomiast w drugiej, w zależności od rodzaju próbki, WWA oznaczano bezpośrednio, albo po uprzednim selektywnym oczyszczeniu próbki.

Surowy ekstrakt odparowany do sucha rozcieńczano propanolem-2 ($\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$) – klarowny roztwór, a potem wodą redestylowaną tak, aby uzyskać proporcję propanol-2:woda 15:85 (obj./obj.). Tak przygotowane próbki poddano ekstrakcji do fazy stałej (SPE) na kolumnkach wypełnionych fazą stacjonarną C-18 (Supelclear™ ENVI-18 Tubes, Supelco USA) w celu selektywnego oczyszczenia.

Kolumnki umieszczano w zestawie do ekstrakcji SPE (Baker spe 12-G) i kondycjonowano przemywając je metanolem, a następnie mieszaniną propanolu-2 z wodą redestylowaną w stosunku objętościowym 15:85. Zwracano uwagę, aby nie dopuścić do wysuszenia kondycjonowanych kolumnek.

Bezpośrednio przed ekstrakcją wprowadzono na kolumnienki po 5 cm³ mieszaniny propanolu-2 z wodą (15:85) przesączając ją bez użycia próżni. W dalszej kolejności naniesiono próbki i sączono pod próżnią. Po przesączeniu całej próbki przemywano ją mieszaniną propanolu-2 z wodą (15:85), a następnie suszono w warunkach podciśnienia.

Elucję frakcji WWA przeprowadzono dichlorometanem. Ekstrakt zawierający frakcję WWA zagęszczano w atmosferze helu do objętości 0,25 cm³. Tak przygotowaną próbkę poddano analizie chromatograficznej.

2.2.3. Metody analityczne

2.2.3.1. Analiza techniczna i chemiczna paliw i stałych odpadów po spalaniu

Analizy paliw, wykonane w Laboratorium Analiz Odpadów Stałych, Zakładu Monitoringu Środowiska Głównego Instytutu Górniczego w Katowicach, obejmowały: oznaczenie zawartości wilgoci przemijającej i analitycznej, obliczenie wilgoci całkowitej, oznaczenie zawartości popiołu i obliczenie strat prażenia żużla i popiołu paleniskowego, oznaczenie węgla całkowitego, siarki całkowitej oraz wodoru całkowitego i obliczenie zawartości wodoru niezwiązanego z wilgocią, oznaczenie chloru, obliczenie zawartości tlenu, oznaczenie ciepła spalania i obliczenie wartości opałowej. Analizy przeprowadzono metodami akredytowanym, według wewnętrznych procedur badawczych, a oznaczenie zawartości azotu według PN-G-04571.

Popiół paleniskowy i żużel zbierane były do stalowego pojemnika w czasie trwania serii pomiarowej. Pobierano uśrednioną próbkę w której oznaczano straty prażenia metodą akredytowaną, według wewnętrznych procedur badawczych.

2.2.3.2. Jakościowe i ilościowe oznaczanie WWA metodą chromatografii gazowej z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym

Do oznaczania WWA korzystano z chromatografu gazowego firmy Perkin Elmer Clarus 500 z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym (FID). Do chromatograficznego rozdzielania składników użyto kolumny kapilarnej o symbolu RTX-5 firmy Restek i wymiarach 30 m × 0,32 mm × 0,25 mm film. Gazem nośnym był hel o natężeniu przepływu 1,5 cm³/min.

Oznaczenia ilościowe wykonane zostały w oparciu o wyznaczone krzywe kalibracyjne, obejmujące 16 wzorcowych WWA (16 EPA Priority PAHs in Toluene – DE-PROM 16 – LGC Promochem GmbH). Liniową korelację wartości powierzchni piku od stężenia WWA sprawdzono dla zakresu stężeń

od 1 do 20 ng/ μ l. Współczynniki korelacji dla tego zakresu stężeń mieściły się w granicach 0,98–0,99.

Próbki wprowadzano do dozownika z podziałem strumienia próbki (*split/splitless*). Temperatura odparownika wynosiła 240°C, zaś detektora 280°C. Analizę prowadzono z zastosowaniem programowanego przyrostu temperatury pracy kolumny. Temperatura początkowa analizy, w czasie do 4 minut, wynosiła 60°C, następnie wzrastała z szybkością 10°C/min., aby osiągnąć 280°C. W tej temperaturze kolumna była wygrzewana przez 14 minut. Całkowity czas analizy wynosił 40 minut.

Detektor FID był zasilany wodorem (natężenie przepływu 45 cm³/min.) i powietrzem (natężenie przepływu 450 cm³/min.).

2.2.3.3. Jakościowe i ilościowe oznaczanie biomarkerów metodą chromatografii gazowej sprzężonej ze spektrometrią mas

Ze względu na niskie uzyski ekstraktu w większości próbek pyłów, oraz prawdopodobieństwo występowania istotnych analitycznie związków polarnych, ekstrakty nie zostały poddane separacji grupowej, lecz analizowano je w całości. Analizy wykonano na chromatografie gazowym firmy Agilent Technologies 5890 II wyposażonym w kolumnę kapilarną DB-35 o długości = 60 m, średnicy wewnętrznej 0,20 mm i grubości filmu fazy stacjonarnej 0,25 mm. Jako gaz nośny zastosowano hel. Program temperaturowy rozdziału chromatograficznego był następujący: 50°C (temperatura utrzymywana izotermicznie przez 2 min.), narost do 175°C z szybkością 10°C/min, do 225°C z szybkością 6°C/min, do 300°C z szybkością 4°C/min, końcową temperaturę 300°C utrzymywano przez 20 min. Całkowity czas pojedynczej analizy – 100 min. Chromatograf gazowy był bezpośrednio sprzężony z spektrometrem masowym HP 5971A pracującym w trybie EI (*EI – Electron Impact*), 70 eV. Wyniki, to znaczy widma masowe, całkowite chromatogramy jonowe (*TIC – Total Ion Chromatogram*) oraz chromatogramy jonowe (fragmentogramy), rejestrowano w trybie pełnego skanu i opracowywano komputerowo posługując się programem MS Data Analysis firmy Hewlett-Packard. Zakres przemiatania widma wynosił od 50 do 650 a.j.m. w trybie pełnego skanu. Jako bibliotekę widm używano Wiley/NBS Registry of Mass Spectral Data 2000, katalog widm związków organicznych spotykanych w próbkach geochemicznych opracowany przez Philpa (1985) oraz inne dane literaturowe. Uzyskane wyniki porównywano z danymi literaturowymi oraz typowymi profilami analizowanych grup związków, opublikowanymi w literaturze geochemicznej. Wszystkie obliczenia wskaźników geochemicznych prowadzone były na polach powierzchni pików integrowanych ręcznie.

2.3. Wyniki badań i ich opracowanie

2.3.1. Wyniki analizy technicznej i chemicznej paliw i stałych odpadów po spalaniu

Tabele 4 i 5 przedstawiają wyniki analiz chemicznych i technicznych spalanych paliw.

Tabela 4. Analiza chemiczna i techniczna węgla kamiennego (ekogroszku) i peletów z drewna drzew iglastych

| Oznaczenie | Wyniki | | | |
|------------|------------------|--------|------------------|--------|
| | stan dostarczony | | stan analityczny | |
| | ekogroszek | pelety | ekogroszek | pelety |
| [% wag.] | | | | |
| W_{ex}^r | 1,76 | 1,43 | – | – |
| W^a | – | – | 5,32 | 6,00 |
| W_t^r | 6,99 | 7,34 | – | – |
| A | 8,56 | 0,20 | 8,71 | 0,20 |
| C | 67,99 | 47,30 | 69,21 | 47,99 |
| H | 4,82 | 6,81 | 4,91 | 6,91 |
| N | 1,17 | 0,12 | 1,19 | 0,12 |
| S | 0,80 | – | 0,81 | <0,03 |
| Cl | 0,28 | – | 0,28 | <0,10 |
| O | 9,40 | 38,22 | 9,57 | 38,78 |
| [kJ/kg] | | | | |
| Q_s^a | – | – | 28 150 | 18 710 |
| Q_i | 26 430 | 16 770 | 26 950 | 17 050 |

Tabela 5. Analiza techniczna odpadów stałych po spalaniu węgla kamiennego (ekogroszku) i peletów z drewna drzew iglastych

| Oznaczenie | Wyniki [% wag.] | |
|--------------------|-----------------|--------|
| | ekogroszek | pelety |
| wilgoć analityczna | 0,27 | 2,78 |
| straty prażenia | 7,77 | 51,50 |

Uzysk ekstraktów próbek

Pobrane próbki były ekstrahowane dichlorometanem. Uzysk materii organicznej (Tabela 6) w zależności od rodzaju próbki wahał się w bardzo dużym przedziale od 0,004% w popiole lotnym z Elektrociepłowni „ELCHO” Chorzów (BM49) do 42,58% w pyłe ze spalin silnika TSI (BM74). Średni uzysk dla analizowanych próbek wynosił 7,5%. Najbogatsze w związki organiczne były pyły pobrane ze spalin samochodowych w Instytucie Badań i Rozwoju Motoryzacji BOSMAL Sp. z o.o. w Bielsku-Białej. Uzysk ekstraktu wynosił od 18,23 do 42,58%. Najuboższe ekstrakty pochodzą z próbek gruntu 0,01–0,25%, bogatsze w związki organiczne (zawartość od 0,004 do 9,103%) są popioły z kotłów w elektrowniach i elektrociepłowni (BM1-7; BM13-17; BM45-49; BM27; BM60; BM71). Największą zawartość związków organicznych (21,22%) stwierdzono w popiole lotnym ze spalania drewna iglastego w kotle CO małej mocy. Wyniki uzysków ekstrakcji przedstawiono w Tabeli 6.

2.3.2. Wyniki oznaczenia WWA i biomarkerów w badanych próbkach

2.3.2.1. Zawartości wybranych WWA w ekstraktach próbek

W badanych ekstraktach oznaczono 16 WWA: naftalen (Na), acenaftylen (Ace), acenaften (Acy), fluoren (F), fenantren (Fen), antracen (An), fluoranten (Flu), piren (Pir), benzo[*a*]antracen (BaA), chryzen (Ch), benzo[*b*]fluoranten (BbF), benzo[*k*]fluoranten (BkF), benzo[*a*]piren (BaP), indeno[1,2,3-*cd*]piren (IP), dibenzo[*ah*]antracen (DahA) i benzo[*ghi*]perylene (BghiP).

Zawartość w badanych ekstraktach poszczególnych WWA i ich sumy, wyrażoną w µg/g próbki pyłu zawieszonego, popiołu lotnego ze spalania paliw stałych lub pyłu ze spalin silników spalinowych oraz gleby lub pyłu z powierzchni przedstawia Tabela 7. Stężenie poszczególnych WWA i ich sumy w badanych ekstraktach pyłu zawieszonego, wyrażoną w ng/m³ powietrza przedstawia Tabela 8. Udziały poszczególnych WWA w sumie WWA w badanych próbkach, wyrażone w %, przedstawia Tabela 9. Równoważną toksyczność – RTBaP WWA występujących w próbkach przedstawia Tabela 12. Na podstawie uzyskanych wyników obliczono udziały poszczególnych WWA ze względu na liczbę pierścieni w cząsteczce (Tabela 10) oraz wyznaczono współczynniki diagnostyczne (Tabela 11) charakterystyczne dla WWA, na podstawie, których można z dużym prawdopodobieństwem określić pochodzenie próbek. Udziały grup WWA w ekstraktach z próbek przedstawiono graficznie na Rysunek 43–46.

Tabela 6. Kody próbek, charakterystyka próbek i uzyski ekstraktów organicznych z próbek

| Lp. | Data poboru | Kod próbki | Charakterystyka próbki | Uzysk ekstraktu [%] |
|-----|-------------|------------|--|---------------------|
| 1 | | KON7 | Węgiel kamienny z GZW | |
| 2 | 08.06.11 | BM1 | popiół lotny ze spalania węgla kamiennego, w kotle OR-32, za multicyklonem, EC. Szombierki | 2,707 |
| 3 | 08.06.11 | BM2 | | 0,561 |
| 4 | 08.06.11 | BM3 | | 0,776 |
| 5 | 08.06.11 | BM4 | | 0,372 |
| 6 | 08.06.11 | BM5 | | 0,579 |
| 7 | 08.06.11 | BM6 | popiół lotny ze spalania węgla kamiennego w kotle OR-32, z multicyklonu, EC. Szombierki | 0,096 |
| 8 | 08.06.11 | BM7 | popiół lotny ze spalania węgla kamiennego osadzony w kanale spalin za multicyklonem EC. Szombierki | 0,123 |
| 9 | 08.09.11 | BM13 | popiół lotny ze spalania węgla kamiennego w kotle WR-25, za multicyklonem, EC. Szombierki | 0,853 |
| 10 | 08.09.11 | BM14 | | 0,947 |
| 11 | 08.09.11 | BM15 | | 0,814 |
| 12 | 08.09.11 | BM16 | | 0,595 |
| 13 | 17.11.11 | BM17 | popiół lotny ze spalania węgla kamiennego w kotle OP 210M, za elektrofiltrem E. Skawina | 9,103 |
| 14 | | BM27 | próbka węgla kamiennego energetycznego spalanego w E. Jaworzno III | 0,193 |
| 15 | 27.01.12 | BM44 | popiół lotny ze współspalania węgla kamiennego i biomasy w kotle fluidalnym CBF, za elektrofiltrem EC. Chorzów „ELCHO” | 2,563 |
| 16 | 27.01.12 | BM45 | | 0,413 |
| 17 | 27.01.12 | BM46 | | 0,292 |
| 18 | 27.01.12 | BM47 | | 0,157 |
| 19 | 27.01.12 | BM48 | | 0,752 |
| 20 | 27.01.12 | BM49 | popiół lotny ze współspalania węgla kamiennego i biomasy w kotle fluidalnym CBF, z elektrofiltrem EC. Chorzów „ELCHO” | 0,004 |
| 21 | | BM60 | popiół lotny ze spalania węgla brunatnego w kotle BB 1150, z elektrofiltrem E. Bełchatów | 0,006 |
| 22 | 04.10.12 | BM71 | popiół lotny ze spalania węgla kamiennego (ekogroszek) w kotle CO małej mocy, pobierany do woreczków z włókniny P-84, uśredniony z testu dobowego IPIŚ PAN | 0,097 |

| Lp. | Data poboru | Kod próbki | Charakterystyka próbki | Uzysk ekstraktu [%] |
|-----|-------------|------------|---|---------------------|
| 23 | 18.10.12 | BM72 | popiół lotny ze spalania peletów z z drewna z drzew iglastych w kotle CO małej mocy, pobierany na filtry bibułowe, ekstrakt z 6 filtrów z testu dobowego IPIŚ PAN | 24,78 |
| 24 | | BM28 | Samochód kategorii M – samochód osobowy | |
| 25 | | BM29 | Samochód kategorii M – samochód osobowy BOSMAL | |
| 26 | | BM30 | Samochód kategorii N1 – samochód ciężarowy do 3,5 t BOSMAL | |
| 27 | | BM31 | Samochód kategorii N1 – samochód ciężarowy do 3,5 t BOSMAL | |
| 28 | | BM32 | silnik samochodowy 2,8 l BOSMAL | |
| 29 | | BM33 | silnik morski 2,0 l BOSMAL | |
| 30 | | BM50 | pył ze spalin z ZS + DPF, ON, UDC BOSMAL | |
| 31 | | BM51 | pył ze spalin z ZI, benzyna z etanolem, UDC BOSMAL | |
| 32 | | BM52 | pył ze spalin z ZI, benzyna z etanolem, EUDC BOSMAL | |
| 33 | | BM53 | pył ze spalin z ZS + DPF, ON, EUDC BOSMAL | |
| 34 | | BM54 | pył ze spalin z ZS, ON, UDC BOSMAL | |
| 35 | | BM55 | pył ze spalin z ZS, ON, EUDC BOSMAL | |
| 36 | | BM56 | pył ze spalin z ZS+DPF, ON, UDC BOSMAL | |
| 37 | | BM57 | pył ze spalin z ZS +DPF, ON, EUDC stałych, EUDC BOSMAL | |
| 38 | | BM58 | pył ze spalin z ZI, CNG, BOSMAL | |
| 39 | | BM59 | pył ze spalin z F1C, ON, Euro 4, pobór spalin za kolektorem, BOSMAL | |
| 40 | | BM66 | pył ze spalin z ZS, ON, UDC BOSMAL | |

Tabela 6. Kody próbek, charakterystyka próbek i uzyski ekstraktów organicznych z próbek – cd.

| Lp. | Data poboru | Kod próbki | Charakterystyka próbki | Uzysk ekstraktu [%] |
|-----|-------------|------------|---|---------------------|
| 41 | | BM67 | pył ze spalin z ZS, ON, EUDC BOSMAL | |
| 42 | 17.01.13 | BM73 | pył ze spalin z TSI, benzyna, faza I i II BOSMAL | |
| 43 | 24.01.13 | BM74 | pył ze spalin z TSI, benzyna 1/1, 2/1, 2/2 BOSMAL | 42,580 |
| 44 | 19–21.02.13 | BM75 | pył ze spalin z ZS, ON, UDC i EUDC BOSMAL | 27,539 |
| 45 | 20–21.03.13 | BM76 | pył ze spalin z ZS, ON, UDC i EUDC BOSMAL | 25,663 |
| 46 | 25.03.13 | BM77 | pył ze spalin z ZS, ON, UDC i EUDC zwiększony strumień spalin BOSMAL | 26,036 |
| 47 | 10–14.05.13 | BM78 | pył ze spalin z TSI, benzyna, faza I i II BOSMAL | 25,60976 |
| 48 | 05–11.07.13 | BM79 | pył ze spalin z ZS multijet, ON, faza I i II BOSMAL | 33,878 |
| 49 | 27–25.07.13 | BM80 | pył ze spalin z ZS., ON, 6-cylindrowy, rzędowy, o poj. 7685 cm ³ , moc 162 KW, test ESC 4-7 BOSMAL | 18,234 |
| 50 | 24–25.08.11 | BM8 | pył zawieszony, K. Radlin – strop baterii | 16,521 |
| 51 | 03.11.11 | BM18 | pył zawieszony, teren K. Radlin | 6,882 |
| 52 | 03.11.11 | BM19 | | 8,426 |
| 53 | 03.11.11 | BM20 | | 10,012 |
| 54 | 03.11.11 | BM21 | | 5,952 |
| 55 | 03.11.11 | BM22 | | 7,113 |
| 56 | 15–16.11.11 | BM34 | pył zawieszony, teren IPiŚ PAN, Zabrze | 12,944 |
| 57 | 15–16.11.11 | BM35 | | 14,822 |
| 58 | 15–16.11.11 | BM36 | | 14,434 |
| 59 | 15–16.11.11 | BM37 | | 20,314 |
| 60 | 23–24.11.11 | BM38 | pyły zawieszony, dzielnica mieszkaniowa, Zabrze | 15,916 |
| 61 | 23–24.11.11 | BM39 | | 9,261 |
| 62 | 23–24.11.11 | BM40 | | 10,269 |
| 63 | 23–24.11.11 | BM41 | | 20,735 |

| Lp. | Data poboru | Kod próbki | Charakterystyka próbki | Uzysk ekstraktu [%] |
|-----|-------------|------------|--|---------------------|
| 64 | 21–22.08.12 | BM63 | pył zawieszony, ruchliwe skrzyżowanie, Zabrze | 1,552 |
| 65 | 23.04.12 | BM64 | | 1,309 |
| 66 | 28–29.08.12 | BM65 | | 2,404 |
| 67 | 11–20.07.12 | BM61 | pył zawieszony Autostrada A4 k. Gliwicz | 3,918 |
| 68 | 03–07.12.12 | BM68 | pył zawieszony, teren odniesienia. Złoty Potok | 21,221 |
| 69 | 03.11.11 | BM23 | grunt naturalny, górna warstwa, z terenu K. Radlin | 0,153 |
| 70 | 03.11.11 | BM24 | grunt naturalny, dolna warstwa z terenu K. Radlin | 0,132 |
| 71 | 03.11.11 | BM25 | grunt zanieczyszczony węglem, górna warstwa, z terenu K. Radlin, g | 0,167 |
| 72 | 03.11.11 | BM26 | grunt zanieczyszczony węglem, dolna warstwa z terenu K. Radlin | 0,251 |
| 73 | 23.11.11 | BM42 | grunt, górna warstwa, z terenu dzielnicy mieszkaniowej, Zabrze | 0,039 |
| 74 | 23.11.11 | BM43 | grunt, dolna warstwa z terenu dzielnicy mieszkaniowej, Zabrze | 0,031 |
| 75 | 03.12.12 | BM69 | grunt, górna warstwa, z terenu odniesienia, górna warstwa Złoty Potok | 0,019 |
| 76 | 03.12.12 | BM70 | grunt, dolna warstwa z terenu odniesienia, Złoty Potok | 0,010 |
| 77 | 19.07.12 | BM62 | pył z powierzchni Autostrady A4 | 0,058 |

Objaśnienia skrótów:

ZS silnik z zapłonem samoczynnym

ZI silnik o zapłonie iskrowym

DPF filtr cząstek stałych do ZS

ON olej napędowy,

CNG sprężony gaz ziemny

TSI bezpośredni wtrysk benzyny

UCD miejski cykl jezdny

EUCD poza miejski cykl jezdny

* próbki wykorzystane tylko do badań jakościowych

Zawartość WWA i ich sumy w poszczególnych próbkach koreluje z ilością uzyskanego ekstraktu zawierającego związki organiczne. Najmniejszą zawar-

tość WWA odnotowano dla popiołów lotnych z różnych kotłów i pyłów pobranych ze spalin z silników spalinowych.

Poniżej podano zakresy stężeń WWA w pobranych próbkach z różnych obiektów.

Popioły lotne

OR-32 (EC. Szombierki)

- WWA od 9,5 do 429,04 mg/g
- BaP od 0,32 do 14,95 mg/g
- RTBaP od 5,95 do 51,48 mg/g

WR-25 (EC. Szombierki)

- WWA od 26,51 do 41,33 mg/g
- BaP od 2,65 do 5,08 mg/g
- RTBaP od 4,43 do 6,68 mg/g

CFB (EC. ELCHO)

- WWA od 0,73 do 362,31 mg/g
- BaP od 7,43 do 31,20 mg/g
- RTBaP od 0,11 do 380,30 mg/g

OP-210M (E. Skawina)

- WWA 21,36 mg/g
- BaP 2,41 mg/g
- RTBaP 2,68 mg/g

BB 1150 (E. Bełchatów)

- WWA 1,03 mg/g
- BaP 0,06 mg/g
- RTBaP 0,59 mg/g

Kocioł CO małej mocy

ekogroszek

- WWA 13,99 mg/g
- BaP 0,42 mg/g
- RTBaP 0,48 mg/g

pelety z drewna z drzew iglastych

- WWA 1907,6 mg/g
- BaP 244,11 mg/g
- RTBaP 178,94 mg/g

Pył zawieszony

Radlin – otoczenie koksowni

- WWA od 88,72 do 12919,39 ng/m³
- BaP od 3,40 do 1044,04 ng/m³
- RTBaP od 9,75 do 2461,34 ng/m³

Zabrze IPIŚ

- WWA od 46,83 do 213,92 ng/m³
- BaP od 5,80 do 19,98 ng/m³
- RTBaP od 6,60 do 33,78 ng/m³

Zabrze Osiedle

- WWA od 28,39 do 397,18 ng/m³
- BaP od 1,68 do 40,43 ng/m³
- RTBaP od 2,08 do 73,08 ng/m³

Zabrze ruchliwe skrzyżowanie

- WWA od 22,66 do 32,52 ng/m³
- BaP od 1,59 do 3,09 ng/m³
- RTBaP od 4,12 do 5,35 ng/m³

Autostrada A4 (pył z nawierzchni)

- WWA 177,21 ng/m³
- BaP 34,28 ng/m³
- RTBaP 35,80 ng/m³

Grunt

Radlin otoczenie K. Radlin

- WWA od 50,54 do 76,12 mg/kg
- BaP od 2,75 do 4,51 mg/kg
- RTBaP od 6,42 do 8,42 mg/kg

Zabrze osiedle

- WWA od 11,97 do 25,45 mg/kg
- BaP od 1,55 do 2,99 mg/kg
- RTBaP od 2,56 do 5,24 mg/kg

Złoty Potok

- WWA od 1,56 do 3,27 mg/kg
- BaP od 1,02 do 1,73 mg/kg
- RTBaP od 1,13 do 2,05 mg/kg

Pył z nawierzchni

Autostrada A4

- WWA 14,37 mg/kg
- BaP 0,81 mg/kg
- RTBaP 1,08 mg/kg

Tabela 7. Zawartość WWA [mg/g*]

| Lp. | Kod próbki | Na | Ace | Acy | F | Fen | An | Flu | Pir | BaA | Ch | BbF | BkF | BaP | IP | DBA | BghiP | Suma WWA |
|-----|------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|------|-------|-------|----------|
| | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | |
| 1 | BM1 | 5,33 | 4,48 | 2,25 | 4,41 | 1,53 | 11,59 | 68,75 | 200,98 | 39,60 | 18,26 | 39,94 | 2,85 | 14,95 | 2,73 | 5,47 | 5,92 | 429,04 |
| 2 | BM2 | – | 0,84 | 1,50 | 2,20 | 1,03 | 3,61 | 12,94 | 32,08 | 17,86 | 4,83 | 7,60 | 1,49 | 2,97 | – | 3,69 | – | 92,65 |
| 3 | BM3 | – | – | – | 2,38 | 2,56 | 3,44 | 8,68 | 9,97 | 20,07 | 4,61 | 3,93 | 5,77 | 2,78 | – | 7,39 | – | 71,58 |
| 4 | BM4 | – | – | 1,84 | 2,16 | 1,12 | 1,80 | 5,03 | 6,83 | 10,47 | 2,63 | 2,43 | 2,47 | 2,12 | – | 5,67 | – | 44,59 |
| 5 | BM5 | – | – | 1,41 | 2,14 | 0,99 | 1,46 | 3,44 | 15,23 | 11,22 | 2,27 | 2,26 | 1,77 | 2,01 | – | 7,79 | – | 52,00 |
| 6 | BM6 | – | – | – | 0,13 | 0,15 | 0,30 | 1,59 | 4,72 | 2,73 | 0,75 | 0,55 | 0,85 | 0,51 | – | 1,23 | – | 13,51 |
| 7 | BM7 | – | – | 0,08 | 0,07 | – | 0,54 | 1,55 | 0,19 | 2,44 | 1,09 | 0,63 | 1,56 | 0,32 | – | 1,03 | – | 9,50 |
| 8 | BM13 | – | – | – | – | 2,98 | 3,13 | 7,49 | – | 21,04 | 3,14 | – | – | 3,55 | – | – | – | 41,33 |
| 9 | BM14 | – | – | – | – | 1,99 | – | 5,61 | – | 17,53 | 2,09 | – | – | 2,65 | – | – | – | 29,86 |
| 10 | BM15 | – | – | – | – | 0,00 | – | 5,73 | – | 13,34 | 2,91 | – | – | 4,53 | – | – | – | 26,51 |
| 11 | BM16 | – | – | – | – | 1,96 | – | 6,58 | – | 15,61 | 3,94 | – | – | 5,08 | – | – | – | 33,16 |
| 12 | BM17 | – | – | – | – | 1,25 | – | 2,58 | 2,11 | – | 11,48 | – | 1,55 | 2,41 | – | – | – | 21,36 |
| 13 | BM27 | 0,49 | 4,79 | 5,18 | 5,88 | 8,45 | 1,87 | 2,33 | 1,70 | 1,06 | 2,73 | 1,13 | 0,51 | 0,78 | 0,17 | – | 0,46 | 37,53 |
| 14 | BM44 | 30,47 | – | – | 23,11 | 75,79 | 22,08 | – | – | 10,06 | – | – | 102,1 | 31,20 | – | 67,51 | – | 362,31 |
| 15 | BM45 | 7,85 | – | – | 5,13 | 25,00 | 6,53 | 9,34 | – | 3,26 | – | 33,60 | – | 7,43 | – | 19,81 | – | 117,95 |
| 16 | BM46 | 6,03 | – | – | 4,28 | 17,80 | 5,26 | 7,64 | – | 2,14 | – | 28,81 | – | 7,49 | – | 17,38 | – | 96,82 |
| 17 | BM47 | 6,79 | – | – | 4,63 | 22,91 | 6,45 | 7,26 | – | 3,04 | – | 36,35 | – | 9,76 | – | 20,38 | – | 117,57 |
| 18 | BM48 | 4,73 | – | – | 3,98 | 19,55 | 5,46 | 21,01 | – | 8,26 | – | 24,34 | – | 8,22 | – | 15,51 | – | 111,07 |
| 19 | BM49 | 0,021 | 0,020 | 0,011 | 0,092 | 0,396 | 0,017 | 0,152 | – | – | – | – | – | – | – | 0,021 | – | 0,731 |
| 20 | BM60 | 0,022 | 0,280 | 0,184 | 0,048 | 0,012 | 0,050 | 0,042 | 0,015 | 0,033 | 0,071 | 0,020 | 0,025 | 0,061 | – | 0,103 | 0,060 | 1,026 |

| | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|----|------|--------|-------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|-------|--------|-----------|
| 21 | BM71 | 0,244 | 0,607 | 0,271 | 0,357 | 3,111 | 0,113 | 3,290 | 4,374 | 0,381 | 0,818 | 0,000 | 0,000 | 0,423 | — | — | — | 13,99 |
| 22 | BM72 | 6,46 | 6,68 | 3,07 | 1,85 | 5,52 | 2,05 | 25,40 | 73,61 | 244,11 | 231,13 | 201,52 | 223,69 | 38,83 | 15,88 | 13,82 | 3,83 | 1097,60 |
| 23 | BM74 | 442,79 | 46,97 | 50,91 | 107,73 | 551,51 | 382,49 | 72,33 | 378,15 | 201,88 | 76,89 | 25,92 | 9,47 | 26,63 | 5,80 | 8,62 | 4,67 | 2392,74 |
| 24 | BM75 | 255,75 | 18,21 | 19,96 | 34,78 | 93,65 | 43,17 | 66,12 | 218,62 | 57,16 | 35,00 | 1,84 | 4,01 | 17,71 | 1,33 | 1,18 | 1,13 | 869,60 |
| 25 | BM76 | 43,95 | 6,52 | 18,18 | 39,98 | 16,07 | 12,78 | 30,70 | 3,92 | 33,46 | 20,11 | 5,61 | 6,18 | 28,53 | 28,15 | — | — | 294,14 |
| 26 | BM77 | — | 4,21 | 14,30 | 26,92 | 59,60 | 46,78 | 23,59 | 46,16 | 51,86 | 18,49 | 83,81 | 6,04 | 116,39 | 52,62 | — | — | 550,75 |
| 27 | BM78 | — | 23,98 | 112,70 | 53,47 | 55,29 | 21,23 | 223,69 | 24,20 | 30,92 | 75,48 | 444,70 | 135,74 | 784,17 | 562,68 | 63,68 | 17,96 | 2 629,91 |
| 28 | BM79 | — | 49,89 | 26,36 | 50,37 | 170,41 | 55,52 | 231,50 | 731,40 | 35,71 | 131,12 | 505,83 | 237,66 | 492,97 | 159,15 | 65,62 | 127,86 | 3 071,36 |
| 29 | BM80 | 0,17 | 0,12 | 0,19 | 0,33 | 1,53 | 0,14 | 0,99 | 0,76 | 4,16 | 0,24 | 2,06 | 2,74 | 6,74 | 0,07 | — | — | 20,25 |
| 30 | BM8 | 64,25 | 11,85 | 17,20 | 152,81 | 823,17 | 327,89 | 1913,6 | 1448,8 | 2173,9 | 2571,7 | 1844,1 | 1640,7 | 1284,9 | 849,65 | 97,07 | 678,41 | 15 900,11 |
| 31 | BM18 | — | 3,81 | 10,38 | 10,39 | 47,65 | 0,00 | 65,29 | 47,04 | 37,51 | 84,19 | 34,22 | 30,69 | 34,22 | 5,94 | 0,00 | 8,84 | 420,17 |
| 32 | BM19 | — | 9,74 | 12,04 | 13,34 | 65,54 | 18,94 | 78,19 | 57,22 | 37,04 | 96,18 | 44,49 | 30,68 | 41,77 | 4,60 | 18,98 | 13,87 | 542,62 |
| 33 | BM20 | — | 88,17 | 16,27 | 12,39 | 55,09 | — | 83,03 | 58,18 | 25,19 | 58,96 | — | — | 43,67 | 14,29 | 0,00 | 14,55 | 469,77 |
| 34 | BM21 | — | 7,22 | 7,78 | 7,85 | 41,76 | — | 55,83 | 42,95 | 22,95 | 74,47 | 24,33 | 20,15 | 12,40 | — | 11,44 | 6,42 | 335,56 |
| 35 | BM22 | — | 10,76 | 11,58 | 12,46 | 52,07 | — | 72,16 | 57,77 | 27,77 | 54,36 | 40,56 | 32,71 | 40,77 | 17,01 | — | 13,76 | 443,74 |
| 36 | BM34 | 32,14 | — | 9,81 | 15,62 | 31,22 | 12,83 | 148,40 | 96,55 | 107,17 | 208,05 | 73,82 | 77,99 | 75,60 | 17,91 | 17,23 | 22,61 | 946,94 |
| 37 | BM35 | 17,69 | 21,94 | 11,92 | 19,76 | 116,92 | 19,76 | 214,36 | 161,66 | 155,01 | 236,04 | 104,32 | 110,00 | 106,60 | 51,49 | — | 39,86 | 1387,35 |
| 38 | BM36 | 24,11 | — | 13,65 | 21,12 | 103,12 | 11,05 | 182,77 | 136,72 | 123,49 | 209,90 | 88,14 | 89,01 | 114,49 | 48,17 | 8,25 | 25,40 | 1199,39 |
| 39 | BM37 | 76,72 | — | 58,91 | 398,24 | 67,47 | — | 200,58 | 149,00 | 50,69 | 141,24 | 85,06 | 76,29 | 195,08 | 28,89 | — | 47,09 | 1575,26 |
| 40 | BM38 | 23,63 | 15,59 | 5,91 | 15,99 | 83,25 | 23,12 | 254,39 | 257,48 | 299,64 | 257,16 | 155,09 | 144,78 | 200,49 | 93,61 | 17,91 | 77,71 | 1925,74 |
| 41 | BM39 | 7,32 | — | — | 31,48 | 65,84 | — | 11,85 | 15,13 | 9,27 | 5,36 | 2,67 | — | 10,17 | 9,90 | — | 2,98 | 171,98 |
| 42 | BM40 | 16,21 | 10,45 | 0,00 | 7,83 | 50,93 | 14,83 | 149,48 | 138,51 | 171,70 | 152,92 | 91,31 | 88,04 | 118,93 | 50,28 | — | 41,52 | 1102,96 |

Tabela 7. Zawartość WWA [mg/g*] – cd.

| Lp. | Kod próbki | Na | Ace | Acy | F | Fen | An | Flu | Pir | BaA | Ch | BbF | BkF | BaP | IP | DBA | BghiP | Suma WWA |
|-----|------------|-------|-------|-------|-------|--------|-------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|-------|--------|----------|
| | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | |
| 43 | BM41 | 15,02 | 10,44 | 12,98 | 17,16 | 119,53 | 32,27 | 325,69 | 367,33 | 412,17 | 416,73 | 205,23 | 181,07 | 266,24 | 106,70 | 23,62 | 103,37 | 2615,55 |
| 44 | BM63 | 2,72 | 1,04 | 2,62 | 8,09 | 49,18 | 16,51 | 20,91 | 8,52 | 5,38 | 9,87 | 2,40 | 0,71 | 14,47 | 5,62 | 1,76 | 2,28 | 152,08 |
| 45 | BM64 | 1,93 | 2,28 | 2,32 | 4,46 | 31,03 | 15,18 | 13,37 | 6,90 | 2,13 | 2,41 | 4,42 | 3,45 | 9,77 | 3,70 | 1,89 | 0,57 | 105,79 |
| 46 | BM65 | 4,04 | 5,99 | 5,44 | 9,69 | 42,17 | 19,84 | 22,60 | 13,61 | 8,52 | 15,58 | 14,60 | 12,67 | 13,83 | 6,78 | 3,44 | 0,85 | 199,65 |
| 47 | BM61 | 5,54 | 2,87 | 4,77 | 15,04 | 50,99 | – | 19,39 | 4,06 | 2,48 | 24,62 | – | – | 34,28 | 8,72 | – | 4,45 | 177,21 |
| 48 | BM68 | 10,21 | 6,86 | 14,96 | 5,83 | 43,67 | 16,64 | 149,45 | 68,71 | 126,77 | 158,63 | 75,65 | 71,06 | 91,49 | 15,54 | 3,67 | 22,81 | 882,10 |
| 49 | BM23 | 0,35 | 2,09 | 3,18 | 3,84 | 12,29 | 6,86 | 10,77 | 8,32 | 5,73 | 6,63 | 4,37 | 4,21 | 4,62 | 3,07 | 0,86 | 2,50 | 79,68 |
| 50 | BM24 | – | 1,49 | 2,96 | 2,58 | 7,00 | 1,24 | 6,58 | 5,45 | 4,17 | 5,24 | 3,31 | 3,17 | 3,22 | 2,25 | 0,38 | 1,47 | 50,54 |
| 51 | BM25 | 0,43 | 1,77 | 4,77 | 4,68 | 9,42 | 1,12 | 5,78 | 4,36 | 4,06 | 5,20 | 2,93 | 2,54 | 2,75 | 1,76 | 0,49 | 1,41 | 53,45 |
| 52 | BM26 | 0,95 | 3,94 | 5,34 | 6,13 | 12,29 | 1,36 | 7,43 | 5,61 | 6,23 | 7,83 | 4,74 | 4,60 | 4,51 | 2,47 | 0,39 | 2,29 | 76,12 |
| 53 | BM42 | 0,07 | 0,06 | 0,26 | 0,27 | 2,52 | 0,42 | 4,70 | 3,53 | 2,04 | 2,44 | 1,88 | 1,68 | 2,99 | 1,20 | 0,30 | 1,08 | 25,45 |
| 54 | BM43 | 0,05 | 0,01 | 0,05 | 0,28 | 1,40 | 0,14 | 1,90 | 1,48 | 0,96 | 1,27 | 0,99 | 0,83 | 1,55 | 0,48 | 0,13 | 0,44 | 11,97 |
| 55 | BM69 | 0,004 | 0,009 | – | 0,023 | 0,019 | 0,012 | 0,269 | 0,154 | 0,071 | 0,053 | 0,408 | 0,434 | 1,727 | 0,028 | 0,045 | 0,011 | 3,27 |
| 56 | BM70 | – | 0,010 | 0,003 | 0,015 | 0,011 | 0,004 | 0,128 | 0,107 | 0,166 | 0,025 | 0,014 | 0,023 | 1,016 | 0,018 | 0,019 | 0,003 | 1,56 |
| 57 | BM62 | 0,72 | 0,89 | 0,68 | 1,75 | 3,17 | 0,00 | 1,92 | 0,93 | 0,51 | 1,06 | 1,05 | 0,28 | 0,81 | 0,61 | – | – | 14,37 |

* pyłu zawieszonego/popiołu lotnego/ pyłu emitowanego/ gruntu/ pyłu z powietrza

„–” brak związków lub stężenia zbyt niskie

Tabela 8. Stężenia wybranych WWA w powietrzu [ng/m^3], ustalone na podstawie danych o stężeniu pyłu zawieszonego i zawartości WWA w tym pyłe

| Lp. | Kod próbki | Na | Ace | Acy | F | Fen | An | Flu | Pir | BaA | Ch | BbF | BkF | BaP | IP | DBA | BghiP | Suma WWA |
|-----|------------|-------|-------|-------|--------|--------|--------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|--------|-------|--------|-----------|
| | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | |
| 1 | BM8 | 52,20 | 9,63 | 13,97 | 124,17 | 668,85 | 266,42 | 1554,85 | 1177,22 | 1766,36 | 2089,63 | 1498,46 | 1333,10 | 1044,04 | 690,37 | 78,88 | 551,23 | 12 919,39 |
| 2 | BM18 | – | 0,81 | 2,19 | 2,19 | 10,06 | – | 13,79 | 9,93 | 7,92 | 17,78 | 7,22 | 6,48 | 7,22 | 1,26 | – | 1,87 | 88,72 |
| 3 | BM19 | – | 2,73 | 3,37 | 3,73 | 18,35 | 5,30 | 21,89 | 16,02 | 10,37 | 26,93 | 12,46 | 8,59 | 11,69 | 1,29 | 5,31 | 3,88 | 151,92 |
| 4 | BM20 | – | 18,25 | 3,37 | 2,56 | 11,40 | – | 17,18 | 12,04 | 5,21 | 12,20 | – | – | 9,04 | 2,96 | – | 3,01 | 97,21 |
| 5 | BM21 | – | 1,98 | 2,13 | 2,15 | 11,46 | – | 15,32 | 11,78 | 6,30 | 20,43 | 6,68 | 5,53 | 3,40 | – | 3,14 | 1,76 | 92,06 |
| 6 | BM22 | – | 2,32 | 2,50 | 2,69 | 11,22 | – | 15,55 | 12,45 | 5,98 | 11,71 | 8,74 | 7,05 | 8,79 | 3,67 | – | 2,97 | 95,63 |
| 7 | BM34 | 5,48 | | 1,67 | 2,66 | 5,32 | 2,19 | 25,29 | 16,46 | 18,26 | 35,46 | 12,58 | 13,29 | 12,89 | 3,05 | 2,94 | 3,85 | 161,39 |
| 8 | BM35 | 2,73 | 3,38 | 1,84 | 3,05 | 18,03 | 3,05 | 33,05 | 24,93 | 23,90 | 36,40 | 16,08 | 16,96 | 16,44 | 7,94 | – | 6,15 | 213,92 |
| 9 | BM36 | 4,21 | – | 2,38 | 3,69 | 18,00 | 1,93 | 31,90 | 23,86 | 21,56 | 36,64 | 15,39 | 15,54 | 19,98 | 8,41 | 1,44 | 4,43 | 209,35 |
| 10 | BM37 | 2,28 | – | 1,75 | 11,84 | 2,01 | – | 5,96 | 4,43 | 1,51 | 4,20 | 2,53 | 2,27 | 5,80 | 0,86 | – | 1,40 | 46,83 |
| 11 | BM38 | 3,55 | 2,34 | 0,89 | 2,40 | 12,51 | 3,48 | 38,23 | 38,70 | 45,04 | 38,65 | 23,31 | 21,76 | 30,13 | 14,07 | 2,69 | 11,68 | 289,44 |
| 12 | BM39 | 1,21 | – | – | 5,20 | 10,87 | – | 1,96 | 2,50 | 1,53 | 0,89 | 0,44 | – | 1,68 | 1,63 | – | 0,49 | 28,39 |
| 13 | BM40 | 2,22 | 1,43 | – | 1,07 | 6,97 | 2,03 | 20,45 | 18,95 | 23,49 | 20,92 | 12,49 | 12,04 | 16,27 | 6,88 | – | 5,68 | 150,87 |
| 14 | BM41 | 2,28 | 1,59 | 1,97 | 2,61 | 18,15 | 4,90 | 49,46 | 55,78 | 62,59 | 63,28 | 31,17 | 27,50 | 40,43 | 16,20 | 3,59 | 15,70 | 397,18 |
| 15 | BM63 | 0,58 | 0,22 | 0,56 | 1,73 | 10,52 | 3,53 | 4,47 | 1,82 | 1,15 | 2,11 | 0,51 | 0,15 | 3,09 | 1,20 | 0,38 | 0,49 | 32,52 |
| 16 | BM64 | 0,41 | 0,49 | 0,50 | 0,96 | 6,65 | 3,25 | 2,86 | 1,48 | 0,46 | 0,52 | 0,95 | 0,74 | 2,09 | 0,79 | 0,40 | 0,12 | 22,66 |
| 17 | BM65 | 0,47 | 0,69 | 0,63 | 1,12 | 4,86 | 2,29 | 2,61 | 1,57 | 0,98 | 1,80 | 1,68 | 1,46 | 1,60 | 0,78 | 0,40 | 0,10 | 23,02 |
| 18 | BM61 | 0,21 | 0,11 | 0,18 | 0,57 | 1,92 | – | 0,73 | 0,15 | 0,09 | 0,93 | – | – | 1,29 | 0,33 | – | 0,17 | 6,69 |
| 19 | BM68 | 0,48 | 0,32 | 0,70 | 0,27 | 2,05 | 0,78 | 7,03 | 3,23 | 5,96 | 7,46 | 3,56 | 3,34 | 4,30 | 0,73 | 0,17 | 1,07 | 41,46 |

„–” brak związków lub stężenia zbyt niskie

Tabela 9. Udział procentowy poszczególnych WWA [%] w ekstraktach badanych próbek

| Lp. | Kod próbki | Na | Ace | Acy | F | Fen | An | Flu | Pir | BaA | Ch | BbF | BkF | BaP | IP | DBA | BghiP |
|-----|------------|------|-------|-------|-------|-------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|-------|-------|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 |
| 1 | BM1 | 1,24 | 1,04 | 0,52 | 1,03 | 0,36 | 2,7 | 16,02 | 46,84 | 9,23 | 4,26 | 9,31 | 0,66 | 3,48 | 0,64 | 1,27 | 1,38 |
| 2 | BM2 | – | 0,91 | 1,62 | 2,37 | 1,11 | 3,9 | 13,97 | 34,62 | 19,28 | 5,21 | 8,2 | 1,61 | 3,21 | – | 3,98 | – |
| 3 | BM3 | – | – | – | 3,32 | 3,58 | 4,81 | 12,13 | 13,93 | 28,04 | 6,44 | 5,49 | 8,06 | 3,88 | – | 10,32 | – |
| 4 | BM4 | – | – | 4,13 | 4,84 | 2,51 | 4,04 | 11,28 | 15,32 | 23,48 | 5,9 | 5,45 | 5,54 | 4,75 | – | 12,72 | – |
| 5 | BM5 | – | – | 2,71 | 4,12 | 1,9 | 2,81 | 6,62 | 29,29 | 21,58 | 4,37 | 4,35 | 3,4 | 3,87 | – | 14,98 | – |
| 6 | BM6 | – | – | – | 0,96 | 1,11 | 2,22 | 11,77 | 34,94 | 20,21 | 5,55 | 4,07 | 6,29 | 3,77 | – | 9,1 | – |
| 7 | BM7 | – | – | – | 0,74 | – | 5,68 | 16,32 | 2 | 25,68 | 11,47 | 6,63 | 16,42 | 3,37 | – | 10,84 | – |
| 8 | BM13 | – | – | – | – | 7,21 | 7,57 | 18,12 | – | 50,91 | 7,6 | – | – | 8,59 | – | – | – |
| 9 | BM14 | – | – | – | – | 6,66 | – | 18,79 | – | 58,71 | 7 | – | – | 8,87 | – | – | – |
| 10 | BM15 | – | – | – | – | – | – | 21,61 | – | 50,32 | 10,98 | – | – | 17,09 | – | – | – |
| 11 | BM16 | – | – | – | – | 5,91 | – | 19,84 | – | 47,07 | 11,88 | – | – | 15,32 | – | – | – |
| 12 | BM17 | – | – | – | – | 5,85 | – | 12,08 | 9,88 | 0 | 53,75 | – | 7,26 | 11,28 | – | – | – |
| 13 | BM27 | 1,31 | 12,76 | 13,8 | 15,67 | 22,52 | 4,98 | 6,21 | 4,53 | 2,82 | 7,27 | 3,01 | 1,36 | 2,08 | 0,45 | – | 1,23 |
| 14 | BM44 | 8,41 | – | – | 6,38 | 20,92 | 6,09 | – | – | 2,78 | – | – | 28,18 | 8,61 | – | 18,63 | – |
| 15 | BM45 | 6,66 | – | – | 4,35 | 21,2 | 5,54 | 7,92 | – | 2,76 | – | 28,49 | – | 6,3 | – | 16,8 | – |
| 16 | BM46 | 6,23 | – | – | 4,42 | 18,38 | 5,43 | 7,89 | – | 2,21 | – | 29,76 | – | 7,74 | – | 17,95 | – |
| 17 | BM47 | 5,78 | – | – | 3,94 | 19,49 | 5,49 | 6,18 | – | 2,59 | – | 30,92 | – | 8,3 | – | 17,33 | – |
| 18 | BM48 | 4,26 | – | – | 3,58 | 17,6 | 4,92 | 18,92 | – | 7,44 | – | 21,91 | – | 7,4 | – | 13,96 | – |
| 19 | BM49 | 2,87 | 2,74 | 1,5 | 12,59 | 54,17 | 2,33 | 20,79 | – | – | – | – | – | – | – | 2,87 | – |
| 20 | BM60 | 2,14 | 27,29 | 17,93 | 4,68 | 1,17 | 4,87 | 4,09 | 1,46 | 3,22 | 6,92 | 1,95 | 2,44 | 5,95 | – | 10,04 | 5,85 |

| | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|----|------|-------|-------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|------|------|
| 21 | BM71 | 1,74 | 4,34 | 1,94 | 2,55 | 22,24 | 0,81 | 23,52 | 31,27 | 2,72 | 5,85 | – | – | 3,02 | – | – | – |
| 22 | BM72 | 0,59 | 0,61 | 0,28 | 0,17 | 0,5 | 0,19 | 2,31 | 6,71 | 22,24 | 21,06 | 18,36 | 20,38 | 3,54 | 1,45 | 1,26 | 0,35 |
| 23 | BM28 | – | – | – | 5,5 | 3,7 | – | 12,08 | 5,8 | – | 33,52 | – | – | 39,4 | – | – | – |
| 24 | BM29 | – | 4,86 | 4,73 | 1,66 | 75,31 | – | 3,06 | 6,18 | – | 4,21 | – | – | – | – | – | – |
| 25 | BM30 | – | – | – | 6,54 | 5,45 | – | 17,89 | 7,72 | – | 56,17 | – | – | 6,23 | – | – | – |
| 26 | BM31 | – | – | – | 19,46 | 59,31 | 2,07 | 5,17 | 4,93 | – | 7,03 | – | – | 2,03 | – | – | – |
| 27 | BM32 | – | – | – | 24,14 | 59,13 | – | 8,39 | 4,08 | – | 2,3 | – | – | 1,97 | – | – | – |
| 28 | BM33 | – | – | – | 4,44 | 93,7 | – | 0,5 | 0,29 | – | 0,75 | – | – | 0,31 | – | – | – |
| 29 | BM50 | 0,69 | 0,99 | 0,46 | 0,11 | 0,68 | 0,54 | 0,15 | 84,1 | 7,96 | 3,26 | 0,43 | 0,1 | 0,54 | – | – | – |
| 30 | BM51 | 0,99 | 1,34 | 0,28 | 0,23 | 1,6 | 0,39 | 2,2 | 68,79 | 12,99 | 9,29 | – | – | 1,9 | – | – | – |
| 31 | BM52 | 2,07 | 2,81 | 0,59 | 0,56 | 0,84 | – | 1,68 | 48,35 | 15,57 | 25,76 | – | – | 1,77 | – | – | – |
| 32 | BM53 | 2,14 | 1,64 | 0,4 | 0,48 | 0,73 | – | 2,15 | 61,15 | 8,89 | 18,5 | – | – | 2,02 | 1,05 | 0,85 | – |
| 33 | BM54 | 3,06 | – | 0 | 0,79 | 9,87 | 1,72 | 3,3 | 65,53 | 3,65 | 1,21 | 3,05 | 2,91 | 3,02 | 1,89 | – | – |
| 34 | BM55 | 2,48 | – | 0,74 | 5,6 | 23,45 | 9,42 | 3,8 | 36,71 | 2,16 | 1,4 | 5,52 | 3,81 | 2,69 | 2,2 | – | – |
| 35 | BM56 | 5,18 | – | – | – | 2,61 | – | 8,08 | 55,27 | 5,65 | 2,72 | 14,29 | – | 6,2 | – | – | – |
| 36 | BM57 | 13,36 | 5,5 | 5,09 | – | – | 9,91 | – | 8,21 | – | – | 48,16 | – | 9,77 | – | – | – |
| 37 | BM58 | 2,66 | – | 0,74 | – | 1,02 | 3,16 | 1,09 | 21,27 | 3,3 | 5,71 | 52,3 | 5,72 | 3,02 | – | – | – |
| 38 | BM59 | 4,86 | 5,72 | – | 8,51 | – | 27,44 | 10,87 | 28,18 | 6,94 | 1,82 | – | – | 2,29 | 3,35 | – | – |
| 39 | BM66 | 24,79 | – | 5,9 | 6,15 | – | – | 18,04 | 9,06 | – | 18,65 | – | – | 17,41 | – | – | – |
| 40 | BM67 | 15,86 | 30,38 | 4,03 | 5,48 | 4,3 | 8,83 | 11,32 | 8,47 | – | 7,57 | – | – | 3,76 | – | – | – |
| 41 | BM73 | 7,32 | 1,76 | 3,02 | 3,46 | 2,5 | 3,9 | 18,29 | 45,86 | 2,68 | 8,19 | – | – | 2,08 | – | 0,95 | – |
| 42 | BM74 | 18,51 | 1,96 | 2,13 | 4,5 | 23,05 | 15,99 | 3,02 | 15,8 | 8,44 | 3,21 | 1,08 | 0,4 | 1,11 | 0,24 | 0,36 | 0,2 |
| 43 | BM75 | 29,41 | 2,09 | 2,3 | 4 | 10,77 | 4,96 | 7,6 | 25,14 | 6,57 | 4,02 | 0,21 | 0,46 | 2,04 | 0,15 | 0,14 | 0,13 |

Tabela 9. Udział procentowy poszczególnych WWA [%] w ekstraktach badanych próbek – cd.

| Lp. | Kod próbki | Na | Ace | Acy | F | Fen | An | Flu | Pir | BaA | Ch | BbF | BkF | BaP | IP | DBA | BghiP |
|-----|------------|-------|-------|------|-------|-------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|------|-------|
| | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 |
| 44 | BM76 | 14,94 | 2,22 | 6,18 | 13,59 | 5,46 | 4,34 | 10,44 | 1,33 | 11,38 | 6,84 | 1,91 | 2,1 | 9,7 | 9,57 | – | – |
| 45 | BM77 | – | 0,76 | 2,6 | 4,89 | 10,82 | 8,49 | 4,28 | 8,38 | 9,42 | 3,36 | 15,22 | 1,1 | 21,13 | 9,55 | – | – |
| 46 | BM78 | – | 0,91 | 4,29 | 2,03 | 2,1 | 0,81 | 8,51 | 0,92 | 1,18 | 2,87 | 16,91 | 5,16 | 29,82 | 21,4 | 2,42 | 0,68 |
| 47 | BM79 | – | 1,62 | 0,86 | 1,64 | 5,55 | 1,81 | 7,54 | 23,81 | 1,16 | 4,27 | 16,47 | 7,74 | 16,05 | 5,18 | 2,14 | 4,16 |
| 48 | BM80 | 0,86 | 0,59 | 0,96 | 1,64 | 7,54 | 0,68 | 4,91 | 3,77 | 20,55 | 1,19 | 10,16 | 13,54 | 33,29 | 0,34 | – | 0 |
| 49 | BM8 | 0,4 | 0,07 | 0,11 | 0,96 | 5,18 | 2,06 | 12,04 | 9,11 | 13,67 | 16,17 | 11,6 | 10,32 | 8,08 | 5,34 | 0,61 | 4,27 |
| 50 | BM18 | – | 0,91 | 2,47 | 2,47 | 11,34 | – | 15,54 | 11,2 | 8,93 | 20,04 | 8,14 | 7,3 | 8,14 | 1,41 | – | 2,1 |
| 51 | BM19 | – | 1,79 | 2,22 | 2,46 | 12,08 | 3,49 | 14,41 | 10,55 | 6,83 | 17,73 | 8,2 | 5,65 | 7,7 | 0,85 | 3,5 | 2,56 |
| 52 | BM20 | – | 18,77 | 3,46 | 2,64 | 11,73 | – | 17,67 | 12,38 | 5,36 | 12,55 | – | – | 9,3 | 3,04 | – | 3,1 |
| 53 | BM21 | – | 2,15 | 2,32 | 2,34 | 12,44 | – | 16,64 | 12,8 | 6,84 | 22,19 | 7,25 | 6 | 3,7 | – | 3,41 | 1,91 |
| 54 | BM22 | – | 2,42 | 2,61 | 2,81 | 11,73 | – | 16,26 | 13,02 | 6,26 | 12,25 | 9,14 | 7,37 | 9,19 | 3,83 | – | 3,1 |
| 55 | BM34 | 3,39 | | 1,04 | 1,65 | 3,3 | 1,35 | 15,67 | 10,2 | 11,32 | 21,97 | 7,8 | 8,24 | 7,98 | 1,89 | 1,82 | 2,39 |
| 56 | BM35 | 1,28 | 1,58 | 0,86 | 1,42 | 8,43 | 1,42 | 15,45 | 11,65 | 11,17 | 17,01 | 7,52 | 7,93 | 7,68 | 3,71 | – | 2,87 |
| 57 | BM36 | 2,01 | – | 1,14 | 1,76 | 8,6 | 0,92 | 15,24 | 11,4 | 10,3 | 17,5 | 7,35 | 7,42 | 9,55 | 4,02 | 0,69 | 2,12 |
| 58 | BM37 | 4,87 | – | 3,74 | 25,28 | 4,28 | 0 | 12,73 | 9,46 | 3,22 | 8,97 | 5,4 | 4,84 | 12,38 | 1,83 | – | 2,99 |
| 59 | BM38 | 1,23 | 0,81 | 0,31 | 0,83 | 4,32 | 1,2 | 13,21 | 13,37 | 15,56 | 13,35 | 8,05 | 7,52 | 10,41 | 4,86 | 0,93 | 4,04 |
| 60 | BM39 | 4,26 | – | – | 18,3 | 38,28 | – | 6,89 | 8,8 | 5,39 | 3,12 | 1,55 | – | 5,91 | 5,76 | – | 1,73 |
| 61 | BM40 | 1,47 | 0,95 | – | 0,71 | 4,62 | 1,34 | 13,55 | 12,56 | 15,57 | 13,86 | 8,28 | 7,98 | 10,78 | 4,56 | – | 3,76 |
| 62 | BM41 | 0,57 | 0,4 | 0,5 | 0,66 | 4,57 | 1,23 | 12,45 | 14,04 | 15,76 | 15,93 | 7,85 | 6,92 | 10,18 | 4,08 | 0,9 | 3,95 |

| | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|----|------|------|------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|------|------|
| 63 | BM63 | 1,79 | 0,68 | 1,72 | 5,32 | 32,34 | 10,86 | 13,75 | 5,6 | 3,54 | 6,49 | 1,58 | 0,47 | 9,51 | 3,7 | 1,16 | 1,5 |
| 64 | BM64 | 1,82 | 2,16 | 2,19 | 4,22 | 29,33 | 14,35 | 12,64 | 6,52 | 2,01 | 2,28 | 4,18 | 3,26 | 9,24 | 3,5 | 1,79 | 0,54 |
| 65 | BM65 | 2,02 | 3 | 2,72 | 4,85 | 21,12 | 9,94 | 11,32 | 6,82 | 4,27 | 7,8 | 7,31 | 6,35 | 6,93 | 3,4 | 1,72 | 0,43 |
| 66 | BM61 | 3,13 | 1,62 | 2,69 | 8,49 | 28,77 | – | 10,94 | 2,29 | 1,4 | 13,89 | – | – | 19,34 | 4,92 | – | 2,51 |
| 67 | BM68 | 1,16 | 0,78 | 1,7 | 0,66 | 4,95 | 1,89 | 16,94 | 7,79 | 14,37 | 17,98 | 8,58 | 8,06 | 10,37 | 1,76 | 0,42 | 2,59 |
| 68 | BM23 | 0,44 | 2,62 | 3,99 | 4,82 | 15,42 | 8,61 | 13,52 | 10,44 | 7,19 | 8,32 | 5,48 | 5,28 | 5,8 | 3,85 | 1,08 | 3,14 |
| 69 | BM24 | – | 2,95 | 5,86 | 5,1 | 13,85 | 2,45 | 13,02 | 10,78 | 8,25 | 10,37 | 6,55 | 6,27 | 6,37 | 4,45 | 0,75 | 2,91 |
| 70 | BM25 | 0,8 | 3,31 | 8,92 | 8,76 | 17,62 | 2,1 | 10,81 | 8,16 | 7,6 | 9,73 | 5,48 | 4,75 | 5,14 | 3,29 | 0,92 | 2,64 |
| 71 | BM26 | 1,25 | 5,18 | 7,02 | 8,05 | 16,15 | 1,79 | 9,76 | 7,37 | 8,18 | 10,29 | 6,23 | 6,04 | 5,92 | 3,24 | 0,51 | 3,01 |
| 72 | BM42 | 0,28 | 0,24 | 1,02 | 1,06 | 9,9 | 1,65 | 18,47 | 13,87 | 8,02 | 9,59 | 7,39 | 6,6 | 11,75 | 4,72 | 1,18 | 4,24 |
| 73 | BM43 | 0,42 | 0,08 | 0,42 | 2,34 | 11,7 | 1,17 | 15,87 | 12,36 | 8,02 | 10,61 | 8,27 | 6,93 | 12,95 | 4,01 | 1,09 | 3,68 |
| 74 | BM69 | 0,12 | 0,28 | – | 0,7 | 0,58 | 0,37 | 8,23 | 4,71 | 2,17 | 1,62 | 12,48 | 13,27 | 52,81 | 0,86 | 1,38 | 0,34 |
| 75 | BM70 | – | 0,64 | 0,19 | 0,96 | 0,71 | 0,26 | 8,21 | 6,86 | 10,64 | 1,6 | 0,9 | 1,47 | 65,13 | 1,15 | 1,22 | 0,19 |
| 76 | BM62 | 5,01 | 6,19 | 4,73 | 12,18 | 22,06 | – | 13,36 | 6,47 | 3,55 | 7,38 | 7,31 | 1,95 | 5,64 | 4,24 | – | – |

„–” brak związków lub stężenia zbyt niskie

W tabeli 10 podano procentowe udziały grup WWA w badanych próbkach. WWA podzielono na trzy grupy według liczby pierścieni benzenowych w cząsteczce: pierwszą obejmującą związki dwu- i trójpierścieniowe, drugą – czteropierścieniowe i trzecią zawierającą związki zbudowane z pięciu i więcej pierścieni. W pierwszej grupie znajduje się Na, Ace, Acy F, Fen, An w drugiej: Flu, Pir, BaA, Ch, w trzeciej: BbF, BkF, BaP, DBA, IP, BghiP.

Tabela 10. Udział grup WWA w ekstraktach badanych próbek [%]

| Lp. | Kod próbki | Ilość pierścieni w cząsteczce | | |
|-----|------------|-------------------------------|--------|---------------|
| | | dwa i trzy | cztery | pięć i więcej |
| 1 | BM1 | 6,90 | 76,35 | 16,75 |
| 2 | BM2 | 9,91 | 73,08 | 17,00 |
| 3 | BM3 | 11,71 | 60,53 | 27,76 |
| 4 | BM4 | 15,52 | 55,98 | 28,46 |
| 5 | BM5 | 11,54 | 61,85 | 26,60 |
| 6 | BM6 | 4,29 | 72,46 | 23,24 |
| 7 | BM7 | 7,26 | 55,47 | 37,26 |
| 8 | BM13 | 14,78 | 76,63 | 8,59 |
| 9 | BM14 | 6,66 | 84,49 | 8,87 |
| 10 | BM15 | – | 82,91 | 17,09 |
| 11 | BM16 | 5,91 | 78,80 | 15,32 |
| 12 | BM17 | 5,85 | 75,70 | 18,54 |
| 13 | BM27 | 71,04 | 20,84 | 8,13 |
| 14 | BM44 | 41,80 | 2,78 | 55,42 |
| 15 | BM45 | 37,74 | 10,68 | 51,58 |
| 16 | BM46 | 34,47 | 10,10 | 55,44 |
| 17 | BM47 | 34,69 | 8,76 | 56,55 |
| 18 | BM48 | 30,36 | 26,35 | 43,28 |
| 19 | BM49 | 76,20 | 20,79 | 2,87 |
| 20 | BM60 | 58,09 | 15,69 | 26,22 |
| 21 | BM71 | 33,62 | 63,35 | 3,02 |
| 22 | BM72 | 2,34 | 52,32 | 45,33 |
| 23 | BM28 | 9,20 | 51,40 | 39,40 |
| 24 | BM29 | 86,56 | 13,44 | 0,00 |

| Lp. | Kod próbki | Ilość pierścieni w cząsteczce | | |
|-----|------------|-------------------------------|--------|---------------|
| | | dwa i trzy | cztery | pięć i więcej |
| 25 | BM30 | 11,99 | 81,78 | 6,23 |
| 26 | BM31 | 80,84 | 17,14 | 2,03 |
| 27 | BM32 | 83,27 | 14,76 | 1,97 |
| 28 | BM33 | 98,14 | 1,55 | 0,31 |
| 29 | BM50 | 3,47 | 95,47 | 1,06 |
| 30 | BM51 | 4,83 | 93,27 | 1,90 |
| 31 | BM52 | 6,86 | 91,36 | 1,77 |
| 32 | BM53 | 5,38 | 90,69 | 3,93 |
| 33 | BM54 | 15,44 | 73,69 | 10,87 |
| 34 | BM55 | 41,70 | 44,08 | 14,23 |
| 35 | BM56 | 7,79 | 71,72 | 20,49 |
| 36 | BM57 | 33,86 | 8,21 | 57,93 |
| 37 | BM58 | 7,59 | 31,37 | 61,04 |
| 38 | BM59 | 46,53 | 47,82 | 5,65 |
| 39 | BM66 | 36,85 | 45,75 | 17,41 |
| 40 | BM67 | 68,89 | 27,36 | 3,76 |
| 41 | BM73 | 21,95 | 75,02 | 3,02 |
| 42 | BM74 | 66,13 | 30,48 | 3,39 |
| 43 | BM75 | 53,53 | 43,34 | 3,13 |
| 44 | BM76 | 46,74 | 29,98 | 23,28 |
| 45 | BM77 | 27,56 | 25,44 | 47,00 |
| 46 | BM78 | 10,14 | 13,47 | 76,39 |
| 47 | BM79 | 11,48 | 36,78 | 51,74 |
| 48 | BM80 | 12,26 | 30,41 | 57,33 |
| 49 | BM8 | 8,79 | 50,99 | 40,22 |
| 50 | BM18 | 17,19 | 55,70 | 27,11 |
| 51 | BM19 | 22,04 | 49,51 | 28,45 |
| 52 | BM20 | 36,60 | 47,97 | 15,44 |
| 53 | BM21 | 19,25 | 58,47 | 22,27 |
| 54 | BM22 | 19,58 | 47,79 | 32,63 |

| Lp. | Kod próbki | Ilość pierścieni w cząsteczce | | |
|-----|------------|-------------------------------|--------|---------------|
| | | dwa i trzy | cztery | pięć i więcej |
| 55 | BM34 | 10,73 | 59,16 | 30,11 |
| 56 | BM35 | 14,99 | 55,29 | 29,72 |
| 57 | BM36 | 14,43 | 54,43 | 31,14 |
| 58 | BM37 | 38,17 | 34,38 | 27,45 |
| 59 | BM38 | 8,70 | 55,49 | 35,81 |
| 60 | BM39 | 60,84 | 24,19 | 14,96 |
| 61 | BM40 | 9,09 | 55,54 | 35,37 |
| 62 | BM41 | 7,93 | 58,19 | 33,88 |
| 63 | BM63 | 52,71 | 29,38 | 17,91 |
| 64 | BM64 | 54,07 | 23,45 | 22,50 |
| 65 | BM65 | 43,66 | 30,21 | 26,13 |
| 66 | BM61 | 44,70 | 28,53 | 26,78 |
| 67 | BM68 | 11,13 | 57,09 | 31,77 |
| 68 | BM23 | 35,91 | 39,47 | 24,64 |
| 69 | BM24 | 30,21 | 42,42 | 27,31 |
| 70 | BM25 | 41,52 | 36,30 | 22,23 |
| 71 | BM26 | 39,42 | 35,60 | 24,96 |
| 72 | BM42 | 14,15 | 49,94 | 35,87 |
| 73 | BM43 | 16,12 | 46,87 | 36,93 |
| 74 | BM69 | 2,05 | 16,73 | 81,13 |
| 75 | BM70 | 2,76 | 27,31 | 70,06 |
| 76 | BM62 | 50,17 | 30,76 | 19,14 |

Tabela 11. Wartości współczynników diagnostycznych dla badanych próbek

| Lp. | Kod próbki | Fen/(Fen+An) | F/(F+Pir) | An/(An+Fen) | Flu/(Flu+Pir) | Flu/Pir | BaP/BgHiP | IP/BgHiP | IP/(IP+BgHiP) | BaA/BaP | Pir/BaP | BaA/(Ba-A+Ch) | scomb/s WVA*) |
|-----|------------|--------------|-----------|-------------|---------------|---------|-----------|----------|---------------|---------|---------|---------------|---------------|
| 1 | BM1 | 0,12 | 0,02 | 0,88 | 0,25 | 0,34 | 0,45 | 2,53 | 0,46 | 0,32 | 2,65 | 13,44 | 0,68 |
| 2 | BM2 | 0,22 | 0,06 | 0,78 | 0,29 | 0,40 | 0,38 | — | — | — | 6,01 | 10,80 | 0,79 |
| 3 | BM3 | 0,43 | 0,19 | 0,57 | 0,47 | 0,87 | 0,38 | — | — | — | 7,22 | 3,59 | 0,81 |
| 4 | BM4 | 0,38 | 0,24 | 0,62 | 0,42 | 0,74 | 0,45 | — | — | — | 4,94 | 3,22 | 0,80 |
| 5 | BM5 | 0,40 | 0,12 | 0,60 | 0,18 | 0,23 | 0,47 | — | — | — | 5,58 | 7,58 | 0,83 |
| 6 | BM6 | 0,33 | 0,03 | 0,67 | 0,25 | 0,34 | 0,40 | — | — | — | 5,35 | 9,25 | 0,78 |
| 7 | BM7 | 0,00 | 0,27 | 1,00 | 0,89 | 8,16 | 0,23 | — | — | — | 7,63 | 0,59 | 0,69 |
| 8 | BM13 | 0,49 | — | 0,51 | 1,00 | — | 0,53 | — | — | — | 5,93 | — | 0,87 |
| 9 | BM14 | 1,00 | — | — | 1,00 | — | 0,56 | — | — | — | 6,62 | — | 0,89 |
| 10 | BM15 | — | — | — | 1,00 | — | 0,61 | — | — | — | 2,94 | — | 0,82 |
| 11 | BM16 | 1,00 | — | — | 1,00 | — | 0,56 | — | — | — | 3,07 | — | 0,80 |
| 12 | BM17 | 1,00 | 0,00 | — | 0,55 | 1,22 | 0,17 | — | — | — | — | 0,88 | — |
| 13 | BM27 | 0,82 | 0,78 | 0,18 | 0,58 | 1,37 | 0,22 | 1,70 | 0,37 | 0,27 | 1,36 | 2,18 | 0,28 |
| 14 | BM44 | 0,77 | 1,00 | 0,23 | — | — | 1,00 | — | — | — | 0,32 | — | 1,00 |
| 15 | BM45 | 0,79 | 1,00 | 0,21 | 1,00 | — | 1,00 | — | — | — | 0,44 | — | 1,00 |
| 16 | BM46 | 0,77 | 1,00 | 0,23 | 1,00 | — | 1,00 | — | — | — | 0,29 | — | 1,00 |
| 17 | BM47 | 0,78 | 1,00 | 0,22 | 1,00 | — | 1,00 | — | — | — | 0,31 | — | 1,00 |
| 18 | BM48 | 0,78 | 1,00 | 0,22 | 1,00 | — | 1,00 | — | — | — | 1,00 | — | 1,00 |
| | | | | | | | | | | | | | 0,56 |

Tabela 11. Wartości współczynników diagnostycznych dla badanych próbek – cd.

| Lp. | Kod próbki | Fen/(Fen+An) | F/(F+Pir) | An/(An+Fen) | Flu/(Flu+Pir) | Flu/Pir | BaP/(BaP+Ch) | BaP/BghiP | IP/BghiP | IP/(IP+BghiP) | BaA/BaP | Pir/BaP | BaA/(BaA+Ch) | scomb/s WWA*) |
|-----|------------|--------------|-----------|-------------|---------------|---------|--------------|-----------|----------|---------------|---------|---------|--------------|---------------|
| 19 | BM49 | 0,96 | 1,00 | 0,04 | 1,00 | – | – | – | – | – | – | – | – | 0,21 |
| 20 | BM60 | 0,19 | 0,76 | 0,81 | 0,74 | 2,80 | 0,46 | 1,02 | – | – | 0,54 | 0,25 | 0,32 | 0,19 |
| 21 | BM71 | 0,96 | 0,08 | 0,04 | 0,43 | 0,75 | 0,34 | – | – | – | 0,90 | 10,34 | 0,32 | 0,61 |
| 22 | BM72 | 0,73 | 0,02 | 0,27 | 0,26 | 0,35 | 0,14 | 10,14 | 4,15 | 0,81 | 6,29 | 1,90 | 0,51 | 0,75 |
| 23 | BM28 | 1,00 | 0,49 | – | 0,68 | 2,08 | 0,54 | – | – | – | – | 0,15 | – | 0,57 |
| 24 | BM29 | 1,00 | 0,21 | – | 0,33 | 0,49 | 0,00 | – | – | – | – | – | – | 0,09 |
| 25 | BM30 | 1,00 | 0,46 | – | 0,70 | 2,32 | 0,10 | – | – | – | – | 1,24 | – | 0,32 |
| 26 | BM31 | 0,97 | 0,80 | 0,03 | 0,51 | 1,05 | 0,22 | – | – | – | – | 2,44 | – | 0,12 |
| 27 | BM32 | 1,00 | 0,86 | – | 0,67 | 2,06 | 0,46 | – | – | – | – | 2,07 | – | 0,14 |
| 28 | BM33 | 1,00 | 0,94 | – | 0,63 | 1,68 | 0,29 | – | – | – | – | 0,94 | – | 0,01 |
| 29 | BM50 | 0,56 | 0,79 | 0,00 | 0,91 | 0,71 | 0,88 | 0,81 | 0,15 | 1,00 | – | – | – | 0,93 |
| 30 | BM51 | 0,80 | 0,15 | 0,03 | 0,84 | 0,58 | 1,00 | – | – | 1,00 | – | – | – | 0,86 |
| 31 | BM52 | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | 0,67 |
| 32 | BM53 | 1,00 | – | 0,03 | 0,87 | 0,32 | 1,00 | – | – | 0,66 | 0,55 | 1,00 | – | 0,75 |
| 33 | BM54 | 0,85 | 0,34 | 0,05 | 0,95 | 0,75 | 0,28 | 0,51 | 0,49 | 0,62 | 1,00 | – | – | 0,83 |
| 34 | BM55 | 0,71 | 0,71 | 0,09 | 0,94 | 0,61 | 0,20 | 0,59 | 0,59 | 0,55 | 1,00 | – | – | 0,57 |
| 35 | BM56 | 1,00 | – | 0,13 | 0,91 | 0,68 | 0,16 | 1,00 | – | 1,00 | – | – | – | 0,89 |
| 36 | BM57 | – | – | – | 1,00 | – | – | 1,00 | – | 1,00 | – | – | – | 0,66 |

| | | | | | | | | | | | | | | |
|----|------|------|------|------|------|------|------|-------|------|------|------|-------|------|------|
| 37 | BM58 | 0,24 | 0,74 | 0,05 | 0,87 | 0,37 | 0,10 | 0,90 | 0,65 | 1,00 | — | — | — | 0,87 |
| 38 | BM59 | — | — | 0,28 | 0,80 | 0,79 | 1,00 | — | — | 0,41 | 1,00 | — | — | 0,52 |
| 39 | BM66 | — | — | 0,67 | 1,00 | — | 1,00 | — | — | 1,00 | — | — | — | 0,45 |
| 40 | BM67 | 0,33 | 0,44 | 0,57 | 1,00 | — | 1,00 | — | — | 1,00 | — | — | — | 0,24 |
| 41 | BM73 | 0,39 | 0,18 | 0,29 | 0,94 | 0,25 | 1,00 | — | — | 1,00 | — | 1,00 | — | 0,69 |
| 42 | BM74 | 0,59 | 0,22 | 0,41 | 0,16 | 0,19 | 0,26 | 5,70 | 1,24 | 0,55 | 7,58 | 14,20 | 0,72 | 0,30 |
| 43 | BM75 | 0,68 | 0,14 | 0,32 | 0,23 | 0,30 | 0,34 | 15,67 | 1,18 | 0,54 | 3,23 | 12,34 | 0,62 | 0,42 |
| 44 | BM76 | 0,56 | 0,91 | 0,44 | 0,89 | 7,83 | 0,59 | — | — | 1,00 | 1,17 | 0,14 | 0,62 | 0,46 |
| 45 | BM77 | 0,56 | 0,37 | 0,44 | 0,34 | 0,51 | 0,86 | — | — | 1,00 | 0,45 | 0,40 | 0,74 | 0,69 |
| 46 | BM78 | 0,72 | 0,09 | 0,90 | 0,44 | 0,29 | 0,15 | 0,77 | 0,15 | 0,58 | 0,90 | 0,78 | 0,01 | 0,85 |
| 47 | BM79 | 0,75 | 0,19 | 0,24 | 0,95 | 0,21 | 0,21 | 0,68 | 0,33 | 0,76 | 0,71 | 0,34 | 0,04 | 0,82 |
| 48 | BM80 | 0,92 | 0,12 | 0,57 | 0,15 | 0,95 | 0,10 | 0,43 | 0,29 | 0,99 | 1,00 | — | — | 0,87 |
| 49 | BM8 | 0,72 | 0,10 | 0,28 | 0,57 | 1,32 | 0,33 | 1,89 | 1,25 | 0,56 | 1,69 | 1,13 | 0,46 | 0,70 |
| 50 | BM18 | 1,00 | 0,18 | — | 0,58 | 1,39 | 0,29 | 3,87 | 0,67 | 0,40 | 1,10 | 1,37 | 0,31 | 0,61 |
| 51 | BM19 | 0,78 | 0,19 | 0,22 | 0,58 | 1,37 | 0,30 | 3,01 | 0,33 | 0,25 | 0,89 | 1,37 | 0,28 | 0,54 |
| 52 | BM20 | 1,00 | 0,18 | — | 0,59 | 1,43 | 0,43 | 3,00 | 0,98 | 0,50 | 0,58 | 1,33 | 0,30 | 0,48 |
| 53 | BM21 | 1,00 | 0,15 | — | 0,57 | 1,30 | 0,14 | 1,93 | 0,00 | 0,00 | 1,85 | 3,46 | 0,24 | 0,53 |
| 54 | BM22 | 1,00 | 0,18 | — | 0,56 | 1,25 | 0,43 | 2,96 | 1,24 | 0,55 | 0,68 | 1,42 | 0,34 | 0,65 |
| 55 | BM34 | 0,71 | 0,14 | 0,29 | 0,61 | 1,54 | 0,27 | 3,34 | 0,79 | 0,44 | 1,42 | 1,28 | 0,34 | 0,63 |
| 56 | BM35 | 0,86 | 0,11 | 0,14 | 0,57 | 1,33 | 0,31 | 2,67 | 1,29 | 0,56 | 1,45 | 1,52 | 0,40 | 0,65 |
| 57 | BM36 | 0,90 | 0,13 | 0,10 | 0,57 | 1,34 | 0,35 | 4,51 | 1,90 | 0,65 | 1,08 | 1,19 | 0,37 | 0,65 |
| 58 | BM37 | 1,00 | 0,73 | — | 0,57 | 1,35 | 0,58 | 4,14 | 0,61 | 0,38 | 0,26 | 0,76 | 0,26 | 0,50 |
| 59 | BM38 | 0,78 | 0,06 | 0,22 | 0,50 | 0,99 | 0,44 | 2,58 | 1,20 | 0,55 | 1,49 | 1,28 | 0,54 | 0,73 |

Tabela 11. Wartości współczynników diagnostycznych dla badanych próbek – cd.

| Lp. | Kod próbki | Fen/(Fen+An) | F/(F+Pir) | An/(An+Fen) | Flu/(Flu+Pir) | Flu/Pir | BaP/(BaP+Ch) | BaP/BgHiP | IP/BgHiP | IP/(IP+BgHiP) | BaA/BaP | Pir/BaP | BaA/(BaA+Ch) | scomb/s WWA*) |
|-----|------------|--------------|-----------|-------------|---------------|---------|--------------|-----------|----------|---------------|---------|---------|--------------|---------------|
| 60 | BM39 | 1,00 | 0,68 | – | 0,44 | 0,78 | 0,65 | 3,41 | 3,32 | 0,77 | 0,91 | 1,49 | 0,63 | 0,34 |
| 61 | BM40 | 0,77 | 0,05 | 0,23 | 0,52 | 1,08 | 0,44 | 2,86 | 1,21 | 0,55 | 1,44 | 1,16 | 0,53 | 0,73 |
| 62 | BM41 | 0,79 | 0,04 | 0,21 | 0,47 | 0,89 | 0,39 | 2,58 | 1,03 | 0,51 | 1,55 | 1,38 | 0,50 | 0,71 |
| 63 | BM63 | 0,75 | 0,49 | 0,25 | 0,71 | 2,45 | 0,59 | 6,35 | 2,46 | 0,71 | 0,37 | 0,59 | 0,35 | 0,38 |
| 64 | BM64 | 0,67 | 0,39 | 0,33 | 0,66 | 1,94 | 0,80 | 17,14 | 6,49 | 0,87 | 0,22 | 0,71 | 0,47 | 0,41 |
| 65 | BM65 | 0,68 | 0,42 | 0,32 | 0,62 | 1,66 | 0,47 | 16,27 | 7,98 | 0,89 | 0,62 | 0,98 | 0,35 | 0,46 |
| 66 | BM61 | 1,00 | 0,79 | – | 0,83 | 4,78 | 0,58 | 7,70 | 1,96 | 0,66 | 0,07 | 0,12 | 0,09 | 0,39 |
| 67 | BM68 | 0,72 | 0,08 | 0,28 | 0,69 | 2,18 | 0,37 | 4,01 | 0,68 | 0,41 | 1,39 | 0,75 | 0,44 | 0,68 |
| 68 | BM23 | 0,64 | 0,32 | 0,36 | 0,56 | 1,29 | 0,41 | 1,85 | 1,23 | 0,55 | 1,24 | 1,80 | 0,46 | 0,52 |
| 69 | BM24 | 0,85 | 0,32 | 0,15 | 0,55 | 1,21 | 0,38 | 2,19 | 1,53 | 0,60 | 1,30 | 1,69 | 0,44 | 0,56 |
| 70 | BM25 | 0,89 | 0,52 | 0,11 | 0,57 | 1,33 | 0,35 | 1,95 | 1,25 | 0,56 | 1,48 | 1,59 | 0,44 | 0,45 |
| 71 | BM26 | 0,90 | 0,52 | 0,10 | 0,57 | 1,32 | 0,37 | 1,97 | 1,08 | 0,52 | 1,38 | 1,24 | 0,44 | 0,47 |
| 72 | BM42 | 0,86 | 0,07 | 0,14 | 0,57 | 1,33 | 0,55 | 2,77 | 1,11 | 0,53 | 0,68 | 1,18 | 0,46 | 0,71 |
| 73 | BM43 | 0,91 | 0,16 | 0,09 | 0,56 | 1,28 | 0,55 | 3,52 | 1,09 | 0,52 | 0,62 | 0,95 | 0,43 | 0,68 |
| 74 | BM69 | 0,61 | 0,04 | 0,64 | 0,68 | 0,57 | 0,12 | 0,48 | 0,20 | 0,98 | 0,39 | 0,80 | – | 0,95 |
| 75 | BM70 | 0,73 | 0,03 | 0,54 | 0,39 | 0,87 | 0,65 | 0,37 | 0,02 | 0,98 | 0,49 | 0,86 | – | 0,94 |
| 76 | BM62 | 1,00 | 0,65 | – | 0,67 | 2,06 | 0,43 | – | – | 1,00 | 0,63 | 1,15 | 0,32 | 0,43 |

„–” brak związków lub stężenia zbyt niskie by obliczyć wartość wskaźnika

*) $(\text{Flu} + \text{Pir} + \text{BaA} + \text{BbF} + \text{BkF} + \text{BaP} + \text{IP}) / \text{suma WWA}$

Tabela 12. Równoważna toksyczność RTBaP

| Lp. | Kod próbki | RTBaP | |
|-----|------------|---------|----------------------|
| | | [mg/g] | [ng/m ³] |
| 1 | BM1 | 51,48 | – |
| 2 | BM2 | 24,25 | – |
| 3 | BM3 | 42,79 | – |
| 4 | BM4 | 32,09 | – |
| 5 | BM5 | 42,55 | – |
| 6 | BM6 | 7,08 | – |
| 7 | BM7 | 5,95 | – |
| 8 | BM13 | 5,73 | – |
| 9 | BM14 | 4,43 | – |
| 10 | BM15 | 5,90 | – |
| 11 | BM16 | 6,68 | – |
| 12 | BM17 | 2,68 | – |
| 13 | BM27 | 1,14 | – |
| 14 | BM44 | 380,30 | – |
| 15 | BM45 | 110,29 | – |
| 16 | BM46 | 97,56 | – |
| 17 | BM47 | 115,72 | – |
| 18 | BM48 | 89,12 | – |
| 19 | BM49 | 0,11 | – |
| 20 | BM60 | 0,59 | – |
| 21 | BM71 | 0,48 | – |
| 22 | BM72 | 178,94 | – |
| 23 | BM74 | 45,61 | – |
| 24 | BM75 | 31,52 | – |
| 25 | BM76 | 36,36 | – |
| 26 | BM77 | 136,65 | – |
| 27 | BM78 | 1221,64 | – |
| 28 | BM79 | 919,30 | – |
| 29 | BM80 | 7,65 | – |
| 30 | BM8 | 2461,34 | 1999,92 |
| 31 | BM18 | 46,17 | 9,75 |
| 32 | BM19 | 149,87 | 41,96 |
| 33 | BM20 | 48,67 | 10,07 |
| 34 | BM21 | 77,32 | 21,21 |

| Lp. | Kod próbki | RTBaP | |
|-----|------------|--------|----------------------|
| | | [mg/g] | [ng/m ³] |
| 35 | BM22 | 53,47 | 11,52 |
| 36 | BM34 | 192,21 | 32,76 |
| 37 | BM35 | 152,21 | 23,47 |
| 38 | BM36 | 193,55 | 33,78 |
| 39 | BM37 | 222,00 | 6,60 |
| 40 | BM38 | 363,57 | 54,64 |
| 41 | BM39 | 12,57 | 2,08 |
| 42 | BM40 | 161,53 | 22,10 |
| 43 | BM41 | 481,23 | 73,08 |
| 44 | BM63 | 25,05 | 5,36 |
| 45 | BM64 | 20,81 | 4,46 |
| 46 | BM65 | 35,73 | 4,12 |
| 47 | BM61 | 35,80 | 1,35 |
| 48 | BM68 | 141,02 | 6,63 |
| 49 | BM23 | 10,87 | – |
| 50 | BM24 | 6,53 | – |
| 51 | BM25 | 6,42 | – |
| 52 | BM26 | 8,42 | – |
| 53 | BM42 | 5,24 | – |
| 54 | BM43 | 2,56 | – |
| 55 | BM69 | 2,05 | – |
| 56 | BM70 | 1,13 | – |
| 57 | BM62 | 1,08 | – |

2.3.2.2. Wyniki oznaczeń biomarkerów

W ramach prowadzonych badań nad geochemią związków organicznych występujących w ekstraktach pyłów, pyłu zawieszonego oraz gruntów albo pyłu zebranego z powierzchni, dokonano przeglądu głównych biomarkerów i alifatycznych pochodnych węglowodorów aromatycznych oraz ich profile. Wybrano te, które z punktu widzenia analitycznego były najodpowiedniejsze do interpretacji wyników, przy której kierowano się następującymi przesłankami:

- związki występujące w ekstraktach w stężeniach wystarczająco dużych dla obliczenia wskaźników geochemicznych;
- związki (lub ich profile) charakterystyczne dla poszczególnych paliw kopalnych lub biomasy, mogące służyć za indykatory tych paliw;

- związki wykorzystywane w obliczeniach wskaźników geochemicznych, których wartości różnicują poszczególne typy paliw kopalnych lub identyfikują stopień przeobrażenia termicznego paliwa kopalnego.

Na podstawie względnych zawartości wybranych grup biomarkerów i alifatycznych pochodnych węglowodorów aromatycznych obliczono wskaźniki geochemiczne, opisane w literaturze przedmiotu. Listę wskaźników, ich wzory matematyczne, jon charakterystyczny użyty w opisie profilu na podstawie chromatogramu z chromatografii gazowej sprzężonej ze spektrometrią mas (fragmentogramu) oraz zastosowany w obliczeniach wartości wskaźników, interpretację geochemiczną wartości wskaźnika oraz literaturę zamieszczono w Tabeli 13.

Tabela 13. Lista wskaźników geochemicznych zastosowanych w prowadzonych badaniach do interpretacji, wraz z wzorami i odnośnikami literaturowymi

| Skrócony wzór lub symbol | Pełny wzór wskaźnika | Jon (m/z) | Znaczenie geochemiczne | Odnośnik literaturowy |
|---|---|-----------|--|--------------------------------------|
| CPI | $CPI = 0,5[\Sigma(C_{25}-C_{33})_{nieparz} + [\Sigma(C_{23}-C_{31})_{nieparz}]/\Sigma(C_{24}-C_{32})_{parz}]$ | 71 | wartość maleje wraz ze stopniem przeobrażenia do 1,0 | Bray i Evans 1961 |
| $\Sigma(C_{12}-C_{22})/\Sigma(C_{23}-C_{35})$ | Suma <i>n</i> -alkanów $C_{12}-C_{22}$ / suma <i>n</i> -alkanów $C_{23}-C_{35}$ | 71 | wskaźnik źródła biologicznego i lekkiej biodegradacji | Tissot i Welte 1984 |
| $n-C_{23}/n-C_{31}$ | Stosunek zawartości dwóch <i>n</i> -alkanów: $n-C_{23}$ i $n-C_{31}$ | 71 | wskaźnik źródła biologicznego | Pancost i in. 2002 |
| | względne % zawartości 3 grup <i>n</i> -alkanów: $C_{13}-C_{18}$, $C_{19}-C_{24}$, $C_{25}-C_{36}$ | 71 | wskaźnik źródła biologicznego | Tissot i Welte 1984 |
| Pr/Ph | pristan/fitan | 71 | Pr/Ph>1 – tlenowe środowisko depozycji, Pr/Ph<1 – beztlenowe | Didyk i in. 1978 Jiamo i in. 1990 |
| Pr/ $n-C_{17}$ | pristan/ <i>n</i> -heptadekan | 71 | zastosowania różnicowane, korelacja rop naftowych, ocena stopnia przeobrażenia, wymywanie wodą | Leythauser i Schwartzkopf 1985 |
| Ph/ $n-C_{18}$ | fitan/ <i>n</i> -oktadekan | 71 | j.w. | Leythauser i Schwartzkopf 1985 |
| $(Pr+Ph)/(n-C_{17} + n-C_{18})$ | (pristan + fitan) / (<i>n</i> -heptadekan + <i>n</i> -oktadekan) | 71 | j.w. | Leythauser i Schwartzkopf 1985 |

| Skrócony wzór lub symbol | Pełny wzór wskaźnika | Jon (<i>m/z</i>) | Znaczenie geochemiczne | Odnosińnik literaturowy |
|---|--|-----------------------|---|---|
| % C ₂₉ , C ₃₀ , C ₃₁ | względne % zawartości 3 grup hopanów C ₂₉ , C ₃₀ , C ₃₁ | 191 | korelacja | Ourisson i in. 1979 |
| C ₃₁ S/(S + R) | 17α(H),21β(H)-29-homohopan 22S/ (17α(H),21β(H)-29-homohopan 22S + 17α(H), 21β(H)-29-homohopan 22R) | 191 | wskaźnik stopnia przeobrażenia termicznego, rośnie od 0 do ~0,60, stan równowagi przy R _r ~0,70% | Ourisson i in. 1979 Seifert i Moldowan 1986 |
| βα/(αβ + βα) | 17β(H),21α(H)-29-hopan C ₃₀ / (17α(H),21β(H)-29-hopan C ₃₀ + + 17β(H),21α(H)-29-hopan C ₃₀) | 191 | wskaźnik stopnia przeobrażenia termicznego, rośnie do wartości 0,90 (stan równowagi termodynamicznej) | Seifert i Moldowan 1986 |
| Ts/(Ts + Tm) | 18α(H)-22,29,30-trisnorneo-hopan/ (18α(H)-22,29,30-trisnorneo-hopan + 17α(H)-22,29,30-trisnorhopan) | 191 | wskaźnik stopnia przeobrażenia termicznego, rośnie do wartości 0,80 (stan równowagi) | Seifert i Moldowan 1986 |
| C ₂₉ Ts/(C ₂₉ + C ₂₉ Ts) | 18α-30-norneohopan/ (18α-30-norneohopanu + + 17α(H),21β(H)-30-norhopanu) | 191 | wskaźnik stopnia przeobrażenia termicznego dla zaawansowanej ewolucji termicznej | Seifert i Moldowan 1986 |
| C ₂₇ aaa/ C ₂₉ aaa | suma cholestanów C ₂₇ aaa/ suma stigmastanów C ₂₉ aaa | 217 | wskaźnik źródła biologicznego, niskie wartości wskazują kerogen III | Ourisson i in. 1978 |
| % C ₂₇ , C ₂₈ , C ₂₉ | względne % zawartości 3 grup steranów C ₂₇ , C ₂₈ , C ₂₉ | 217 | wskaźnik źródła biologicznego | Huang i Meinschein 1979 |
| C ₂₉ 20S/(20S + 20R) | 5α(H),14α(H),17α(H) C ₂₉ steran 20S/ (5α(H),14α(H),17α(H) C ₂₉ steran 20S + 5α(H),14α(H),17α(H) C ₂₉ steran 20R) | 217 | rośnie od wartości 0 do ~0,55% przy R _r ~0,8 | Seifert i Moldowan 1986 |
| C ₂₉ αββ/(aaa + αββ) | 5α(H),14β(H),17β(H)C ₂₉ sterany/ (5α(H),14α(H),17α(H) C ₂₉ sterany + + 5α(H),14β(H),17β(H) C ₂₉ sterany) | 217 | rośnie od wartości 0 do 0,7 gdzie osiąga stan równowagi termodynamicznej | Seifert i Moldowan 1986 |

| Skrócony wzór lub symbol | Pełny wzór wskaźnika | Jon (m/z) | Znaczenie geochemiczne | Odnosińnik literaturowy |
|-----------------------------|---|--------------|--|----------------------------|
| MNR | Stosunek 2-metylnaftalenu do 1-metylnaftalenu | 142 | rośnie ze wzrostem przeobrażenia, wrażliwość na wpływy wtórne | Radke i in. 1982 |
| DNR-1 | Stosunek dimetylnaftalenów: (2,6-dimetylnaftalen + + 2,7-dimetylnaftalen)/ 1,5-dimetylnaftalen | 156 | rośnie wraz ze wzrostem przeobrażenia | Radke i in. 1982 |
| TNR-1 | Stosunek trimetylnaftalenów (TMN): 236-TMN/(136-TMN + + 146-TMN+135-TMN) | 170 | rośnie wraz ze wzrostem przeobrażenia termicznego | Radke i in. 1986 |
| TNR-2 | Stosunek trimetylnaftalenów: (1,3,7-trimetylnaftalen + + 2,3,6-trimetylnaftalen)/ (1,3,5-trimetylnaftalen + + 1,4,6-trimetylo-naftalen + + 1,3,6-trimetylnaftalen) | 170 | rośnie wraz ze stopniem przeobrażenia termicznego | Radke i in. 1986 |
| TNR-5 | Stosunek trimetylnaftalenów: 1,2,5-trimetylnaftalen/(1,2,5-tri- metylnaftalen + 1,2,7-trimetylo- naftalen + 1,6,4-trimetylnaftalen) | 170 | wskaźnik typu kerogenu | Radke i in. 1986 |
| MPI-3 | Wskaźnik metylofenantrenów: (2-metylofenantren + + 3-metylofenantren)/ (1- metylofenantren + + 9-metylofenantren) | 192 | rośnie wraz ze wzrostem przeobrażenia termicznego | Angelin i in. 1983 |
| MPI-1 | MPI-1 = 1,5 (2-metylofenantren + + 3-metylofenantren)/ (fenantren +1-metylofenantren + + 9-metylofenantren) | TIC | rośnie wraz ze wzrostem przeobrażenia termicznego | Radke i in. 1986 |
| DMPR | Stosunek dimetylofenantrenów (DMP): (2,6-DMP + 3,5-DMP + 2,7-DMP)/ (1,3-DMP + 3,9-DMP + 3,10-DMP + + 2,9-DMP + 2,10- DMP + + 1,6-DMP+2,5-DMP); | 206 | rośnie wraz ze stopniem przeobrażenia termicznego | Radke i in. 1986 |
| (3- + 4MB)/DBF | (3-metylobifenyl + + 4-metylobifenyl)/ dibenzofluoranten | 168 | rośnie wraz ze stopniem przeobrażenia termicznego | Alexander i in. 1986 |
| MPyR | 2-metylopiren/(1-metylopiren + + 2-metylopiren) | 216 | rośnie wraz ze stopniem przeobrażenia termicznego | Kruger 2000 |

| Skrócony wzór lub symbol | Pełny wzór wskaźnika | Jon (<i>m/z</i>) | Znaczenie geochemiczne | Odnosińnik literaturowy |
|-----------------------------|--|-----------------------|--|----------------------------|
| MChR | 2-metylochryzen/ (3-metylochryzen + + 6-metylochryzen + + 1-metylochryzen + + 3-metylobenzo(<i>a</i>)antracen) | 242 | rośnie wraz ze stopniem przeobrażenia termicznego | Kruger 2000 |
| Rc [%] | Rc = 0,60 MPI-1 + 0,40 | – | obliczona refleksyjność witrynytu | Radke i in. 1986 |

W ekstraktach stwierdzono obecność następujących głównych grup związków organicznych pochodzenia geochemicznego, tj. z wyjściowego paliwa kopalnego mających charakter biomarkerów:

- *n*-alkany (*m/z* = 71), w przedziale związków od 11 do 38 atomów węgla w łańcuchu (najczęściej *n*-C₁₆-*n*-C₃₅), i towarzyszące im *izo*-alkany;
- acykliczne izoprenoidy (*m/z* = 71, 183), głównie pristan i fitan, w niektórych próbkach prawdopodobnie także norpristan;
- sterany (*m/z* = 217) w przedziale C₂₇ (cholestany) do C₂₉ (stigmastany), w niektórych przypadkach z towarzyszącymi im diasteranami (*m/z* = 259);
- pentacykliczne triterpenoidy (hopany i moretany) (*m/z* = 191), obecne w zróżnicowanych stężeniach. Nawet w próbkach ubogich w pentacykliczne triterpenoidy (pył z ZS) zawartość tych związków umożliwiała identyfikację na podstawie czasów retencji większości ich diastereomerów i policzenie wskaźników na nich opartych (Tabela 13 i Tabela 14). Nie było to możliwe jedynie w przypadku kilku próbek.

Pentacyklicznym triterpenom towarzyszyły tricykliczne triterpeny (*m/z* = 191), jednak w większości ekstraktów ich stężenia były zbyt niskie, aby obliczyć oparte na tych związkach wskaźniki, stąd nie prowadzono interpretacji tych związków. Sterany pojawiały się jedynie w części badanych ekstraktów pyłów. W przypadku pyłów pochodzących ze spalania węgla kamiennych szereg ekstraktów nie zawierało tych związków, co jest cechą spotykaną w przypadku niektórych węgla Górnego Śląska (Fabiańska i in. 2003, 2013). Diterpeny (*m/z* = 123) występowały w nielicznych ekstraktach w bardzo niskich stężeniach, przy czym były nieobecne w pyłach pochodzących ze spalania węgla kamiennych, co jest cechą typową dla karbońskich węgla kamiennych, w których jedynie w nielicznych przypadkach można znaleźć tetracykliczne diterpeny, takie jak fylokladan lub kauran (Noble i in. 1985, Fabiańska i in. 2003).

Spośród węglowodorów aromatycznych zidentyfikowano alkilobenzeny (*m/z* = 95) oraz węglowodory aromatyczne i ich alkilowe pochodne. Szczególną

uwagę poświęcono profilom metylo- ($m/z = 142$), dimetylo- ($m/z = 156$), trimetylo- ($m/z = 170$) i tetrametylonaftalenów ($m/z = 184$), metylo- ($m/z = 192$) i dimetylofenantrenów ($m/z = 206$), bifenyli ($m/z = 154$) i metylobifenyli ($m/z = 168$) oraz metylochryzenów ($m/z = 242$) i metylopirenów ($m/z = 216$). Seria nie podstawionych WWA obejmuje związki zawierające od 2 do 5 pierścieni w cząsteczce, w tym naftalen, fenylnaftaleny, fenantren, antracen, acenaften, fluoren, piren, benzo[*a*]antracen, chryzen, benzopireny, benzofluoranteny, perylen, indeno[1,2,3-*c,d*]piren oraz benzo[*ghi*]perylene.

Oprócz związków pochodzenia geochemicznego w części próbek stwierdzono obecność organicznych związków przypuszczalnie pochodzenia biogenicznego (współczesna materia roślinna). Znalezione je w pyłach emitowanych przy współpalaniu węgla i paliwa z biomasy, pyłach zawieszonych w powietrzu pobranych na terenie miast Zabrze i Złoty Potok oraz próbkach pyłów pochodzących w spalinach z silników ZS. Stwierdzono obecność takich związków jak: serie alifatycznych długołańcuchowych alkoholi i ketonów, serie estrów kwasów tłuszczowych, głównie estrów metylowych ($m/z = 74$), farnesolu ($m/z = 69, 136$), lewoglukozy (1,6-anhydro- β -D-glukopyranoza) ($m/z = 60, 144$), octanu α -tokofereolu ($m/z = 185, 430$), czy β -sitosterolu. Funkcyjne związki alifatyczne o długich łańcuchach pochodzą najprawdopodobniej z wosków kutykularnych roślin wyższych zawierających długołańcuchowe ketony, alkohole, kwasy tłuszczowe i ich estry (Bray i Evans 1961, Peters i in. 2005). Ta grupa ekstraktów często zawierała także długołańcuchowy izoprenoid – skвален ($m/z = 69, 410$) oraz podstawione grupami alifatycznymi i funkcyjnymi pochodne fenolu, takie jak krezole ($m/z = 108$), ksylenole, wanilina ($m/z = 151, 152$), czy gwajakol, stanowiące wskaźniki drewna drzew iglastych, a będące produktem termicznego rozkładu ligniny, zarówno współczesnej, jak i kopalnej (Fabiańska 2008). Hydroksybifenyly i etery fenylo- i fenylo- również pochodzą z tego samego źródła.

Tabela 14/1. Wartości wybranych wskaźników geochemicznych, opartych na biomarkerach, w ekstraktach badanych, część 1

| Lp. | Kod próbki | CPI | S2/S1 | $n-C_{23}/n-C_{31}$ | C_{11-18} % | C_{19-24} % | C_{25-37} % | Pr/Ph | Pr/ $n-C_{17}$ | Ph/ $n-C_{18}$ | $(Pr+Ph)/(n-C_{17}+n-C_{18})$ | Ts / (Ts+Tm) | $C_{31}/(S+R)$ | $C_{29}/(C_{29}+C_{29}Ts)$ | $\beta a / (\alpha\beta + \beta a)$ |
|-----|------------|------|-------|---------------------|---------------|---------------|---------------|-------|----------------|----------------|-------------------------------|--------------|----------------|----------------------------|-------------------------------------|
| 1 | KON7 | 1,42 | 2,07 | 2,33 | 9,3 | 42,3 | 48,4 | 0,92 | 1,38 | 1,05 | 1,19 | 0,50 | 0,52 | – | 0,17 |
| 2 | BM1/M | 1,56 | 1,02 | 0,6 | 6,6 | 20,6 | 72,8 | 1,75 | 0,98 | 0,39 | 0,62 | – | 0,59 | 0,12 | 0,35 |
| 3 | BM2/M | 1,14 | 0,95 | 0,77 | 7,5 | 23,6 | 68,9 | 1,56 | 1,02 | 0,51 | 0,73 | – | 0,59 | 0,17 | 0,26 |
| 4 | BM3/M | 1,11 | 3,38 | 0,60 | 5,8 | 20,5 | 73,8 | 1,93 | 1,11 | 0,51 | 0,79 | – | 0,56 | 0,22 | 0,20 |
| 5 | BM4/M | 1,05 | 2,55 | 0,87 | 8,7 | 24,1 | 67,2 | 1,67 | 0,95 | 0,56 | 0,75 | – | 0,58 | – | – |
| 6 | BM5/M | 1,03 | 5,82 | 0,24 | 4,3 | 11,6 | 84,1 | 1,84 | 1,23 | 0,58 | 0,88 | – | 0,65 | 0,21 | 0,07 |
| 7 | BM6/M | 1,16 | 6,54 | 1,04 | 5,2 | 28,4 | 66,4 | 1,61 | 1,06 | 0,41 | 0,65 | – | 0,63 | – | – |
| 8 | BM7 | 1,00 | 3,24 | 0,92 | 10,2 | 25,3 | 64,5 | 1,24 | 0,84 | 0,59 | 0,71 | – | – | – | – |
| 9 | BM13 | 1,05 | 4,24 | 2,26 | 2,7 | 34,5 | 62,8 | 1,29 | 1,53 | 0,50 | 0,80 | 0,49 | 0,61 | 0,10 | 0,10 |
| 10 | BM14 | 1,16 | 5,36 | 2,01 | 1,7 | 32,6 | 65,7 | 1,12 | 0,83 | 0,58 | 0,69 | 0,47 | 0,63 | 0,09 | 0,09 |
| 11 | BM15 | 1,11 | 5,47 | 1,32 | 1,9 | 30,5 | 67,6 | 1,75 | 1,29 | 0,47 | 0,79 | – | 0,56 | 0,07 | 0,07 |
| 12 | BM16 | 1,38 | 6,19 | 0,68 | 1,3 | 28,9 | 69,8 | 0,87 | 1,95 | 0,73 | 1,03 | 0,69 | 0,60 | 0,12 | 0,12 |
| 13 | BM17 | 1,17 | 6,96 | 1,25 | 1,5 | 26,6 | 71,9 | 0,96 | 0,58 | 0,52 | 0,55 | 0,66 | 0,64 | 0,13 | 0,22 |
| 14 | BM27 | 1,41 | 0,68 | 2,42 | 37,6 | 31,4 | 31,0 | 6,56 | 3,62 | 0,54 | 2,07 | 0,74 | 0,50 | – | 0,26 |
| 15 | BM44 | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – |
| 16 | BM45 | 0,60 | 1,43 | 0,44 | 11,1 | 41,3 | 47,6 | 0,07 | 2,9 | 19,8 | 14,22 | – | – | – | – |
| 17 | BM46 | 0,54 | 1,08 | 1,28 | 14,5 | 46,7 | 38,7 | 0,07 | 12,8 | 34,5 | 31,14 | – | – | – | – |
| 18 | BM47 | 0,70 | 1,20 | 0,94 | 13,2 | 43,8 | 43,0 | 0,04 | 2,62 | 33,3 | 22,91 | – | – | – | – |
| 19 | BM48 | 0,98 | 1,53 | 1,08 | 12,5 | 36,7 | 50,8 | 0,09 | 5,51 | 28,7 | 21,50 | – | – | – | – |
| 20 | BM49 | 0,99 | 1,33 | – | 17 | 43,1 | 39,9 | 0,86 | 1,07 | 0,99 | 1,02 | – | 0,56 | – | 0,13 |

| | | | | | | | | | | | | | | | |
|----|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| 21 | BM60 | 3,67 | 1,72 | 6,80 | 28,0 | 24,6 | 47,4 | 1,99 | 0,71 | 0,52 | 0,62 | – | 0,09 | – | – |
| 22 | BM71 | 2,04 | 1,80 | 3,55 | 11,8 | 46,5 | 41,8 | 1,49 | 0,91 | 0,37 | 0,57 | 0,58 | 0,58 | – | 0,35 |
| 23 | BM72 | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – |
| 24 | BM28 | 0,96 | 3,73 | – | 3,20 | 41,4 | 55,4 | 1,26 | 0,3 | 0,36 | 0,32 | 0,49 | 0,57 | 0,15 | 0,17 |
| 25 | BM29 | 1,18 | 1,42 | 1,59 | 24,0 | 29,7 | 46,3 | 1,24 | 0,78 | 0,60 | 0,69 | – | – | – | – |
| 26 | BM30 | 1,22 | 5,09 | 1,29 | 3,3 | 30,6 | 66,1 | 5,70 | 2,17 | 0,05 | 1,04 | – | 0,63 | – | – |
| 27 | BM31 | 1,17 | 4,12 | 3,15 | 3,2 | 39,3 | 57,5 | 6,36 | 2,60 | 0,56 | 1,74 | – | – | – | – |
| 28 | BM32 | 1,22 | 3,87 | 5,85 | 2,0 | 44,3 | 53,7 | 3,06 | 1,26 | 0,40 | 0,83 | 0,41 | 0,59 | 0,14 | 0,06 |
| 29 | BM33 | 0,96 | 1,82 | 4,29 | 2,4 | 52,5 | 45,1 | 3,70 | 0,91 | 0,40 | 0,72 | 0,45 | 0,59 | 0,18 | 0,08 |
| 30 | BM50 | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – |
| 31 | BM51 | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – |
| 32 | BM52 | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – |
| 33 | BM53 | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – |
| 34 | BM54 | 0,63 | 0,91 | 2,77 | 13,7 | 51,6 | 34,7 | 0,52 | 0,69 | 0,25 | 0,32 | – | – | – | – |
| 35 | BM55 | 0,98 | 0,71 | 0,55 | 25,5 | 41,2 | 33,3 | 0,88 | 0,96 | 0,49 | 0,64 | – | – | – | – |
| 36 | BM56 | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – |
| 37 | BM57 | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – |
| 38 | BM58 | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – |
| 39 | BM59 | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | 0,40 | 0,60 | – | 0,13 |
| 40 | BM66 | 0,48 | 1,49 | 2,95 | 19,7 | 32,4 | 47,9 | 0,76 | 1,06 | 1,26 | 1,16 | – | – | – | – |
| 41 | BM67 | 0,28 | 0,99 | 1,14 | 26,2 | 30,5 | 43,3 | 0,52 | 1,27 | 1,37 | 1,34 | – | – | – | – |
| 42 | BM73 | 2,29 | 0,54 | – | 8,7 | 76,4 | 14,9 | 2,09 | 1,07 | 1,4 | 1,16 | – | – | – | – |
| 43 | BM74 | 2,65 | 0,48 | – | 9,5 | 76,9 | 13,6 | 0,34 | 0,83 | 1,18 | 1,06 | – | – | – | – |

Tabela 14/1. Wartości wybranych wskaźników geochemicznych, opartych na biomarkerach, w ekstraktach badanych, część 1 – cd.

| Lp. | Kod próbki | CPI | S2/S1 | $n-C_{25}/n-C_{31}$ | C_{11-18} % | C_{19-24} % | C_{25-37} % | Pr/Ph | Pr/n- C_{17} | Ph/n- C_{18} | $(Pr+Ph)/(n-C_{17}+n-C_{18})$ | Ts / (Ts+Tm) | $C_{31}/(S+R)$ | $C_{29}/(C_{29}+Ts)$ | ba / (ab+ ba) |
|-----|------------|------|-------|---------------------|---------------|---------------|---------------|-------|----------------|----------------|-------------------------------|--------------|----------------|----------------------|---------------|
| 44 | BM75 | – | 0,27 | – | 10,4 | 89,6 | 0,0 | 0,25 | 4,38 | 9,71 | 7,83 | 0,58 | – | – | – |
| 45 | BM76 | 0,90 | 1,61 | – | 3,4 | 50,1 | 46,5 | 0,55 | 0,89 | 1,68 | 1,28 | – | – | – | – |
| 46 | BM77 | 1,37 | 1,69 | 1,29 | 3,1 | 45,1 | 51,8 | 2,17 | 5,68 | 2,61 | 4,15 | 0,65 | – | – | – |
| 47 | BM78 | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – |
| 48 | BM79 | 1,10 | 0,70 | 3,57 | 20,2 | 59,5 | 20,3 | 0,32 | 0,06 | 0,08 | 0,08 | 0,54 | 0,57 | – | 0,17 |
| 49 | BM80 | 1,32 | 0,08 | – | 6,2 | 80,6 | 13,2 | 1,04 | 0,36 | 0,31 | 0,33 | 0,44 | 0,59 | 0,14 | – |
| 50 | BM8 | 1,41 | 1,98 | 2,59 | 12,3 | 40,2 | 47,1 | 1,12 | 1,08 | 0,89 | 0,98 | 0,56 | 0,50 | – | 0,18 |
| 51 | BM18 | 1,48 | 4,44 | 1,32 | 4,7 | 31,6 | 63,7 | 1,84 | 2,21 | 1,03 | 1,58 | 0,80 | 0,53 | 0,07 | 0,24 |
| 52 | BM19 | 1,48 | 4,12 | 1,03 | 5,1 | 29,8 | 65,1 | 0,99 | 1,74 | 1,92 | 1,83 | 0,84 | 0,55 | 0,09 | 0,21 |
| 53 | BM20 | 1,55 | 4,66 | 1,04 | 4,0 | 28,6 | 67,4 | 3,43 | 5,14 | 1,66 | 3,49 | 0,78 | 0,57 | 0,08 | 0,21 |
| 54 | BM21 | 1,48 | 3,84 | 0,99 | 6,3 | 28,7 | 6,05 | 2,74 | 3,09 | 1,20 | 2,17 | 0,83 | 0,54 | 0,06 | 0,23 |
| 55 | BM22 | 1,11 | 5,32 | 1,37 | 5,4 | 23,4 | 71,2 | 2,68 | 3 | 1,12 | 2,06 | 0,85 | 0,55 | 0,04 | 0,25 |
| 56 | BM34 | 1,36 | 4,04 | 1,51 | 4,8 | 31,8 | 63,4 | 0,41 | 0,86 | 1,09 | 1,01 | 0,74 | 0,55 | – | 0,34 |
| 57 | BM35 | 1,41 | 3,89 | 1,32 | 5,3 | 32,1 | 62,6 | 0,61 | 1,17 | 1,19 | 1,18 | 0,76 | 0,46 | – | 0,38 |
| 58 | BM36 | 1,41 | 3,77 | 1,38 | 4,6 | 33,6 | 61,8 | 0,58 | 1,27 | 1,30 | 1,29 | 0,75 | 0,52 | 0,06 | 0,33 |
| 59 | BM37 | 1,26 | 4,01 | 1,50 | 4,2 | 33,8 | 62,0 | 0,78 | 1,92 | 2,8 | 2,33 | 0,81 | 0,55 | 0,13 | 0,25 |
| 60 | BM38 | 1,36 | 2,99 | 2,68 | 4,7 | 42,6 | 52,7 | 0,52 | 0,94 | 1,02 | 0,99 | 0,83 | 0,51 | 0,05 | 0,33 |
| 61 | BM39 | 1,66 | 1,18 | 5,84 | 4,9 | 51,8 | 43,7 | 0,70 | 1,02 | 1,21 | 1,13 | 0,82 | 0,51 | – | 0,34 |
| 62 | BM40 | 1,28 | 1,66 | 6,85 | 4,5 | 44,7 | 50,8 | 0,91 | 1,26 | 0,95 | 1,08 | 0,80 | 0,50 | – | 0,33 |

| | | | | | | | | | | | | | | | |
|----|------|-------|-------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| 63 | BM41 | 1,40 | 3,10 | 2,38 | 4,1 | 41,8 | 54,1 | 0,47 | 0,75 | 1,01 | 0,91 | 0,81 | 0,52 | – | 0,34 |
| 64 | BM63 | 1,43 | 3,00 | 0,58 | 10,2 | 25,8 | 64,0 | 0,40 | 1,06 | 1,08 | 1,07 | 0,45 | 0,56 | – | 0,13 |
| 65 | BM64 | 3,91 | 3,19 | 0,57 | 7,63 | 28,5 | 63,9 | 0,21 | 0,69 | 0,99 | 0,92 | 0,37 | 0,58 | – | 0,12 |
| 66 | BM65 | 2,88 | 2,51 | 0,63 | 12,5 | 28,6 | 58,9 | 0,68 | 1,31 | 1,07 | 1,16 | 0,41 | 0,52 | – | 0,13 |
| 67 | BM61 | 2,71 | 2,00 | – | 7,77 | 58,1 | 34,1 | 1,21 | 1,73 | 1,14 | 1,40 | 0,41 | 0,63 | 0,14 | 0,09 |
| 68 | BM68 | 1,28 | 5,58 | 2,17 | 1,00 | 35,7 | 63,3 | 0,73 | 0,73 | 0,59 | 0,64 | 0,70 | 0,41 | – | 0,47 |
| 69 | BM23 | 1,33 | 0,83 | 1,31 | 27,2 | 38,5 | 34,3 | 6,83 | 2,27 | 0,34 | 1,32 | 0,89 | 0,56 | 0,05 | 0,19 |
| 70 | BM24 | 1,27 | 0,47 | 7,92 | 44,8 | 37,2 | 18,0 | 1,75 | 1,75 | 1,02 | 1,39 | 0,87 | 0,58 | 0,07 | 0,19 |
| 71 | BM25 | 1,09 | 0,49 | 2,21 | 46,5 | 32,9 | 20,6 | 6,26 | 1,48 | 0,23 | 0,85 | 0,86 | 0,59 | 0,09 | 0,18 |
| 72 | BM26 | 1,13 | 0,54 | 4,64 | 43,9 | 35,8 | 20,3 | 5,83 | 1,61 | 0,29 | 0,97 | 0,88 | 0,60 | 0,06 | 0,18 |
| 73 | BM42 | 5,09 | 5,49 | 0,19 | 4,4 | 18,2 | 77,4 | 1,92 | 1,82 | 0,86 | 1,32 | 0,75 | 0,53 | 0,26 | 0,26 |
| 74 | BM43 | 4,42 | 4,53 | 0,21 | 4,3 | 21,7 | 74,0 | 0,80 | 0,52 | 0,80 | 0,65 | 0,28 | 0,53 | 0,22 | 0,21 |
| 75 | BM69 | 11,32 | 7,09 | 0,1 | 7,46 | 7,82 | 84,7 | 0,72 | 0,67 | 0,87 | 0,77 | – | 0,34 | – | 0,31 |
| 76 | BM70 | 9,44 | 16,42 | 0,06 | 3,04 | 5,21 | 91,7 | 0,75 | 1,13 | 0,74 | 0,87 | – | 0,50 | – | 0,18 |
| 77 | BM62 | 1,43 | 8,45 | 0,89 | 4,55 | 15,2 | 80,2 | 0,75 | 0,78 | 1,37 | 1,05 | 0,41 | 0,54 | – | 0,12 |

„–” brak związków lub stężenia zbyt niskie by obliczyć wartość wskaźnika

Tabela 14/2. Wartości wybranych wskaźników geochemicznych, opartych na biomarkerach, w ekstraktach badanych próbek, część 2 – cd.

| Lp. | Kod próbki | HOPANY | | | $C_{29} \text{ 20S/}$ $(20\text{S}+20\text{R})$ | $C_{29\text{abb/}}$ $(\text{aaa}+\text{abb})$ | $C_{27 \text{ aaa/}}$ $C_{29 \text{ aaa}}$ | STERANY | | |
|-----|------------|----------------------|----------------------|----------------------|--|--|---|----------------------|----------------------|----------------------|
| | | $C_{29} \text{ [%]}$ | $C_{30} \text{ [%]}$ | $C_{31} \text{ [%]}$ | | | | $C_{27} \text{ [%]}$ | $C_{28} \text{ [%]}$ | $C_{29} \text{ [%]}$ |
| 43 | BM74 | – | – | – | – | – | – | – | – | – |
| 44 | BM75 | – | – | – | – | – | – | – | – | – |
| 45 | BM76 | – | – | – | – | – | – | – | – | – |
| 46 | BM77 | – | – | – | – | – | – | – | – | – |
| 47 | BM78 | – | – | – | – | – | – | – | – | – |
| 48 | BM79 | 36,20 | 33,50 | 30,30 | 0,27 | 0,52 | 0,79 | 46,6 | 16,7 | 36,7 |
| 49 | BM80 | 44,75 | 37,45 | 17,80 | – | – | – | – | – | – |
| 50 | BM8 | 28,09 | 41,11 | 30,81 | 0,42 | 0,46 | – | – | – | – |
| 51 | BM18 | 33,9 | 39,1 | 27,0 | 0,40 | 0,38 | 0,65 | 48,9 | 19,5 | 31,6 |
| 52 | BM19 | 35,9 | 41,2 | 22,9 | 0,42 | 0,39 | 1,57 | 27,5 | 29,1 | 43,4 |
| 53 | BM20 | 34,0 | 40,1 | 25,9 | 0,46 | 0,44 | 1,56 | 32,2 | 17,4 | 50,4 |
| 54 | BM21 | 32,7 | 41,3 | 26,0 | 0,44 | 0,44 | 1,94 | 26,3 | 22,4 | 51,3 |
| 55 | BM22 | 33,6 | 41,2 | 25,2 | 0,35 | 0,43 | 0,98 | 39,6 | 21,6 | 38,8 |
| 56 | BM34 | 41,8 | 39,2 | 19,0 | – | – | – | – | – | – |
| 57 | BM35 | 40,8 | 41,6 | 17,6 | – | – | – | – | – | – |
| 58 | BM36 | 38,5 | 40,4 | 21,1 | – | – | – | – | – | – |
| 59 | BM37 | 31,0 | 39,0 | 30,0 | 0,74 | 0,39 | 1,07 | 36,5 | 24,4 | 39,1 |
| 60 | BM38 | 37,7 | 42,9 | 19,4 | – | – | – | – | – | – |
| 61 | BM39 | 38,7 | 44,9 | 16,4 | – | – | – | – | – | – |
| 62 | BM40 | 40,5 | 43,1 | 16,4 | – | – | – | – | – | – |

| | | | | | | | | | | |
|----|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| 63 | BM41 | 38,2 | 44,3 | 17,5 | 0,51 | 0,33 | – | 0 | 0 | 100 |
| 64 | BM63 | 34,5 | 37,1 | 28,4 | 0,39 | 0,49 | 1,47 | 31,6 | 22,0 | 46,4 |
| 65 | BM64 | 29,2 | 38,8 | 32,0 | 0,43 | 0,52 | 1,46 | 28,5 | 29,8 | 41,7 |
| 66 | BM65 | 32,1 | 36,7 | 31,2 | 0,47 | 0,51 | 1,26 | 32,6 | 26,3 | 41,1 |
| 67 | BM61 | 31,6 | 36,5 | 31,9 | 0,49 | 0,42 | 0,77 | 41,8 | 26,0 | 32,2 |
| 68 | BM68 | 36,0 | 42,6 | 21,4 | – | – | – | – | – | – |
| 69 | BM23 | 30,3 | 45,5 | 24,2 | 0,60 | 0,58 | – | 0 | 0 | 100 |
| 70 | BM24 | 32,3 | 40,8 | 26,9 | 0,56 | 0,43 | – | 0 | 0 | 100 |
| 71 | BM25 | 32,0 | 40,5 | 27,5 | 0,52 | 0,44 | 0,92 | 40,5 | 22,2 | 37,3 |
| 72 | BM26 | 33,9 | 40,2 | 25,9 | 0,50 | 0,45 | 0,93 | 38,9 | 24,9 | 36,2 |
| 73 | BM42 | 31,3 | 39,8 | 28,9 | – | – | – | – | – | – |
| 74 | BM43 | 32,6 | 37,4 | 30,0 | 0,55 | 0,32 | – | 0 | 0 | 100 |
| 75 | BM69 | 58,1 | 28,6 | 13,3 | 0,35 | 0,29 | – | 0 | 0 | 100 |
| 76 | BM70 | 36,3 | 41,9 | 21,8 | – | – | – | – | – | – |
| 77 | BM62 | 28,1 | 37,3 | 34,5 | 0,38 | 0,42 | 1,26 | 34,0 | 23,2 | 42,8 |

„–” brak związków lub stężenia zbyt niskie by obliczyć wartość wskaźnika

Tabela 15. Wartości wybranych wskaźników geochemicznych, opartych na alkilowych pochodnych WWA, występujących w ekstraktach badanych próbek oraz próbki porównawczej węgla kamiennego

| Lp. | Kod próbki | MNR | DNR-1 | TNR-1 | TNR-2 | TNR-5 | MPI-3 | MPI-1 ¹⁾ | DMPR | MPyR | MChR | (3-MB + 4MB)/ DBF | Rc [%] |
|-----|------------|------|-------|-------|-------|-------|-------|---------------------|------|------|------|-------------------|--------|
| 1 | KON7 | 0,96 | 3,76 | — | — | — | 1,19 | 0,62 | — | — | — | 0,13 | 0,77 |
| 2 | BM1/M | 0,66 | 2,33 | 3,70 | 1,68 | 0,54 | 1,56 | 0,40 | — | 0,38 | — | 0,38 | 0,64 |
| 3 | BM2/M | 0,8 | 2,07 | — | — | — | 0,93 | 0,26 | 0,44 | 0,50 | — | 0,74 | 0,55 |
| 4 | BM3/M | 0,78 | — | 1,66 | 1,10 | 0,43 | 1,19 | 0,28 | — | — | — | 0,49 | 0,57 |
| 5 | BM4/M | 0,79 | 1,55 | 1,18 | 1,10 | 0,46 | 0,86 | 0,23 | — | 0,62 | — | 0,53 | 0,54 |
| 6 | BM5/M | — | — | — | — | — | 1,01 | 0,25 | — | 0,38 | — | 0,54 | 0,55 |
| 7 | BM6/M | 1,12 | — | 0,32 | 0,59 | 0,51 | 1,80 | 0,42 | 0,46 | 0,56 | 1,56 | — | 0,65 |
| 8 | BM7 | 0,56 | 2,09 | 4,04 | 1,79 | 0,48 | 1,61 | 0,73 | — | — | — | 0,90 | 0,84 |
| 9 | BM13 | — | — | — | — | — | 1,24 | 0,5 | 0,60 | 0,58 | — | — | 0,70 |
| 10 | BM14 | — | — | — | — | — | 1,76 | 0,26 | — | 0,81 | — | — | 0,56 |
| 11 | BM15 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| 12 | BM16 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| 13 | BM17 | — | — | — | — | — | 1,02 | 0,45 | 0,38 | 0,53 | 0,22 | — | 0,67 |
| 14 | BM27 | 1,35 | 3,04 | 10,2 | 2,36 | 0,63 | 1,00 | 0,65 | 0,64 | — | 0,38 | 0,35 | 0,79 |
| 15 | BM44 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| 16 | BM45 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| 17 | BM46 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| 18 | BM47 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | 0,51 | — | — |
| 19 | BM48 | — | — | — | — | — | — | — | — | 0,55 | — | — | 0,56 |
| 20 | BM49 | — | — | — | — | — | 1,46 | — | — | — | — | — | 0,59 |

| | | | | | | | | | | | | | | |
|----|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|---|------|------|
| 21 | BM60 | – | 3,28 | 0,57 | 0,49 | 0,51 | 0,54 | 0,01 | – | – | – | – | 0,44 | 0,39 |
| 22 | BM71 | – | 2,82 | – | – | – | – | 0,06 | – | – | – | – | 0,04 | 0,43 |
| 23 | BM72 | 1,18 | – | – | – | – | 2,02 | – | – | – | – | – | – | – |
| 24 | BM28 | – | – | – | – | – | 1,00 | 0,53 | 0,51 | 0,54 | 0,14 | – | – | 0,72 |
| 25 | BM29 | – | – | – | – | – | 1,40 | 0,55 | 0,26 | – | – | – | – | 0,73 |
| 26 | BM30 | – | – | – | – | – | 0,92 | 0,15 | – | 0,75 | 0,11 | – | – | 0,49 |
| 27 | BM31 | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – |
| 28 | BM32 | – | – | – | – | – | – | 0,44 | 0,42 | 0,65 | 0,13 | – | – | 0,66 |
| 29 | BM33 | – | – | – | – | – | 1,20 | 0,71 | 0,48 | 0,64 | 0,26 | – | – | 0,82 |
| 30 | BM50 | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – |
| 31 | BM51 | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – |
| 32 | BM52 | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – |
| 33 | BM53 | – | – | – | – | – | – | 0,90 | – | – | – | – | – | – |
| 34 | BM54 | – | – | – | – | – | 1,29 | 0,61 | – | – | – | – | – | 0,94 |
| 35 | BM55 | – | – | – | – | – | 1,34 | – | – | – | – | – | – | 0,77 |
| 36 | BM56 | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – |
| 37 | BM57 | – | – | – | – | – | – | 0,99 | – | – | – | – | – | – |
| 38 | BM58 | – | – | – | – | – | 1,84 | 0,5 | – | 0,57 | – | – | – | 0,99 |
| 39 | BM59 | – | – | – | – | – | 1,08 | – | – | – | – | – | – | 0,70 |
| 40 | BM66 | – | – | – | – | – | 0,94 | 0,19 | 0,97 | 0,58 | – | – | 0,02 | 0,51 |
| 41 | BM67 | – | – | – | – | – | 1,48 | 0,29 | – | – | – | – | 0,04 | 0,57 |
| 42 | BM73 | 1,29 | 2,75 | – | – | – | 2,02 | 1,00 | 0,75 | – | – | – | 0,24 | 0,99 |
| 43 | BM74 | 1,31 | 4,26 | – | – | – | 1,71 | 0,59 | 0,43 | 0,60 | – | – | 0,28 | 0,75 |

Tabela 15. Wartości wybranych wskaźników geochemicznych, opartych na alkilowych pochodnych WWA, występujących w ekstraktach badanych próbek oraz próbki porównawczej węgla kamiennego – cd.

| Lp. | Kod próbki | MNR | DNR-1 | TNR-1 | TNR-2 | TNR-5 | MPI-3 | MPI-1 ¹⁾ | DMPR | MPyR | MChR | (3-MB + 4MB)/DBF | R _c [%] |
|-----|------------|------|-------|-------|-------|-------|-------|---------------------|------|------|------|------------------|--------------------|
| 44 | BM75 | 1,33 | | 0,86 | 0,81 | 0,46 | 1,48 | 0,13 | – | 0,49 | – | 0,15 | 0,48 |
| 45 | BM76 | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | 0,24 | – |
| 46 | BM77 | 0,68 | – | 0,46 | 0,45 | 0,43 | – | 0,52 | – | – | – | 0,28 | 0,71 |
| 47 | BM78 | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – |
| 48 | BM79 | – | – | – | – | – | 1,61 | 0,25 | – | – | – | 0,13 | 0,55 |
| 49 | BM80 | 1,67 | 9,97 | 0,72 | 0,76 | 0,30 | 1,55 | 0,39 | 0,33 | 0,61 | – | 0,54 | 0,64 |
| 50 | BM8 | 1,87 | 9,14 | 0,54 | 0,66 | 0,59 | 1,01 | 0,55 | 0,57 | 0,58 | 0,30 | – | – |
| 51 | BM18 | 1,33 | 3,97 | 3,57 | 1,35 | 0,48 | 1,17 | 0,50 | 0,51 | 0,58 | 0,28 | 0,19 | 0,69 |
| 52 | BM19 | 0,66 | 3,46 | 6,32 | 1,70 | 0,515 | 1,2 | 0,54 | 0,49 | 0,57 | 0,28 | 0,16 | 0,72 |
| 53 | BM20 | 1,54 | 2,43 | 3,46 | 1,33 | 0,50 | 1,15 | 0,52 | 0,47 | 0,53 | 0,24 | 0,22 | 0,70 |
| 54 | BM21 | 4,35 | 1,99 | 4,51 | 1,57 | 0,49 | 1,23 | 0,50 | 0,48 | 0,57 | 0,27 | 0,17 | 0,70 |
| 55 | BM22 | 1,43 | 3,54 | 3,01 | 1,31 | 0,47 | 1,14 | 0,52 | 0,45 | 0,55 | 0,18 | 0,16 | 0,71 |
| 56 | BM34 | – | – | 0,57 | 0,96 | 0,66 | 0,97 | 0,46 | 0,43 | 0,50 | 0,16 | 0,22 | 0,67 |
| 57 | BM35 | 1,04 | 1,75 | 3,83 | 1,18 | 0,50 | 1,04 | 0,47 | 0,44 | 0,50 | 0,20 | 0,23 | 0,68 |
| 58 | BM36 | 1,02 | 2,4 | 3,66 | 1,22 | 0,56 | 1,03 | 0,47 | 0,41 | 0,48 | 0,12 | 0,22 | 0,68 |
| 59 | BM37 | – | – | 2,69 | 1,15 | 0,52 | 0,89 | 0,38 | 0,45 | 0,5 | 0,17 | – | 0,63 |
| 60 | BM38 | 1,31 | 2,77 | 4,71 | 1,75 | 0,56 | 0,95 | 0,61 | 0,38 | 0,48 | 0,14 | 0,30 | 0,77 |
| 61 | BM39 | 1,24 | – | 4,49 | 1,31 | 0,45 | 0,84 | 0,58 | 0,35 | 0,49 | 0,33 | 0,36 | 0,75 |
| 62 | BM40 | 1,23 | – | 5,77 | 1,62 | 0,56 | 0,92 | 0,58 | 0,28 | 0,51 | 0,17 | 0,34 | 0,75 |

| | | | | | | | | | | | | | |
|----|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| 63 | BM41 | 1,18 | 2,91 | 3,33 | 1,20 | 0,53 | 0,92 | 0,58 | 0,30 | 0,42 | 0,13 | 0,26 | 0,75 |
| 64 | BM63 | 1,30 | 2,64 | 0,94 | 0,99 | 0,54 | 1,60 | 0,43 | 0,40 | 0,65 | 0,28 | 0,21 | 0,66 |
| 65 | BM64 | 1,61 | 2,58 | 0,91 | 0,89 | 0,53 | 1,51 | 0,44 | 0,67 | 0,62 | 0,32 | 0,21 | 0,66 |
| 66 | BM65 | 1,34 | 2,31 | 1,17 | 0,92 | 0,50 | 1,46 | 0,45 | 0,47 | 0,61 | 0,34 | 0,23 | 0,67 |
| 67 | BM61 | 1,67 | 1,98 | – | – | – | 0,87 | 0,29 | – | – | – | 0,23 | 0,57 |
| 68 | BM68 | 1,34 | – | – | – | – | 0,89 | 0,59 | 0,28 | 0,47 | – | – | 0,75 |
| 69 | BM23 | 1,14 | 2,74 | 4,44 | 1,43 | 0,69 | 1,14 | 0,44 | 0,41 | 0,63 | 0,10 | 0,37 | 0,67 |
| 70 | BM24 | 1,58 | 4,3 | 3,42 | 1,49 | 0,53 | 1,36 | 0,55 | 0,52 | 0,58 | 0,17 | 0,31 | 0,73 |
| 71 | BM25 | 1,89 | 5,51 | 6,06 | 1,92 | 0,51 | 2,21 | 0,76 | 0,49 | 0,52 | 0,17 | 0,47 | 0,86 |
| 72 | BM26 | 1,72 | 4,15 | 13,0 | 2,18 | 0,55 | 2,04 | 0,76 | 0,46 | 0,55 | 0,23 | 0,72 | 0,86 |
| 73 | BM42 | 0,62 | 2,23 | 6,15 | 1,36 | 0,48 | 1,25 | 0,37 | 0,52 | 0,66 | – | 0,12 | 0,62 |
| 74 | BM43 | 1,2 | 2,65 | 4,02 | 1,61 | 0,55 | 1,47 | 0,36 | 0,54 | 0,64 | – | 0,17 | 0,61 |
| 75 | BM69 | 1,61 | 9,12 | 1,08 | 1,00 | 0,32 | 1,27 | 0,32 | – | – | 0,08 | 0,27 | 0,59 |
| 76 | BM70 | – | 5,94 | – | – | – | 1,33 | 0,37 | 0,34 | – | – | 0,11 | 0,62 |
| 77 | BM62 | – | 1,06 | – | – | – | 0,50 | 0,5 | – | 0,30 | – | – | 0,70 |

„–” brak związków lub stężenia zbyt niskie aby obliczyć wartość wskaźnika

¹⁾ pole powierzchni pików fenantrenu przeliczono na podstawie wartości response factor oznaczonego z analizy GC-FID.

2.3.2.2.1. Wyniki analiz pyłu emitowanego z wybranych źródeł

Materiał analityczny stanowiły ekstrakty próbek:

- popioły lotne pochodzące ze spalania węgla kamiennego w EC. Szombierki, E. Skawina, spalania węgla brunatnego w E. Bełchatów, ze współspalania węgla kamiennego z biomasą w EC. ELCHO, oraz spalania węgla kamiennego i peletów z drewna z drzew iglastych w kotle małej mocy w instalacji badawczej IPIŚ PAN;
- pył pochodzący z niezorganizowanej emisji z baterii koksowniczej K. Radlin;
- pył pobrany ze spalin z silników spalinowych ZI i ZS.

Poniżej przedstawiono *wyniki badań nad popiołami lotnymi ze spalania węgla kamiennego, brunatnego i współspalania węgla kamiennego z biomasą*. Próbkę określano nazwą, według charakterystyki próbki podanej w Tabeli 6, a w niektórych przypadkach określano nazwą obiektu, z którego pochodzą.

Typ spalanego paliwa zaważył na uzyskanych rezultatach, co wynikało z różnej charakterystyki geochemicznej paliw i warunków spalania.

W pyłach pochodzących ze spalania węgla kamiennego *n*-**alkany** były związkami organicznymi występującymi w najwyższych stężeniach. profile obejmujące zakres od *n*-C₁₄ do *n*-C₃₅, były zasadniczo monomodalne (rzadziej słabo bimodalne), z maksimum stężeń w przedziale *n*-C₂₅-*n*-C₂₉. Jak pokazano na Rysunku 34, wyraźnie zaznacza się przewaga związków o długich łańcuchach węglowych (> *n*-C₂₃). Ten trend odzwierciedlają wartości stosunku sum długo- i krótkołańcuchowych *n*-alkanów S2/S1 przekraczające 1,5, a dla popiołów lotnych z Elektrociepłowni Szombierki i Skawina znacznie wyższe (Tabela 13 i Tabela 14, cz. 1).

W celu lepszego zobrazowania profili podzielono pełny zakres *n*-alkanów na trzy mniejsze zakresy: *n*-C₁₄-C₁₈, *n*-C₁₉-C₂₄ i *n*-C₂₅-C₃₆ obliczając ich względne % zawartości w ekstraktach (Tabela 14). Z wyjątkiem próbki węgla kamiennego z Elektrowni Jaworzno (37,6 %) lekkie *n*-alkany *n*-C₁₄-C₁₈, występowały w pyłach z instalacji w przedziale od 1,5 do 10,2 (średnio 5,1 %), *n*-alkany o średniej długości łańcucha *n*-C₁₉-C₂₄ w przedziale od 11,6 do 42,3 % (średnio 26,9 %), a najcięższe *n*-C₂₅-C₃₆ w przedziale od 48,4 do 88,2% (średnio 68,0%). Najbogatszy w związki lekkie był węgiel kamienny energetyczny (BM 27).

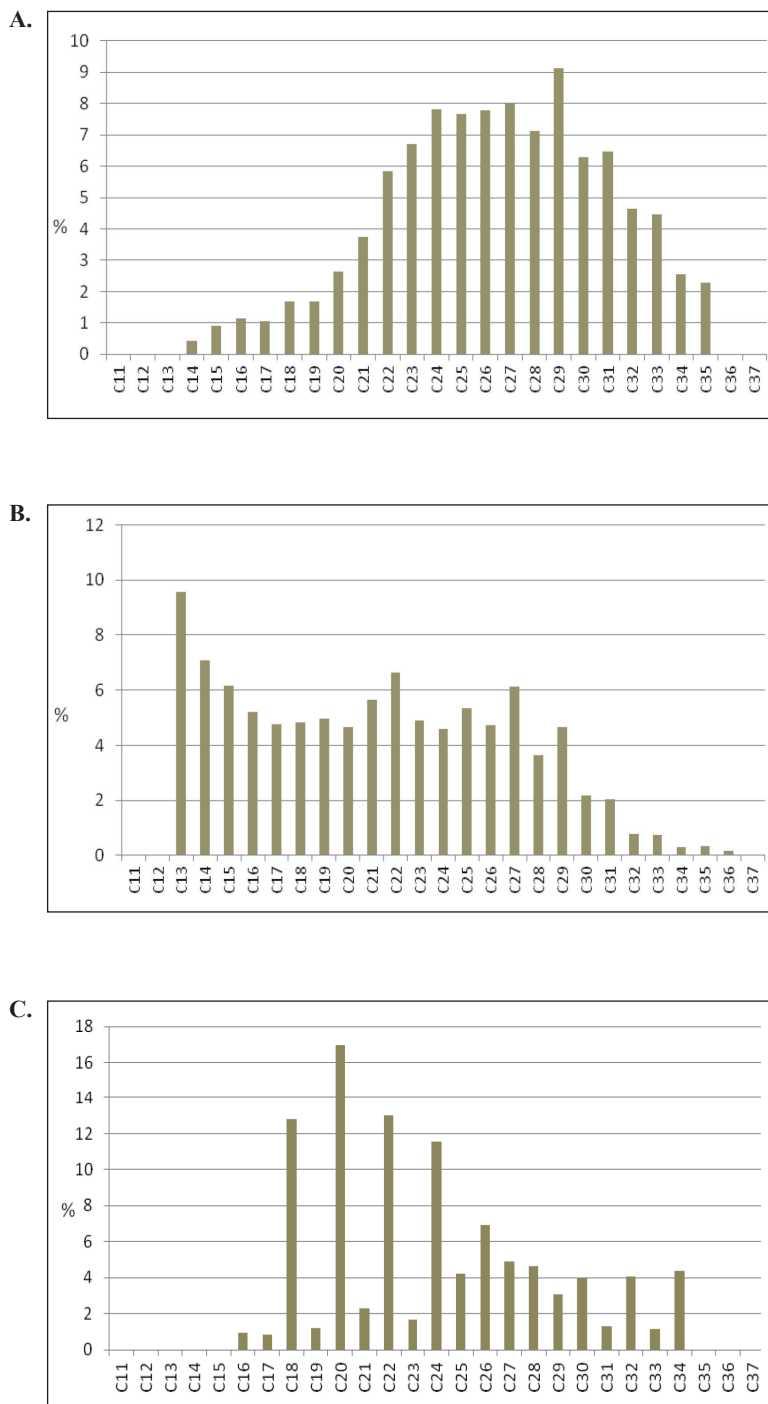
Obrys profilu *n*-alkanów próbek pyłów emitowanych z różnych źródeł jest prawie gładki, z bardzo słabo zaznaczoną przewagą związków o nieparzystej ilości atomów węgla w cząsteczce dla *n*-alkanów długołańcuchowych (Rysunek 27A i B). Wartości Carbon Preference Index (CPI, Tabela 14, cz. 1) mieściły się z przedziale od 1,00 do 1,56, co koresponduje ze stopniem uwęglenia używanych węgli kamiennych, próbką odnośnikową węgla energetycznego oraz wartościami podanymi w literaturze dla węgla kamiennych GOP (Bray i Evans

1963, Kotarba i Clayton 2003, Fabiańska i in. 2003 i 2013). Podobny charakter miał profil *n*-alkanów w próbce z kotła CO małej mocy. Natomiast odmienny charakter geochemiczny miał ekstrakt próbki z E. Bełchatów wykorzystującej węgle brunatne, o CPI = 3,67, odpowiadającej niskiemu stopniowi uwęglenia materii organicznej.

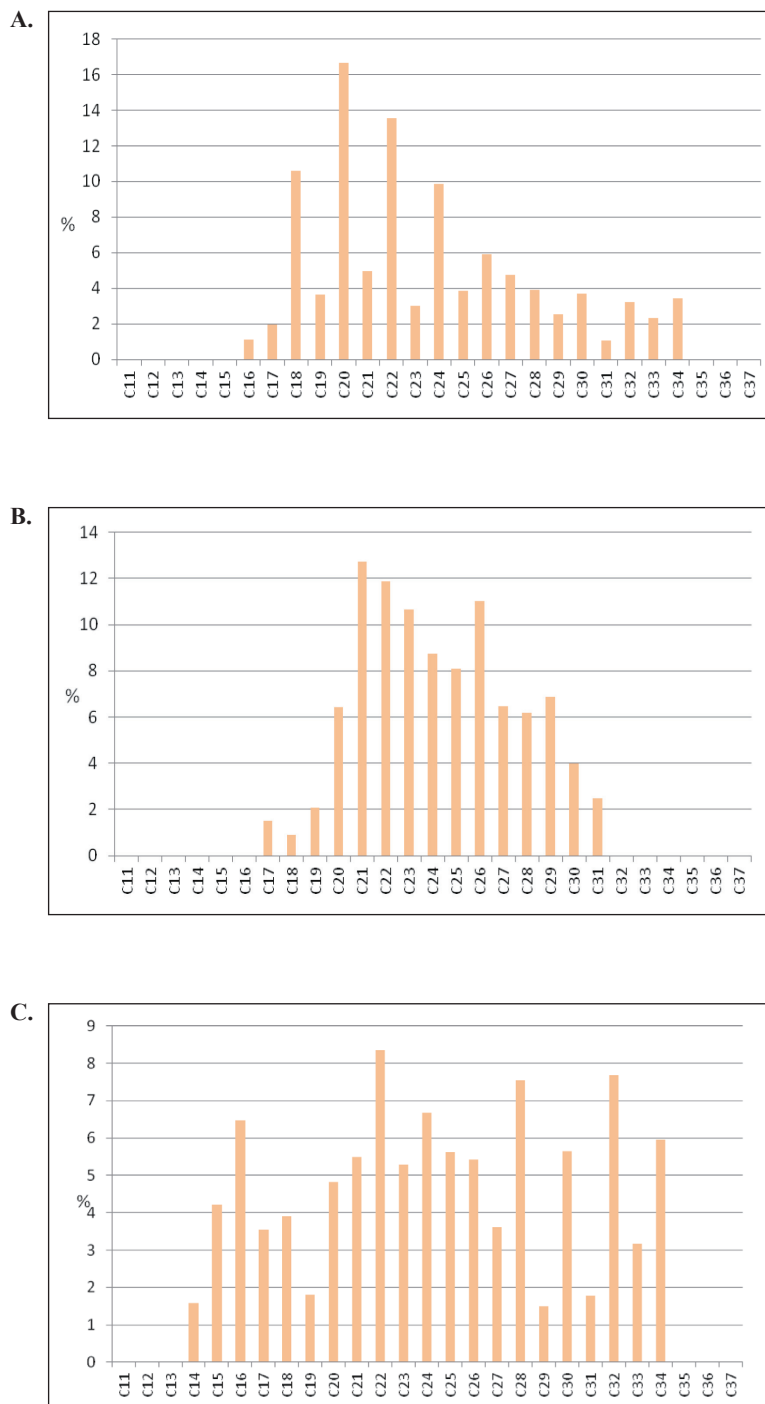
Próbki pochodzące z EC. Elcho były wyjątkowo ubogie w związki pochodzenia geochemicznego (z węgla kamiennego), w tym także w *n*-alkany, a główne zachowane związki organiczne pochodziły ze współspalanej biomasy (Tabela 14 i Tabela 15). Profile *n*-alkanów w tej grupie próbek znacznie różnią się od tych wykazywanych przez pyły pochodzące ze spalania samego węgla, są krótsze *n*-C₁₆ do *n*-C₃₆, z większym udziałem związków o średniej długości łańcucha węglowego (średnio 42,3%) (Rysunek 27C). Mniejszy jest udział w profilu związków o najdłuższych łańcuchach węglowych, niż to było w przypadku spalania samych węgli kamiennych. Wartości CPI są poniżej 1,0 (0,54–0,99), wskazując na dominację *n*-alkanów o parzystej ilości atomów węgla w cząsteczkach. Zjawisko to można zauważyć także w przypadku związków lekkich (Rysunek 27C). Wszystkie te cechy uprawniają do stwierdzenia, że w tych ekstraktach *n*-alkany pochodzą z biomasy, tym bardziej, że jednocześnie w tych próbkach nie zachowały się inne związki pochodzenia geochemicznego, takie jak pentacykliczne triterpenoidy, czy sterany.

Nie stwierdzono różnicy w rodzaju i ilości WWA i biomarkerów pomiędzy popiołem lotnym pobranym za urządzeniem odpylającym i popiele lotnym zatrzymanym w urządzeniu odpylającym (multicyklon lub elektrofiltr).

W przeciwieństwie do próbek popiołów lotnych ze spalania węgli kamiennych, *n*-alkany w ekstraktach pyłów pochodzących ze spalin z silników samochodowych ZI i ZS, spalających odpowiednio benzyny i olej napędowy, stanowią składniki obecne w niskich stężeniach. Zakresy w tych ekstraktach są mniejsze, w przedziale *n*-C₁₅–*n*-C₃₄, a w wielu próbkach nawet *n*-C₁₇–*n*-C₃₁ (Rysunek 28). Maksimum monomodalnych profili zazwyczaj przypada na przedział *n*-C₁₉–*n*-C₂₃ lub *n*-C₁₆–*n*-C₁₈. Wartości CPI są zmienne i oscylują w części próbek wokół 1,0 (Tabela 14, cz. 1), przy gładkim obrysie chromatogramu jonowego *m/z* = 71, w niektórych próbkach spadają znacznie poniżej 1,0, świadcząc o przewadze *n*-alkanów o parzystej ilości atomów węgla w cząsteczce, dobrze widocznej dla związków lekkich w tych próbkach (Rysunek 28A). Z kolei w przypadku próbek BM73 i BM74 pyłów pochodzących z silników ZI wartości CPI wynoszą powyżej 2,0 (Rysunek 28C). Podobne znaczne zróżnicowanie wykazują względne procentowe zawartości trzech grup *n*-alkanów oraz stosunku długo- do krótkołańcuchowych *n*-alkanów (Tabela 14, cz. 1).



Rysunek 27. Reprezentatywne profile *n*-alkanów w badanych ekstraktach próbek:
 A. popiół lotny z węgla kamiennego (BM6), B. węgiel kamienny energetyczny (BM27),
 C. popiół lotny ze współspalania węgla kamiennego i biomasy (BM45)



Rysunek 28. Reprezentatywne profile n -alkanów w badanych ekstraktach próbek pyłu ze spalin: A. silnik ZS UDC (BM54), B. silnik ZS (BM33), C. silnik ZS (BM66)

Acykliczne isoprenoidy ($m/z = 71, 183$), których głównymi przedstawicielami są pristan (Pr) i fitan (Ph), występowały prawie we wszystkich badanych ekstraktach próbek pyłów pochodzących z instalacji, z wyjątkiem bardzo ubogich w związki geochemiczne ekstraktów pyłów z silników spalinowych. W geochemii organicznej związki te są stosowane do oceny tlenowości środowiska sedymentacyjnego materii organicznej, korelacji rop naftowych z kerogenem źródłowym lub ropa-ropa naftowa, oraz oszacowania stopnia wymywania wodą lub biodegradacji (Didyk i in. 1978, Volkman 1988, Leythausen i Schwartzkopf 1985, Palmer 1993, Peters i in. 2005). W popiołach lotnych ze spalania węgla kamiennego średnia wartość stosunku Pr/Ph wynosiła 1,42, Pr/ n -C₁₇ – 1,13, a Ph/ n -C₁₈ – 0,59. Znaczne obniżenie wartości Pr/Ph w próbkach ze współspalania węgla kamiennego i biomasy (średnia 0,22), w porównaniu z wartościami dla próbek ze spalania samego węgla kamiennego, wynika z prawdopodobnego termicznego usunięcia lżejszych związków, w tym pristanu lub, dodatku n -alkanów z innych źródeł (biomasa).

Pentacykliczne triterpenoidy (hopany i moretany) ($m/z = 191$) występowały w badanych próbkach popiołu lotnego ze spalania węgla kamiennych w zakresie od 18 α (H)-22,29,30-trisnorneo-hopanu (skrót: Ts) do 17 α (H),21 β (H)-29-pentakishomohopanu (skrót: C₃₅ $\alpha\beta$), przy czym w większości przypadków zakres kończył się na 17 α (H),21 β (H)-29-trishomohopanie (skrót: C₃₃ $\alpha\beta$) (Rysunek 29). Cecha ta jest typowa dla wielu węgla kamiennych, w tym węgla z GZW (Fabiańska i in. 2003 i 2013). Może być ona zastosowana do różnicowania materii organicznej węgla kamiennych (kerogen typu III) oraz materii pochodzenia algowo-bakteryjnego (kerogeny I-II) (Rysunek 29A). Najwyższe stężenia w wykazuje seria hopanów o konfiguracji 17 α (H),21 β (H) (skrót $\alpha\beta$), przy tylko jednym moretanie C₃₀ $\beta\alpha$ obecnym w wyższych stężeniach (konfiguracja 17 β (H),21 α (H)). Brak jest tu hopanów o biologicznej konfiguracji 17 β (H),21 β (H), co jest zgodne ze stopniem uwęglenia badanego paliwa kopalnego. Nieco odmienny typ profilu prezentuje próbka węgla energetycznego z Elektrowni Jaworzno ze względu na prawdopodobnie niższy stopień uwęglenia spalanego węgla w tej instalacji. Stwierdzono tu obecność serii moretanów, a także jednego hopanu o konfiguracji $\beta\beta$ C₃₀ $\beta\beta$ (Rysunek 29B). Charakterystyczną cechą niektórych jest zanik Ts, a często także Tm (17 α (H)-22,29,30-trisnorhopan), co można przypisać wpływowi procesów termicznych podczas spalania. Podobne zjawisko stwierdzono przy badaniu laboratoryjnie pozyskanych pirolizatów węgla kamiennych (Fabiańska i Matuszewska 1998, Furmann 2008).

O ile pentacykliczne triterpenoidy występowały praktyczne w każdej próbce popiołów lotnych pochodzącej ze spalania węgla kamiennych, niezależnie od rodzaju kotła, o tyle związki te były rzadkie w próbkach pyłu ze spalin z silników spalinowych, a zupełnie brakowało ich w próbkach popiołu lotnego pochodzącego ze współspalania biomasy i węgla kamiennych. Tylko jedna próbka zawierała niewielkie ilości dwóch diastereomerów

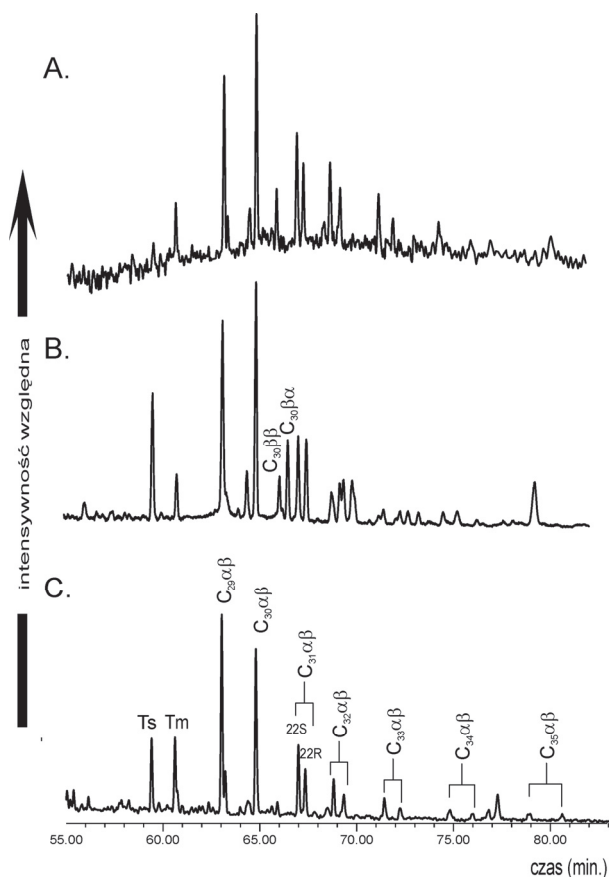
17 α (H),21 β (H)-29-homohopanu, wystarczające do policzenia ich stosunku (Tabela 13 i Tabela 14 cz. 1).

Na podstawie pól powierzchni pików hopanów i moretanów obliczono wartości wskaźników geochemicznych (Tabela 13). Wartości stosunku 17 α (H),21 β (H)-29-homohopanu 22S (konfiguracja geochemiczna) do sumy (17 α (H),21 β (H)-29-homohopanu 22S i 17 α (H), 21 β (H)-29-homohopanu 22R (konfiguracja biochemiczna) (skrót: C₃₁S/(S+R)) mieściły się w przedziale od 0,52 do 0,64, co odpowiada wartościom refleksyjności wityrnytu R₀ = 0,7–0,8% (środek katagenezy), czyli koresponduje z wartościami typowymi dla węgla kamiennych. Na tym etapie ewolucji termicznej materii organicznej oba diastereomery znajdują się w stanie równowagi termodynamicznej, a wartość wskaźnika ustala się na około 0,60. Niska wartość tego wskaźnika w przypadku popiołu lotnego ze spalania węgla brunatnego również odpowiada wczesnemu etapowi ewolucji termicznej, tj. diagenezie (0,09). Wartości tego wskaźnika dla pyłów pochodzących z silników ZS wahają się w granicach od 0,32 do 0,65, odpowiadających końcowi diagenezy i środkowi katagenezy. Jednak, ze względu na niskie zawartości pentacyklicznych triterpanów w tych próbkach obliczenia te są obciążone większym błędem, niż w przypadku popiołów lotnych pochodzących ze spalania węgla kamiennych. Wartości stosunku Ts/(Ts+Tm) (Tabela 13) mieściły się w przedziale od 0,47 do 0,74 dla popiołów lotnych pochodzących ze spalania węgla kamiennego i od 0,40 do 0,65 dla pyłu ze spalin z silników ZS (Tabela 14, cz. 1). Wspomniany wyżej zanik Ts i Tm pod wpływem temperatury podczas spalania zaburza wartości tego parametru, stąd węgiel o niskim stopniu uwęglenia używany w E. Jaworzno wykazuje najwyższą wartość tego wskaźnika, a próbki pyłu z silników spalających paliwa ropopochodne – niskie wartości. W wielu próbkach popiołów lotnych oba te związki, lub tylko Ts, zanikły. Wartości stosunku 17 β (H),21 α (H)-29-hopanu C₃₀ do sumy 17 α (H),21 β (H)-29-hopanu C₃₀ i 17 β (H),21 α (H)-29-hopanu C₃₀) dla popiołów lotnych ze spalania węgla kamiennych mieściły się w przedziale 0,07–0,35 i w przedziale 0,06–0,19 dla pyłów ze spalin z silników ZS. 18 α -30-Norneohopan był stosunkowo rzadko pojawiającym się związkiem, ze względu na zbyt niską dojrzałość termiczną paliw. Wartości stosunku 18 α -30-norneohopanu (C₂₉Ts) do sumy 18 α -30-norneohopanu i 17 α (H),21 β (H)-30-norhopanu C₂₉ (skrót: C₂₉Ts/(C₂₉+C₂₉Ts)) dla popiołów lotnych ze spalania węgla kamiennych mieściły się przedziale 0,07–0,22, a dla pyłów ze spalin z silników ZS w przedziale 0,14–0,18 (3 próbki).

Wartości wskaźników opartych na hopanach i moretanach potwierdzają, że zasadnicze cechy geochemiczne profilu pentacyklicznych triterpanów nie ulegają zmianie pod wpływem procesu spalania, z wyjątkiem zaniku Ts i Tm.

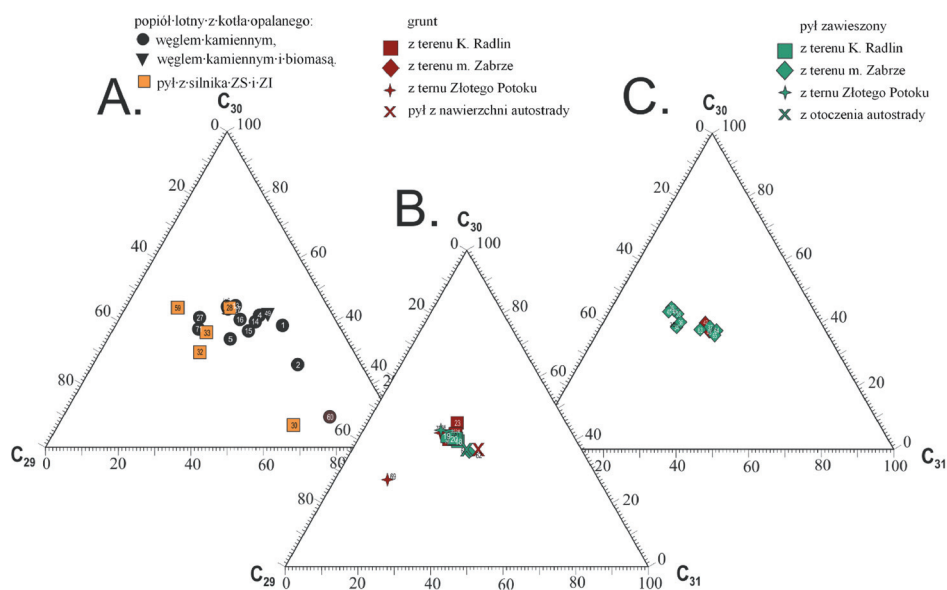
Na podstawie fragmentogramów trzech grup pentacyklicznych triterpanów C₂₉, C₃₀ i C₃₁ obliczono ich względne procentowe zawartości w ekstraktach próbek. Diagram trójkątny na Rysunku 35A i Tabela 14 (cz. 2), prezentują

uzyskane wyniki dla popiołów lotnych i pyłu z silników ZS.i ZI. W większości ekstraktów popiołów lotnych pochodzących ze spalania węgla kamiennych norhopany (C_{29}) wykazywały najniższe względne zawartości, a homohopany C_{31} – najwyższe. Próbka popiołu lotnego ze współspalania węgla kamiennego i biomasy wykazywała skład zbliżony do typowych węgla kamiennych. Znacznie odbiegał profil popiołu lotnego z E. Bełchatów, o niskiej zawartości względnej hopanów C_{30} . Pyły pochodzące ze spalin z silników ZS wykazywały większy rozrzut typów profili niż popioły lotne ze spalania węgla kamiennego, przy czym zaznacza się tendencja do przesunięcia w kierunku wysokich zawartości C_{29} i C_{30} , a niskich C_{31} (podobna do trendu znalezionej dla próbek pyłu zawieszonego pobranych w mieście, np. na ruchliwym skrzyżowaniu w centrum Zabrze).

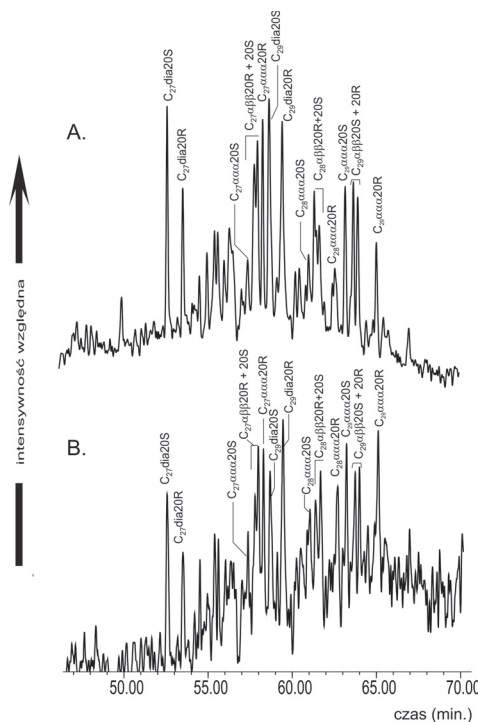


Rysunek 29. Typowe fragmentogramy pentacyklicznych triterpanów w badanych ekstraktach próbek ($m/z = 191$): A. popiół lotny z węgla kamiennego (BM17), B. węgiel kamienny energetyczny (BM27), C. pył z silnika ZS (BM33)

Sterany, których typowy fragmentogram ($m/z = 217$) przedstawia Rysunek 31, znaleziono jedynie w niektórych popiołach lotnych pochodzących ze spalania węgla kamiennego oraz w nielicznych próbkach pyłów ze spalin z silników ZS. We wszystkich ekstraktach zawartości steranów są bardzo niskie. W większości próbek popiołów lotnych pochodzących ze spalania z węgla kamiennego względne zawartości procentowe stigmastanów C_{29} i cholestanów C_{27} są zbliżone, a wartości ich stosunku oscylują około 1,0 (Tabela 14, cz. 2), co potwierdza zastrzeżenia podniesione przez szereg autorów odnośnie do różnicowania się profili tych związków zależnie od typu kerogenu (Huang i Meinschein 1978, Grantham 1986, Peters i in. 2005). Dystrybucje steranów, ze względu na niskie stężenia tych związków, są trudne do interpretacji, jednak obliczono niektóre ze wskaźników geochemicznych dojrzałości termicznej opartych na tych związkach (Tabela 13 i Tabela 14, cz. 2). Wartości stosunku $5\alpha(H), 14\alpha(H), 17\alpha(H) C_{29}$ steranu 20S do sumy $5\alpha(H), 14\alpha(H), 17\alpha(H) C_{29}$ steranu 20S i $5\alpha(H), 14\alpha(H), 17\alpha(H) C_{29}$ steranu 20R (skrót: $C_{29} 20S/(20S+20R)$) mieściły się w przedziale 0,30 do 0,49 dla popiołów lotnych pochodzących ze spalania węgla kamiennych i od 0,50 do 0,63 dla pyłów z silników ZS, czyli nie osiągały swojej najwyższej wartości. Podobnie stosunek sumy $5\alpha(H), 14\beta(H), 17\beta(H) C_{29}$ steranów do sumy wszystkich stigmastanów C_{29} (skrót: $\alpha\beta\beta/(\alpha\alpha\alpha + \alpha\beta\beta)$) przyjmował wartości w przedziale od 0,31 do 0,46 dla popiołów lotnych pochodzących ze spalania węgla kamiennych i od 0,49 do 0,59 dla pyłów z silników ZS.



Rysunek 30. Względne procentowe zawartości trzech grup triterpanów pentacyklicznych C_{29} , C_{30} i C_{31} w badanych ekstraktach próbek: A. pył lotny z kotłów i pyłów z silników samochodowych, B. gruntów i pyłu z powierzchni autostrady A4, C. pyłu zawieszonego i gruntów



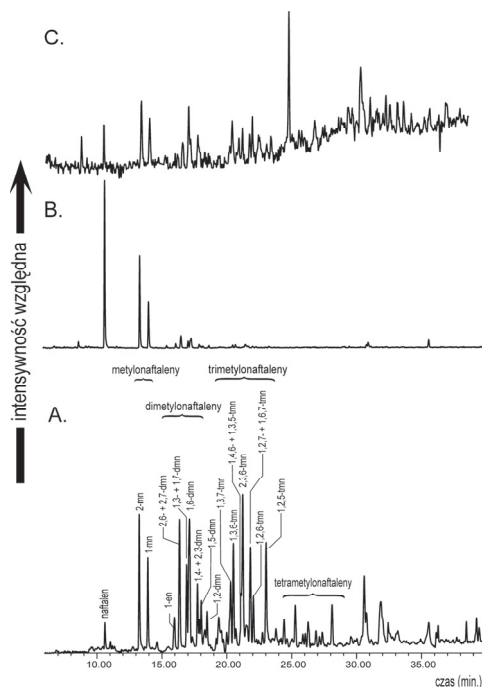
Rysunek 31. Reprezentatywne fragmentogramówsteranów ($m/z = 217$) w badanych ekstraktach próbek: A. z silnika ZS (BM33); B popiół lotny z węgla kamiennego (BM13)

Alifatyczne pochodne węglowodorów aromatycznych stanowiły związki występujące w szerokim przedziale pochodnych w ekstraktach próbek pochodzących ze spalania paliw. Rysunek 37 przedstawia fragmentogramy alifatycznych pochodnych naftalenu, występujące w przedziale od metylo- do tetrametylonaftalenów, Rysunek 38 fragmentogramy alifatycznych pochodnych fenantrenu, Rysunek 39 – metylowych pochodnych bifenyli, Rysunek 40 – metylowych pochodnych chryzenu i pirenu. Średnie wartości wskaźników geochemicznych obliczonych na podstawie alkilonaftalenów kształtowały się następująco dla próbek popiołów lotnych ze spalania węgla kamiennych: MNR (*Methylnaphthalene Ratio*) – 0,78, DNR (*Dimethylnaphthalene Ratio*) – 2,01, TNR-1 (*Trimethylnaphthalene Ratio*) – 2,64, TNR-2 – 1,42 i TNR-5 – 0,48. Zawartości metylo-, dimetylo- i trimetylonaftalenów względem siebie były zróżnicowane, w większości próbek związki lżejsze występowały w niższych stężeniach, jak widać to na Rysunku 37A i C, ale zdarzały się i takie próbki, w których naftalen i metylonaftaleny miały wyższe stężenia niż pochodne z większą liczbą podstawników (Rysunek 32B).

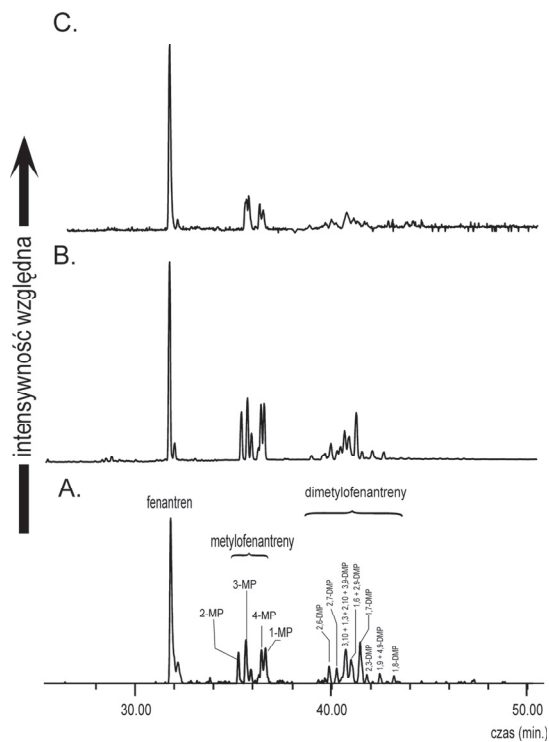
Popioły lotne pochodzące ze współspalania biomasy i węgla kamiennych nie zawierały alkilowych pochodnych naftalenu. Pyły ze spalin z silników ZI i ZS również były ubogie w związki lekkie (do 170 a.j.m), jednak znaleziono je

w kilku próbkach. Średnie wartości wskaźników geochemicznych policzonych na podstawie alkilonaftalenów kształtowały się następująco: MNR (*Methylnaphthalene Ratio*) – 1,15, DMR (*Dimethylnaphthalene Ratio*) – 3,01, TNR-1 (*Trimethylnaphthalene Ratio*) – 0,66, TNR-2 – 0,63 i TNR-5 – 0,44. Wartości wskaźników prezentuje Tabela 15.

Alkilowe pochodne fenantrenu (Rysunek 34) obejmowały zidentyfikowane izomery strukturalne metylo- i dimetylofenantrenów. Metylofenantrenom ($m/z = 192$) często towarzyszyły także metyloantraceny. Pochodne fenantrenu pojawiały się we wszystkich popiołach lotnych pochodzących ze spalania węgla kamiennego, próbce popiołu lotnego z E. Bełchatów spalającej węgiel brunatny, oraz w znacznej części próbek pyłów pyłu ze spalin z silników ZS, co sprawia, że wskaźniki na nich oparte są znacznie bardziej użyteczne niż wskaźniki oparte na alkilonaftalenach. Dla popiołów lotnych ze spalania węgla kamiennych średnie wartości kształtowały się następująco: MPI-1 (*Methylphenanthrene Index*) – 0,37, MPI-3 – 1,28 i DMPR (*Dimethylphenanthrene Ratio*) – 0,50 (Tabela 15). Należy jednak zwrócić uwagę, że wartości MPI – dla niektórych próbek popiołów lotnych ze spalania węgla kamiennych są wyraźnie niższe, być może ze względu na niskie stężenia izomerów prowadzące do wyższych błędów przy integracji.



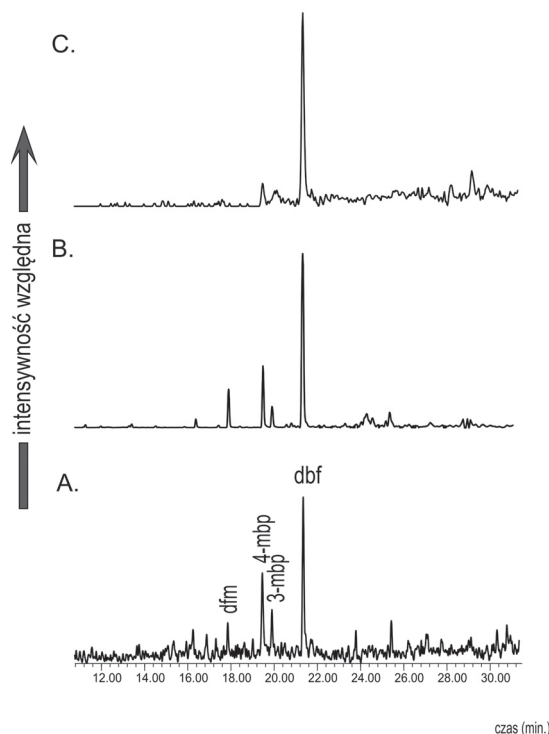
Rysunek 32. Reprezentatywne fragmentogramy alkilonaftalenów ($m/z = 128 + 142 + 156 + 170 + 184$) w badanych ekstraktach próbek: A. popiół lotny z węgla kamiennego (BM1); B. popiół lotny z węgla kamiennego (BM5); C. pył z silnika ZS (BM74); mn – metylonafalen, dmn – dimetylonafalen, tmn – trimetylonafalen



Rysunek 33. Reprezentatywne fragmentogramy alkilofenantrenów ($m/z = 178 + 192 + 206$) w badanych ekstraktach próbek: A. popiół lotny z węgla kamiennego (BM17); B. węgiel kamienny energetyczny (BM27); C. pył z silnika ZS (BM74); MP – metylofenantren, DMP – dimetylofenantren

Wartości MPI-1 posłużyły do obliczenia wartości teoretycznej refleksyjności wityrnytu paliw kopalnych R_c na podstawie wzoru zaproponowanego przez Radkego i in. (1986) (Tabela 13). Wartości dla ekstraktów pyłów pochodzących z węgla kamiennego odpowiadały wartościom typowym dla spalanych węgli kamiennych, choć wydają się być trochę zaniżone (średnia $R_c = 0,62\%$). Niska wartość R_c dla popiołu lotnego z E. Bełchatów odpowiada niskiemu stopniowi uwęglenia spalanego tam węgla brunatnego, które znajdują się poza zakresem tego wskaźnika. Dla pyłów ze spalin z silników ZS wartości R_c , ogólnie znacznie wyższe niż wartości stwierdzone dla węgli kamiennych, wykazywały większy rozrzut: od 0,49 do 0,99 (średnio 0,72%).

Profile alkilobifenyli obejmowały bifenyl ($m/z = 154$), metylo- i dime-tylobifenyne ($m/z = 168$ i 182) (Rysunek 34). Te ostatnie związki występowały jednak w tak niskich stężeniach w ekstraktach, że ich interpretacja nie była możliwa. Wartości stosunku metylobifenyli do dibenzofluorenu (Tabela 13) mieszczą się w przedziale dla popiołów lotnych ze spalania węgli kamiennych od 0,04 do 0,90, a dla pyłów ze spalin z silników ZI i ZS w przedziale

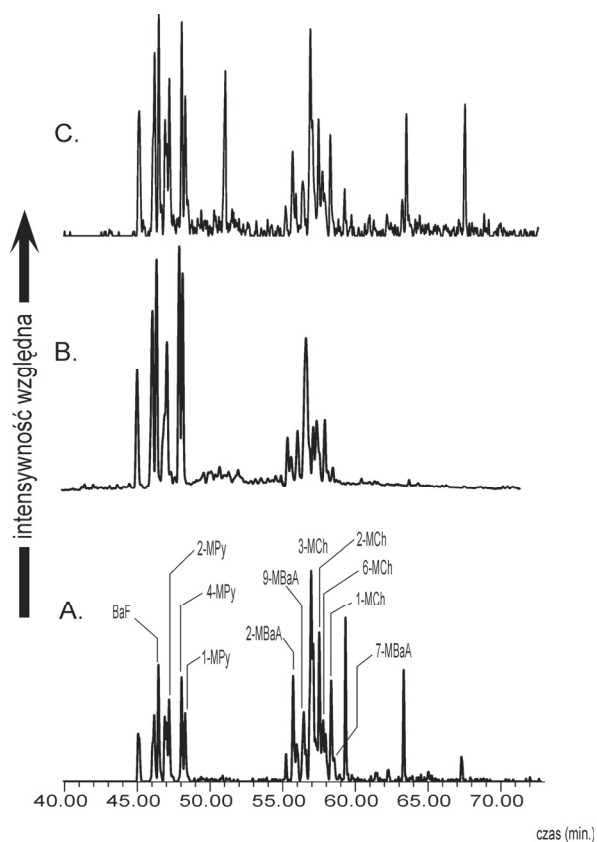


Rysunek 34. Reprezentatywne fragmentogramy metylobifenyli ($m/z = 168$) w badanych ekstraktach próbek: A. popiół lotny z węgla kamiennego (BM2), B. węgiel kamienny energetyczny (BM27); C. pył z silnika ZS (BM74); dbf – dibenzofluoren, mbp – metylobifenyl, dfm – difenylometan

od 0,02 od 0,28 (Tabela 15). Bardzo wysoki rozrzut wartości dla węgli kamiennych o zbliżonych do siebie właściwościach geochemicznych i stopniu uwęglenia wskazuje na ograniczoną przydatność tego wskaźnika w badanym przypadku. Wynika to z niskich mas cząsteczkowych metylobifenyli i dibenzofluorenu. Profile większości związków lekkich wykazują znacznie wyższy wpływ procesu spalania niż profile związków o wyższych masach cząsteczkowych.

Dystrybucja metylopirenów ($m/z = 216$) obejmuje następujące zidentyfikowane izomery: 2-, 4- i 1-metylopiren (Rysunek 35) (Kruge 2000). Związki te nie podlegały przemianom zarówno w popiołach lotnych ze spalania węgla kamiennych, jak i w pyłach pochodzących ze spalin z silników ZS. Podobnie jak w przypadku innych grup związków, popioły lotne ze współspalania biomasy i węgla kamiennego zawierały niewielkie ilości tych związków, z wyjątkiem jednej próbki (BM48). Stosunek metylopirenów (MPyR, Tabela 13) dla węgli kamiennych wynosił średnio 0,55, a dla pyłów z silników ZS 0,60 (Tabela 15).

Metylochryzeny ($m/z = 242$) obejmują następujące zidentyfikowane izomery strukturalne: 3-, 2-, 6- oraz 1-metylochryzen. Na ich chromatogramie są widoczne także 2-, 9- i 7-metylobenzo(*a*)antracen (Rysunek 35), używane do obliczenia wskaźnika metylochryzenów (Tabela 13, wg wzoru Krüge 2000). Wartości średnie tego stosunku dla popiołów lotnych z węgla kamiennych wynosiły 0,72 i zostały policzone jedynie dla kilku próbek, w których te związki zostały znalezione. Dla pyłów z silników ZS średnia wynosiła 0,16 (Tabela 15). Pomimo, że w pyłach emitowanych z wybranych źródeł metylochryzeny występują rzadko, to związki te, podobnie jak metylopireny, zostały znalezione niemal we wszystkich ekstraktach próbek gruntów oraz ekstraktach pyłu zawieszonego w stężeniach wystarczająco wysokich dla obliczenia odpowiednich wskaźników (Tabela 15).



Rysunek 35. Reprezentatywne fragmentogramy metylopirenów ($m/z = 216$) oraz metylochryzenów i metylobenzo(*a*)antracenów ($m/z = 242$) w badanych ekstraktach próbek: A. popiół lotny z węgla kamiennego (BM17), B. węgiel kamienny energetyczny (BM27); C. pył z silnika ZS (BM28); BaF – benzo(*a*)fluoranten, MPy – metylopiren, MBaA – metylobenzo(*a*)antracen

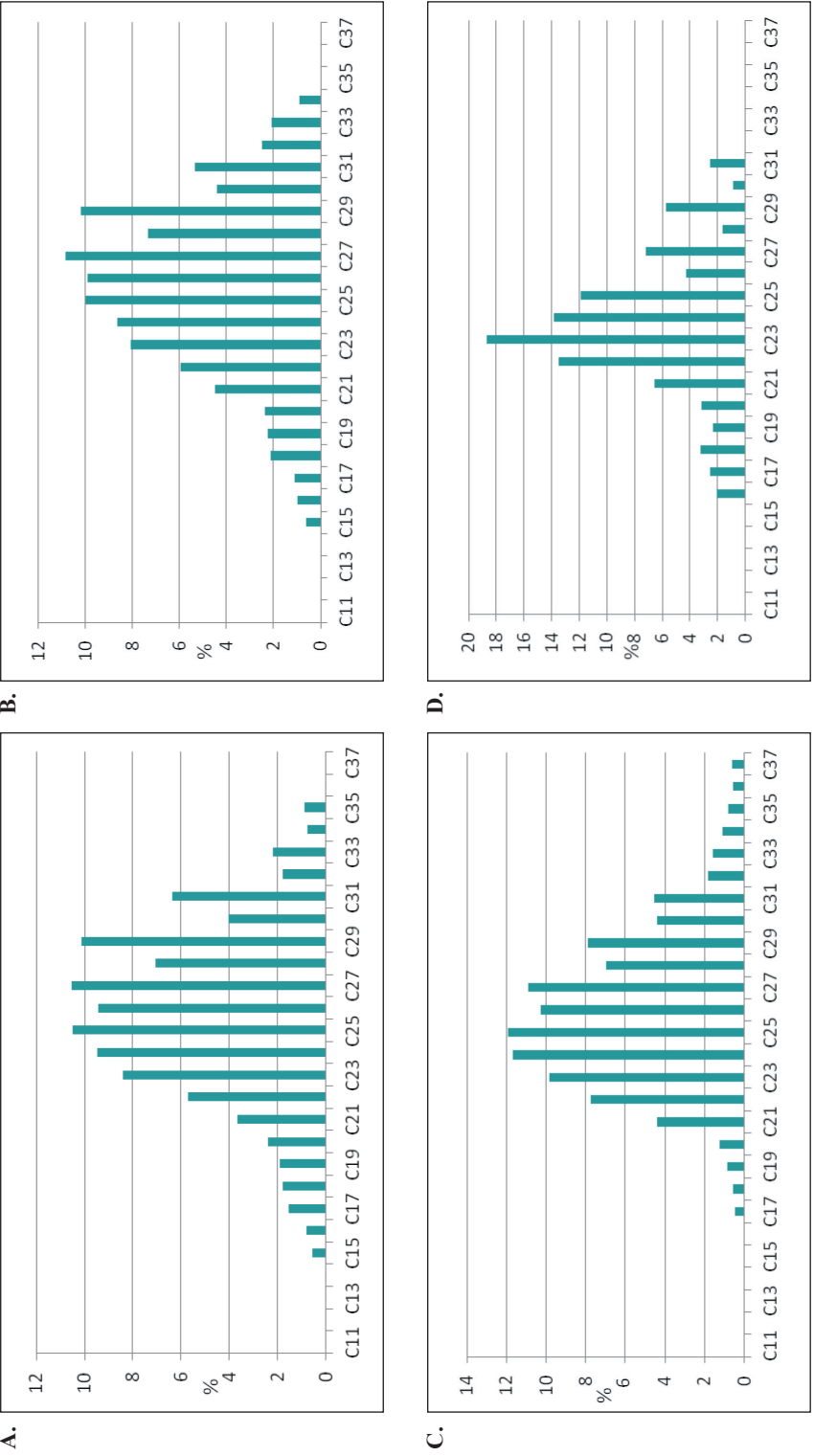
2.3.2.2.2. Wyniki analiz pyłu zawieszonego w powietrzu

Badane ekstrakty pyłu zawieszonego obejmują próbki pobrane w następujących punktach:

1. w Zabrzu: 3 punkty poboru w poniższym tekście opisane następująco:
 - Zabrze 1 – teren IPiŚ PAN;
 - Zabrze 2 – ruchliwe skrzyżowanie ulic;
 - Zabrze 3 – dzielnica mieszkaniowa;
2. teren K. Radlin,
3. teren odniesienia wieś Złoty Potok,
4. autostrada A4.

We wszystkich próbkach tej serii ***n*-alkany**, występujące w przedziale $n\text{-C}_{13}\text{-}n\text{-C}_{37}$, stanowią związki obecne w najwyższych stężeniach. W porównaniu z pyłami emitowanymi z wybranych źródeł (szczególnie silników ZI i ZS) występuje tu szerszy przedział związków. Profile były monomodalne z maksimum stężeń w przedziale $n\text{-C}_{25}\text{-}n\text{-C}_{29}$. Również w tej grupie próbek zaznacza się przewaga związków o długich łańcuchach węglowych ($> n\text{-C}_{23}$), jeszcze wyraźniejsza niż dla pyłów emitowanych (Rysunek 36). Wartości stosunku sum długości krótkołańcuchowych *n*-alkanów S2/S1 wynoszą od 1,89 do nawet 5,58 (Tabela 13 i Tabela 14, cz. 1). *n*-Alkany o krótkich łańcuchach ($n\text{-C}_{14}\text{-C}_{18}$) stanowią jedynie kilka procent całego profilu, natomiast o średniej długości ($n\text{-C}_{19}\text{-C}_{24}$) od 23,4 do 51,8%, a najdłuższe *n*-alkany ($n\text{-C}_{25}\text{-C}_{37}$) dominują w większości próbek obejmując powyżej 50% do nawet 70% profilu. Najbogatsze w związki lekkie były próbki pyłu zawieszonego pobranego na ruchliwym skrzyżowaniu w centrum Zabrze (Zabrze 2) i na autostradzie A4, zapewne ze względu na dominujący udział pyłów z ruchu samochodowego, a najbogatsze w *n*-alkany o długich łańcuchach były próbki pyłu zawieszonego z okolic K. Radlin (dominujący udział emisji z przeróbki chemicznej węgla). Wszystkie te próbki wykazują przewagę *n*-alkanów o nieparzystej ilości atomów węgla w łańcuchu dla przedziału $n\text{-C}_{25}\text{-C}_{37}$, co odzwierciedlają wartości CPI zawarte w przedziale od 1,11 do aż 3,91. Średnie wartości dla próbek pyłu zawieszonego z Radlina wynosiły 1,42, dla Zabrze 1 i 3 (IPiŚ PAN i dzielnica mieszkaniowa) – 1,39, co zbliża wartości CPI obu tych grup próbek do wartości dla typowych dla węgla kamiennych regionu, ale także typowych dojrzałych rop naftowych. Natomiast znacznie wyższe wartości CPI cechowały próbki pyłu zawieszonego pobrane na skrzyżowaniu w Zabrzu (Zabrze 2) (średnia 2,74) oraz z autostrady A4. Wartość CPI dla próbki ze Złotego Potoku wynosi 1,28, jest więc bliska tej, jakie znaleziono dla próbek pyłu zawieszonego z Zabrze 1 i 3 oraz z okolic K. Radlin.

Pristan i fitan występowały we wszystkich badanych ekstraktach pyłu zawieszonego, niezależnie od miejsca jego poboru. Wartości Pr/Ph wahają się znacznie od 0,21 do 3,43, podobnie jak wartości Pr/ $n\text{-C}_{17}$ i Ph/ $n\text{-C}_{18}$, znajdujące się odpowiednio w przedziałach: 0,76–5,18 i 0,58–2,80. Prawdopodobną przyczyną wahań wartości dla badanych próbek nie jest opisywany w literaturze



Rysunek 36. Reprezentatywne typy profili n-alkanów w badanych ekstraktach próbek pyłu zawieszonego: A. K. Radlin (BM18), B. Zabrze 1 (BM34) C. Złoty Potok (BM68), D. Autostrada A4 (BM 61)

wpływ tlenowości środowiska sedymentacyjnego/typ materii organicznej (Didyk i in. 1979, ten Haven i in. 1987), ale wpływ termiczny procesu spalania, który głównie dotyczy związków lżejszych występujących w wyjściowym paliwie (Fabiańska i Smółka-Danielowska 2012).

Profile pentacyklicznych triterpenoidów w ekstraktach pyłu zawieszonego są podobne do stwierdzonych w pyłach emitowanych z wybranych źródeł i obejmują związki w zakresie od $18\alpha(\text{H})$ -22,29,30-trisnorneohopanu (skrót: Ts) do maksymalnie $17\alpha(\text{H})$, $21\beta(\text{H})$ -29-pentakishomohopanu (skrót: $\text{C}_{35}\alpha\beta$), ale w znacznej części próbek dystrybucja jest krótsza, do $17\alpha(\text{H})$, $21\beta(\text{H})$ -29-bishomohopanu (skrót: $\text{C}_{32}\alpha\beta$), (Rysunek 37). Profile mają charakter typowy dla dojrzałej materii organicznej (Seifert i Moldovan 1980, Peters i in. 2005), z serią hopanów o konfiguracji $17\alpha(\text{H})$, $21\beta(\text{H})$ występującą w najwyższych stężeniach, niskimi stężeniami moretanów i brakiem hopanów o biologicznej konfiguracji $17\beta(\text{H})$, $21\beta(\text{H})$. Wartości wskaźnika $\text{C}_{31}\text{S}/(\text{S}+\text{R})$ oscylują wokoło 0,56, co odpowiada środkowi katagenezy (R_0 przekroczyła wartość 0,7–0,8%), natomiast wartości $\text{Ts}/(\text{Ts}+\text{Tm})$ są znacznie bardziej zróżnicowane (Tabela 14, cz. 1). Dla próbek pyłu zawieszonego z terenu K. Radlin wynoszą średnio 0,82, dla Zabrza 1 i 3 – 0,79, natomiast dla Zabrza 2 (skrzyżowanie w centrum) 0,41 i jest zbliżona do tej, jaką znaleziono dla pyłów emitowanych z silników ZS. Ta ostatnia znacznie niższa wartość może wskazywać na udział związków organicznych pochodzących z materii organicznej o niższym stopniu przeobrażenia termicznego co dobrze koresponduje z podwyższonymi wartościami CPI dla tej grupy próbek (Tabela 14, cz. 1). Podobne cechy wykazywała próbka pyłu zawieszonego z autostrady A4. Natomiast próbkę ze Złotego Potoku cechowały stosunkowo niska wartość wskaźnika $\text{C}_{31}\text{S}/(\text{S}+\text{R})$ – 0,41 i wysoka $\text{Ts}/(\text{Ts}+\text{Tm})$ – 0,70, co może świadczyć o mieszanych źródłach związków organicznych występujących w tym pyłe zawieszonym (Rysunek 37C).

Stosunkowo krótkie profile wykazywane przez pentacykliczne triterpenoidy (tj. do hopanów C_{33}) w większości próbek pyłu zawieszonego z Zabrza 1 i 3 (Rysunek 37B) pozwalają wskazać na węgiel kamienny jako użyte tam paliwo kopalne i odróżnić od paliw ropopochodnych, zazwyczaj wykazujących dystrybucje do hopanu C_{35} (Peters i in. 2005). Jednak wszystkie próbki pyłu zawieszonego pobrane na terenie K. Radlin (BM19-22) oraz w Zabrzu 2 (centrum) zawierały również pentacykliczne triterpenoidy o dłuższych łańcuchach bocznych. Prawdopodobnie jest to efekt oddziaływania innego źródła – pojazdów samochodowych. Zróżnicowanie próbek z trzech punktu poboru w Zabrzu potwierdzają także względne procentowe zawartości hopanów C_{29} , C_{30} i C_{31} pokazane na Rysunek 30B i C, gdzie pyły z Zabrza dzielą się na 2 populacje próbek – zbliżone do siebie Zabrza 1 i 3 (IPIŚ PAN i dzielnica mieszkaniowa) oraz Zabrza 2 (ruchliwe skrzyżowanie).

Sterany pojawiają się znacznie częściej w ekstraktach pyłu zawieszonego niż w pyłe emitowanym, choć zawsze występują w niskich stężeniach. Zawierały je próbki z Radlina i Zabrza 2, natomiast zasadniczo – z wyjątkiem jednej

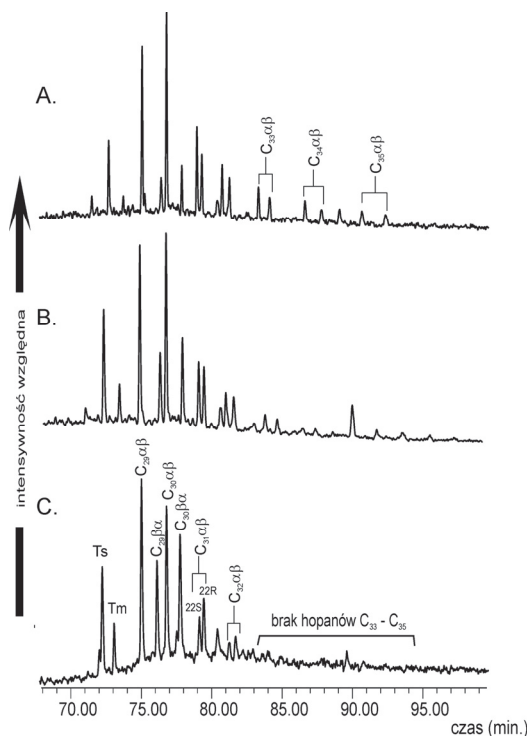
próbki – nie znaleziono ich w próbkach z Zabrza 1 i 3 (punkty IPiŚ PAN i dzielnica mieszkaniowa). Najwyższe stężenia wykazują diastereomery cholestanu (C_{27}) lub stigmastanu (C_{29}), natomiast diastereomery ergostanu (C_{28}) występują zawsze w najniższych stężeniach. Stosunek C_{27}/C_{29} steranów wynosi 0,65–1,94, przy czym dla większości próbek oscyluje wokół 1,50 (Tabela 14, cz. 2). Jest to profil typowy dla mieszanych typów materii organicznej (Huang i Meinschein 1979), podczas gdy kerogen typu III bogaty jest w diastereomery stigmastanów, a kerogeny typu I i II w diastereomery cholestanów. Można uznać, że sterany w przeważającym stopniu pochodzą z pojazdów samochodowych, z jedynie niewielkim udziałem materii organicznej pochodzącej z użytkowania węgla.

Wartości wskaźników stopnia uwęglenia opartych na steranach dla pyłu zawieszonego z terenu K. Radlin są bardzo do siebie zbliżone. Stosunek $C_{29}20S/(20S+20R)$ wynosi średnio około 0,41, a $C_{29}\alpha\beta/(\alpha\alpha\alpha+\alpha\beta\beta)$ – 0,42. Wartości tych dwóch wskaźników dla próbek pyłu zawieszonego z ruchliwego skrzyżowania (Zabrze 2) oraz autostrady A4 są zbliżone i wynoszą odpowiednio średnio 0,44 i 0,45 (Tabela 14, cz. 2).

Alifatyczne pochodne węglowodorów aromatycznych obejmowały podobny zakres związków, jak substancje znalezione w pyłach emitowanych. Trzeba jednak zwrócić uwagę, że – podobnie jak w przypadku alifatycznych biomarkerów – również te związki występowały w zasadzie we wszystkich próbkach cechowały pełniejsze profile, co pozwoliło obliczyć większość wybranych wskaźników geochemicznych (Tabela 15). Rysunki 43–46 przedstawiają reprezentatywne chromatogramy alifatycznych pochodnych węglowodorów aromatycznych w ekstraktach pyłu zawieszonego. Pod względem występujących związków w poszczególnych grupach można zauważyć podobieństwo do pyłów emitowanych, jednak istnieją różnice w zawartościach poszczególnych grup związków względem siebie i wartościach obliczonych wskaźników geochemicznych.

Przykładem takich różnic mogą być stosunkowo wysokie stężenia tetrametylonaftalenów w porównaniu do metylo- i dimetylonaftalenów (Rysunek 38). W próbkach pyłu emitowanego związki z mniejszą liczbą podstawników wykazywały najczęściej wyższe stężenia niż pochodne z większą liczbą podstawników. Dodatkowo na chromatogramie próbki ze Złotego Potoku (pył zawieszony) pojawiają się intensywne piki pochodnych hydroksylowych bifenyli oraz etery fenylowo-fenylowe (Rysunek 38C). Związki te można przypisać spalaniu biomasy, która zawiera ligninę (drewno), będącą polimerem fenolowym.

Wartości wskaźników geochemicznych policzonych na podstawie alkilonaftalenów kształtowały się następująco. Dla próbek pyłu zawieszonego z terenu K. Radlin stwierdzono największy rozrzut wartości, przy czym efekt zmniejszał się wraz ze wzrostem masy cząsteczkowej. Wartości MNR dla pyłów z Radlina wynosiły od 0,66 do 4,35 (średnio 1,86), DNR od 1,99 do 3,97 (średnio 3,08), TNR-1 od 3,01 do 6,32, (średnio 4,17), TNR-2 od 1,31 do 1,70 (średnio 1,41) oraz TNR-5 od 0,48 do 0,52 (średnio 0,49) (Tabela 4). Wartości MNR i DNR dla pyłów z Zabrza, niezależnie od punktów poboru były do siebie zbliżone, a ich

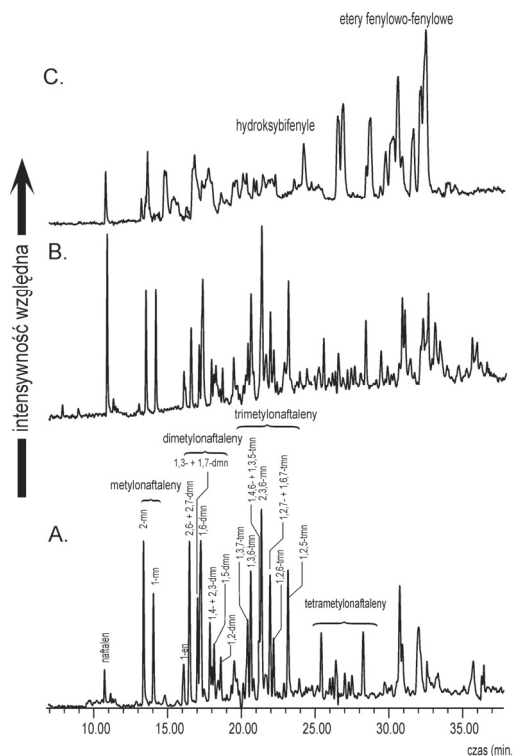


Rysunek 37. Reprezentatywne typy fragmentogramów ($m/z = 191$) pentacyklicznych triterpanów w badanych ekstraktach pyłu zawieszonego: A. K. Radlin (BM20), B. IPiŚ PAN Zabrze 1 (BM36), C. Złoty Potok (BM68)

średnie wartości wynosiły MNR – 1,25, DNR – 2,48. Natomiast w obrębie trimetylonaftalenów stwierdzono podobny trend w wartościach jak ten znaleziony dla wskaźników opartych na biomarkerach, TNR-1 – 3,63 średnio dla Zabrze 1 i 3 oraz 1,00 dla Zabrze 2, TNR-2 średnio 1,30 dla Zabrze 1 i 3 oraz 0,93 dla Zabrze 2. Wartości TNR-5 są podobne dla wszystkich próbek z Zabrze i wynosiły średnio 0,54 (Tabela 15).

Najuboższe w alkilowe pochodne węglowodorów aromatycznych były próbki pyłu zawieszonego z autostrady A4 i ze Złotego Potoku. Nie znaleziono w nich trimetylonaftalenów, natomiast wartości MNR były zbliżone do wartości obliczonych dla pozostałych próbek. Dimetylonaftaleny, stwierdzone w próbkach pyłu zawieszonego ze Złotego Potoku, miały wartości DNR bliskie tym, jakie znaleziono dla Zabrze, ale niższe niż typowe dla pyłów z terenu K. Radlin.

Profile alkilofenantrenów, alkilobifenyli, alkilochryzenów i alkilopirenów były podobne do tych znalezionych dla pyłów emitowanych (Rysunek 33–38 oraz Rysunek 39). Profile alkilofenantrenów cechowały wysokie stężenia fenantrenu. Zawartościami poszczególnych grup alkilofenantrenów malały zgodnie ze liczbą podstawników. Średnie wartości wskaźników alkilofenantrenów kształtowały



Rysunek 38. Reprezentatywne typy fragmentogramów naftalenu i alkilonaftalenów ($m/z = 128 + 142 + 156 + 170 + 180$) w badanych ekstraktach pyłu zawieszonego, A. K. Radlin (BM19), B. IPIŚ PAN (Zabrze 1) (BM36), C. Złoty Potok (BM68)

się następująco dla próbek pyłu zawieszonego z okolic K. Radlin: MPI-1 – 0,52, MPI-3 – 1,18 i DMPR – 0,48. Rozrzut wartości dla próbek z Radlina był niski w tej grupie związków. Zróżnicowanie wartości wskaźników geochemicznych pyłów z Zabrze 1 (IPIŚ PAN) i Zabrze 3 (dzielnica mieszkaniowa) a Zabrze 2 (skrzyżowanie w centrum miasta) także występuje w przypadku alkilofenantrenów. Dla Zabrze 1 i 3 wartość MPI-1 wynosiła średnio 0,52, dla Zabrze 2 – 0,44, wartość MPI-3 odpowiednio 0,95 i 1,52, natomiast wartość DMPR odpowiednio 0,38 i 0,52. Pył zawieszony nad autostradą i ze Złotego Potoku miał podobne wartości MPI-3 (0,87 i 0,89), natomiast różnił się wartościami MPI-1 (0,29 i 0,59) (Tabela 4). Dimetylofenantrenów nie znaleziono w próbce z nad autostrady A4.

Wartości obliczonej teoretycznie refleksyjności wityryny paliwa kopalnego R_c kształtowały się następująco. Dla pyłów zawieszonych z Radlina R_c były wysokie i o niskim rozrzucie wartości (średnio 0,70), dla Zabrze 1 i 3 średnia R_c wynosiła 0,7,1 a dla Zabrze 2 0,66.

Alkilobifenyle w próbkach pyłu zawieszonego, podobnie jak dla pyłów z instalacji, obejmowały bifenyl ($m/z = 154$), metylo- i dimetylobifenyle

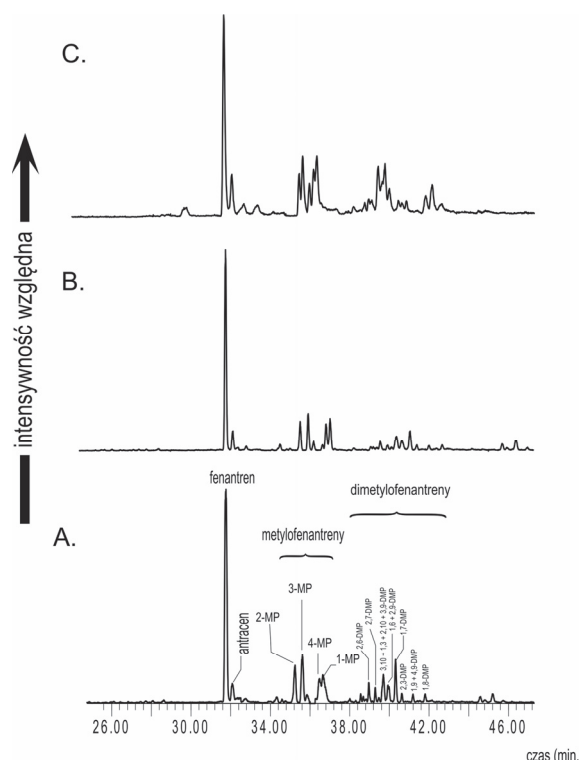
($m/z = 168$ i 182 . Wartości stosunku metylobifenyli do dibenzofluorenu (Tabela 13) wynoszą średnio dla pyłów Radlina 0,18, dla Zabrza 1–3 – 0,25 (Tabela 15). W porównaniu z wartościami tego wskaźnika dla pyłów emitowanych z instalacji rozrzut wartości był niewielki. Zbliżone były też wartości stosunku metylopirenów MPyR, które dla Radlina wynosił średnio 0,56, a dla pyłów z Zabrza 1 i 3 – 0,49, co zbliża je do wartości dla Złotego Potoku – 0,47 (Tabela 15). Dla Zabrza 2 wartości MPyR były najwyższe w tej populacji próbek i wynosiły średnio 0,63. Wskaźnik metylochryzenów MChR kształtował się podobnie stosunek metylopirenów, przy średniej wartości dla pyłów z terenu K. Radlin wynoszącej 0,25, dla Zabrza 1 i 3 – 0,18 i dla Zabrza 2 – 0,31.

2.3.2.2.3. Wyniki analiz gruntu i pyłu zebranego z powierzchni

Badane ekstrakty obejmują próbki pobrane w następujących punktach:

1. w Zabrzu: 3 punkty poboru w poniższym tekście opisane następująco:

- Zabrze 1 – teren IPiŚ PAN;



Rys. 39. Reprezentatywne typy alkilofenantrenów ($m/z = 178 + 192 + 206$) w badanych ekstraktach pyłu zawieszonego: A. K. Radlin (BM19), B. IPiŚ PAN Zabrze 1 (BM36), C. Złoty Potok (BM68)

- Zabrze 2 – ruchliwe skrzyżowania w centrum miasta;
- Zabrze 3 – dzielnica mieszkaniowa;

2. teren K. Radlin;

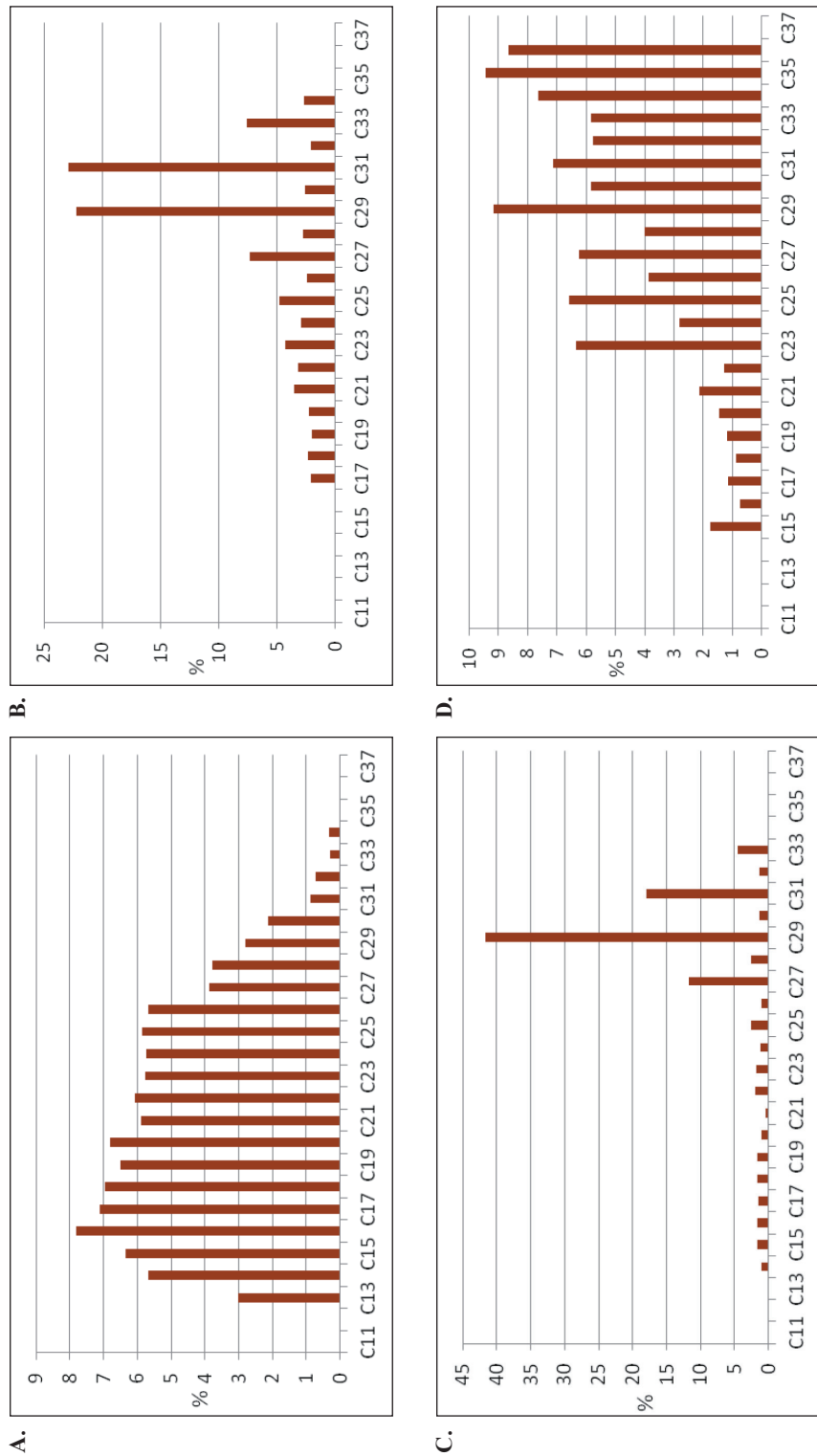
3. teren odniesienia Złoty Potok;

4. powierzchnia autostrady A4 przy punkcie poboru pyłu zawieszonego.

Podobnie jak w przypadku ekstraktów pyłu zawieszonego, również w ekstraktach gruntu zawierającego pył opadający *n*-alkany występują w wysokich stężeniach. Zakres występujących związków był najszerszy w całej populacji próbek ($n\text{-C}_{11}\text{--}n\text{-C}_{36}$, otoczenie K. Radlin). Profile *n*-alkanów znacząco różniły się, w zależności od miejsca poboru próbki. Dla próbek z Radlina monomodalny, szeroki profil był zdominowany przez *n*-alkany o krótkich łańcuchach z maksimum stężenia dla $n\text{-C}_{15}\text{--}n\text{-C}_{16}$. Najlżejsze *n*-alkany stanowiły średnio 40% względnej zawartości procentowej. W tej grupie próbek nie stwierdzono szczególnej przewagi związków o nieparzystej ilości atomów węgla w łańcuchu (Rysunek 41A), co odzwierciedlają wartości CPI bliskie 1,0 (średnia 1,21) (Tabela 14, cz. 1). Taki rodzaj profilu jest typowy dla wyżej uwęglonych węgla kamiennych. Natomiast próbki gruntu z Zabrze, niezależnie od punktu poboru, cechowała znaczna przewaga *n*-alkanów o długich łańcuchach, z wyraźną przewagą *n*-alkanów o nieparzystej ilości atomów węgla dla cięższych *n*-alkanów, w przedziale $n\text{-C}_{25}\text{--}n\text{-C}_{35}$ (Rysunek 41B). Profil był zdominowany przez związki o długich łańcuchach węglowych; około 70% stanowiły związki w przedziale $n\text{-C}_{24}\text{--}n\text{-C}_{37}$, najlżejsze *n*-alkany $n\text{-C}_{11}\text{--}n\text{-C}_{18}$ jedynie około 4%, co jest typowe dla materii organicznej gleb i innych typów nisko przeobrażonej materii organicznej współczesnej. Podobny charakter mają profile *n*-alkanów w badanych próbkach ze Złotego Potoku (Rysunek 41C), gdzie CPI może osiągać nawet 11,3, a *n*-alkany o długich łańcuchach w przedziale $n\text{-C}_{24}\text{--}n\text{-C}_{37}$ stanowić nawet 92% całości.

Natomiast profil *n*-alkanów w pyle z powierzchni z autostrady A4 (Rysunek 41D), chociaż także zdominowany przez *n*-alkany o długich łańcuchach (80%) wykazuje wartość CPI 1,43 (Tabela 14, cz. 1). Jedynie dla *n*-alkanów w przedziale $n\text{-C}_{23}\text{--}n\text{-C}_{29}$ zaznacza się przewaga *n*-alkanów o nieparzystej ilości atomów węgla w cząsteczce. Taki profil wskazuje na mieszane źródło materii organicznej – materiał ze znacznym udziałem fosylnych źródeł (silniki samochodowe i użytkowanie węgla).

Acykliczne isoprenoidy obejmowały głównie pristan (Pr) i fitan (Ph) i występowały we wszystkich badanych ekstraktach gruntów. Dodatkowo stwierdzono w tej grupie próbek występowanie skwalenu (współczesna materia organiczna). Wartości Pr/Ph dla większości próbek z Radlina są bardzo wysokie, powyżej 5,0, co kontrastuje z niskimi wartościami tego stosunku dla pozostałych próbek, poniżej wartości 1,0 wyznaczającej granicę pomiędzy utleniającym i redukującym środowiskiem sedymentacji (Didyk i in. 1979). Podobne zróżnicowanie dotyczy stosunku $\text{Pr}/n\text{-C}_{17}$ (średnia 1,78 dla Radlina i 0,77 dla wszystkich pozostałych próbek). Natomiast wartości $\text{Ph}/n\text{-C}_{18}$ są bardziej zróżnicowane – więk-



Rysunek 40. Reprezentatywne typy profili *n*-alkanów w badanych ekstraktach gruntów i pyłu z powierzchni: A. K. Radlin (BM24), B. Zabrze (BM42) C. Żłoty Potok (BM69), D. Autostrada A4 (BM62)

szość próbek z Radlina wykazuje niskie wartości, około 0,29, próbki z Zabrze i Złotego Potoku wartości około 0,82, a próbka pyłu z powierzchni autostrady A4 – 1,37 (Tabela 14, cz. 1).

Porównanie pomiędzy wartościami tych trzech wskaźników dla gruntu i pyłu zawieszonego wskazuje na podobieństwo pomiędzy wartościami dla całej populacji próbek z terenu K. Radlin oraz Złotego Potoku (Tabela 14, cz. 1). Próbki gruntu z Zabrze są znacznie bardziej zróżnicowane, zależnie od głębokości pobrania, a wartości dla próbki głębszej zbliżają się do średnich wartości stwierdzonych dla pyłów zawieszonych z dzielnicy mieszkaniowej.

Pentacykliczne triterpenoidy (hopany i moretany) ($m/z = 191$) obejmowały związki od $18\alpha(H)-22,29,30$ -trisorneo-hopanu (skrót: Ts) do $17\alpha(H),21\beta(H)-29$ -pentakishomohopanu (skrót: $C_{35}\alpha\beta$). Hopanoidy wykryto we wszystkich ekstraktach gruntów, przy czym w próbkach ze Złotego Potoku nie zidentyfikowano Ts i Tm, a wszystkie związki tej grupy występowały w tych gruntach w niskich stężeniach. Z wyjątkiem próbki z powierzchni autostrady A4 i jednej z próbek z Zabrze, wartości Ts/(Ts+Tm) są bardzo wysokie (średnia 0,85) i osiągają granicę ważności tego wskaźnika. Podobnie kształtują się wartości dla $C_{31}S/(S+R)$ (średnia 0,57). W wielu próbkach występuje $C_{29}Ts$ (18α -30-norhopan), będący wskaźnikiem wysokiego stopnia uwęglenia materii organicznej, a wartości stosunku 18α -30-norhopanu/(18α -30-norhopanu + $17\alpha(H),21\beta(H)-30$ -norhopanu) wynoszą od 0,05 do 0,26. W wartościach stosunku $17\beta(H),21\alpha(H)-29$ -hopan C_{30} do sumy $17\alpha(H),21\beta(H)-29$ -hopan C_{30} i $17\beta(H),21\alpha(H)-29$ -hopan C_{30} (skrót: $\beta\alpha/(\alpha\beta+\beta\alpha)$) można zauważyć zróżnicowanie pomiędzy próbkami z Radlina i Zabrze, widoczne także dla n -alkanów. Wartości tego wskaźnika dla próbek z Radlina są bardzo zbliżone (0,18–0,19) i niższe niż próbek z Zabrze (średnia 0,26), co wskazuje na niższy stopień uwęglenia fosylnej materii organicznej obecnej w gruntach z Zabrze. Najniższe wartości tego wskaźnika, czyli najwyższe uwęglenie fosylnej materii organicznej, stwierdzono dla pyłu z powierzchni autostrady A4 (0,12). Wartości $ba/(ab+ba)$ dla obu próbek ze Złotego Potoku bardzo się różnią (Tabela 14, cz. 1). To zróżnicowanie widać także we względnych procentowych zawartościach hopanów C_{29} , C_{30} , C_{31} (Rysunek 30). Probka pobrana z warstwy wierzchniej wykazuje profil podobny do tej, jaką stwierdzono w pyłe zawieszonym w tej lokalizacji, natomiast grunt pobrany głębiej jest bogatszy w homohopany (C_{31}), a bardzo ubogi w hopany C_{30} . Profil ten bardzo odstaje pod względem składu pentacyklicznych triterpenoidów od wszystkich pozostałych próbek, zarówno gruntów, jak i pyłu zawieszonego. Profil hopanoidów w gruntach z Zabrze plasuje się między typowym dla węgla kamiennych, a wzbogaconym w hopany C_{31} profilem w pyłe z silników ZS (Rysunek 30), co może wskazywać na pochodzenie geochemicznych związków organicznych z tych dwóch źródeł. Pomiedzy próbkami pyłu zawieszonego z dzielnicy mieszkaniowej i gruntów istnieje pełna zgodność profilu hopanoidów.

Choć sterany występowały w części próbek gruntu, to jedynie w trzech próbkach: w dwóch ekstraktach gruntów z Radlina oraz pyłu z powierzchni au-

Średnie wartości wskaźników znalezione dla próbek gruntu z Radlina i dla pyłu zawieszonego z tego terenu są podobne, co wskazuje na to samo, przeważające źródło emisji. Wartości wskaźników opartych na alkilonaftalenach dla próbek z dzielnicy mieszkaniowej Zabrze różnią się znacznie dla alkilonaftalenów (0,62 i 1,20, Tabela 15), jednak wartości pozostałych wskaźników są zbliżone. Być może na wartościach zaważył tutaj wpływ emisji ze źródeł spalania. Powierzchniowa próbka gruntu ze Złotego Potoku, bogatsza w alkilonaftaleny (Rysunek 42), wykazuje wartości MNR zbliżone do tych, jakie znaleziono w pyłe zawieszonym, który jednak nie zawierał pozostałych alkilonaftalenów.

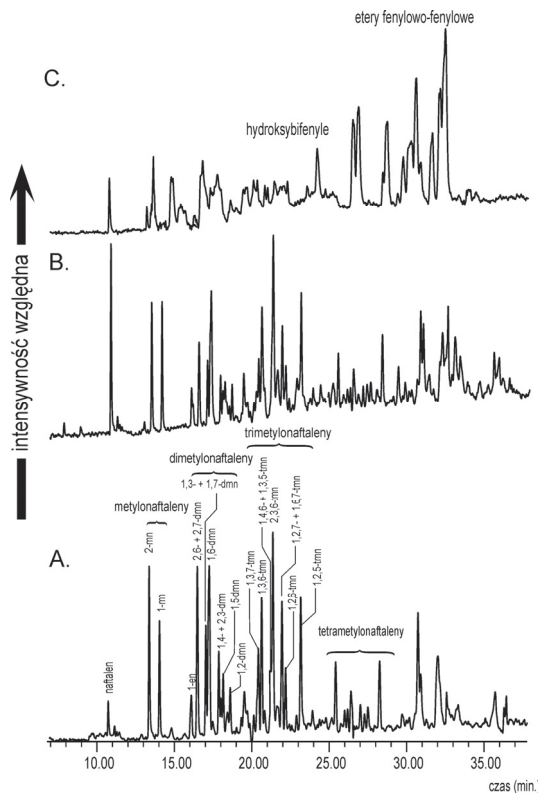
Profile alkilofenantrenów są zbliżone do tych, jakie stwierdzono w poprzednio opisanych próbkach pyłu zawieszonego. Wartości wskaźnika metylofenantrenów MPI-3 dla próbek z Radlina są nieco wyższe niż te, jakie stwierdzono w pyłe zawieszonym z tego terenu (średnie odpowiednio 1,18 dla pyłu i 1,68 dla gruntu), podobnie wartości MPI-1 (średnie odpowiednio 0,52 dla pyłu i 0,62 dla gruntu), natomiast bardzo zbliżone wartości stwierdzono w obu grupach próbek dla wskaźnika dimetylofenantrenów DMPR (średnie 0,48 i 0,47) (Tabela 15). Podobny trend wykazują wartości refleksyjności wityrnytu obliczone na podstawie MPI-1 ze wzoru zaproponowanego przez Radkego i in. 1986 (Tabela 13) (odpowiednio 0,70 i 0,78). Trzeba jednak pamiętać, że równanie to wyprowadzone na podstawie wyników badań węgla kamiennych Zagłębia Ruhry, zastosowane do innych węgla informuje jedynie o stopniu uwęglenia materii organicznej.

Średnie wartości wszystkich wskaźników fenantrenowych dla próbek gruntu z Zabrze są nieco niższe w stosunku do odpowiednich wartości dla pyłu zawieszonego z tego terenu (Zabrze 2, skrzyżowanie w centrum miasta) i wynoszą odpowiednio MPI-3 – 1,36, MPI-1 – 0,37 i DMPR – 0,53. Może to być rezultatem zmian w ostatnich latach w dominujących źródłach zanieczyszczeń organicznych na terenie Zabrze.

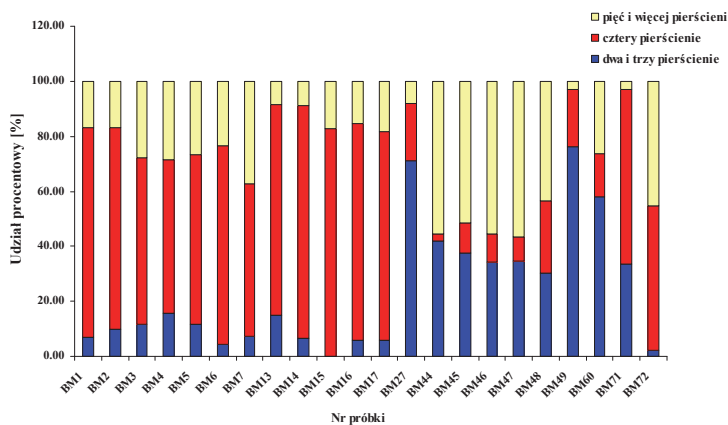
2.4. Dyskusja wyników

2.4.1. Profile WWA i ich zastosowanie jako wskaźników pochodzenia próbek środowiskowych

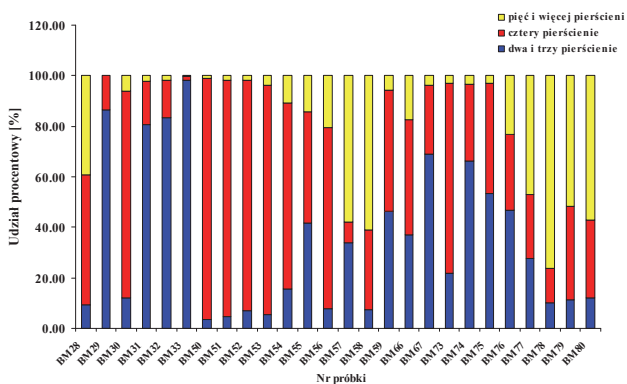
Najbardziej zanieczyszczony przez WWA (Tabela 7) jest grunt pobrany w rejonie K. Radlin (BM 23–26). Zawartość sumy 16. WWA mieści się w granicach od 9,68 do 50,54 mg/kg gruntu i jest 3,5 razy większa niż w gruncie pobranym na osiedlu w Zabrze. Najwięcej w niej jest fenantrenu i fluorantenu, średnio około 27,5% tj. odpowiednio 7,64 i 10,26 mg/kg. Z kolei grunt pobrany w Złotym Potoku zawiera 3,27 mg/kg sumy WWA w warstwie górnej, a w warstwie dolnej o ok. połowę mniej – 1,56 mg/kg. Miarą szkodliwości jest wartość toksyczności równoważnej wyrażonej przez RTBaP. Dla gruntu pobranego w Radlinie RTBaP (Tabela 12) wynosi średnio 8,06 mg/kg. W przypadku



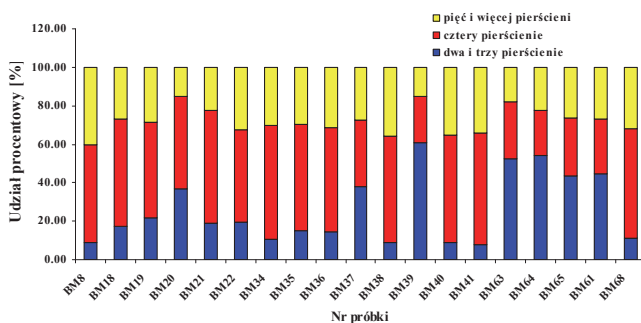
Rysunek 42. Reprezentatywne fragmentogramy naftalenu i alkilonaftalenów ($m/z = 128 + 142 + 156 + 170 + 180$) w badanych ekstraktach gruntów: A. K. Radlin (BM24), B. IPIŚ PAN Zabrze (BM43), C. Złoty Potok (BM69)



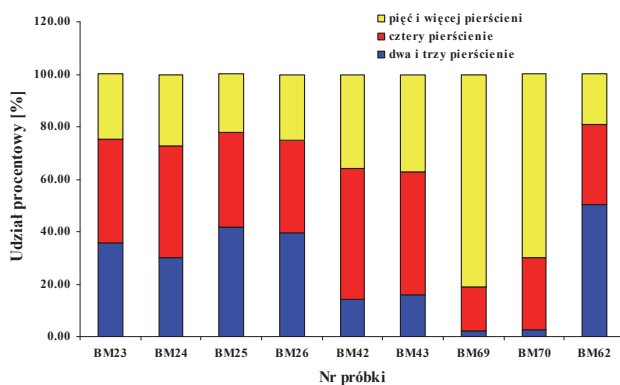
Rysunek 43. Udział procentowy WWA według liczby pierścieni w cząsteczce w badanych ekstraktach: węgla energetycznego (BM27) i pyłu emitowanego z wybranych źródeł (pozostałe)



Rysunek 44. Udział procentowy WWA według liczby pierścieni w cząsteczce w badanych ekstraktach pyłu ze spalania paliw w silnikach samochodowych



Rysunek 45. Udział procentowy WWA według liczby pierścieni w cząsteczce w badanych ekstraktach pyłu zawieszzonego



Rysunek 46. Udział procentowy WWA według liczby pierścieni w cząsteczce w badanych ekstraktach gruntu

pyłu pobranego z autostrady, przy 6-krotnie większej zawartości sumy WWA w stosunku do próbek gruntu ze Złotego Potoku, wartość RTBaP wynosząca 1,08 mg/kg jest 1,5 razy mniejsza.

Na rysunkach 43–46 przedstawiono udziały procentowe WWA według liczby pierścieni w cząsteczce dla poszczególnych grup próbek. Dla popiołów lotnych z EC. Szombierki (BM 1–7; 13–16) i E. Skawiny (BM17) uzyskano podobne profile WWA (Rysunek 43). W tych próbkach największy udział mają czteropierścieniowe WWA 55,5–84,5%, mniejszy grupa pięcio i sześciopierścieniowych WWA – 8,6–37,3%. Najmniej w tych próbkach jest 2- i 3-pierścieniowych WWA. Pomijając próbkę BM15, w której nie odnotowano obecności tych związków, ich udział wynosi 4,3–15,5 %.

Interesujące jest podobieństwo profili WWA w ekstraktach próbki węgla energetycznego (BM 27) i popiołu lotnego zatrzymanego w elektrofiltrze w EC. ELCHO (BM49), gdzie udział związków dwu- i trójpierścieniowych stanowił odpowiednio: 71,0% i 76,2%, czteropierścieniowych: 20,8% i 20,8%, a pięcio i więcej pierścieniowych – resztę. W przypadku emitowanego popiołu lotnego z EC. ELCHO (od BM44 do BM48) gdzie współspalano węgiel kamienny i biomasę nieleśną WWA mają odmienny profil: dominują pięcio- i więcej pierścieniowe WWA (43,3–56,6%) oraz dwu- i trójpierścieniowe (30,4–41,8%). Zauważona różnica może być skutkiem zmiennego składu ziarnowego popiołu lotnego. Pył emitowany zawiera mniej ziaren o większej średnicy aerodynamicznej. Skuteczność urządzeń odpylających maleje wraz ze zmniejszaniem wielkości ziarna, a tym samym ze wzrostem powierzchni właściwej.

Profile WWA w pyłe zawieszonym (Rysunek 45) nie są tak zróżnicowane jak w przypadku popiołów lotnych. Zauważono podobieństwo profili próbek pobranych w Zabrze przy ruchliwym skrzyżowaniu (BM63–65) i przy autostradzie (BM61), gdzie udziały wynoszą odpowiednio: dwu- i trójpierścieniowych WWA 43,7% i 54,1%, czteropierścieniowych WWA 23,5% i 30,2%, pozostałych WWA 17,9 i 26,8%. W przypadku próbek pobranych na osiedlu w Zabrze (BM38 i BM40–41) największy udział mają czteropierścieniowe WWA średnio 56,4% zaś najmniejszy dwu- i trójpierścieniowe WWA – 8,6%.

W próbkach pyłu zawieszonego w otoczeniu koksowni (BM18–22) i pobranego z powietrza na stropie baterii koksowniczej (BM8) największy udział w WWA mają związki czteropierścieniowe – ok. 51%. W otoczeniu koksowni także występuje dominacja związków czteropierścieniowych, ale zwiększa się w zauważalnym stopniu udział związków dwu- i trójpierścieniowych.

Rysunek 46 przedstawia udziały procentowe WWA wg liczby pierścieni w gruntach. W przeciwieństwie od pozostałych, nie różnią się znacząco między sobą. Wyjątek stanowi próbka ze Złotego Potoku (BM69–70), w której udział pięcio- i sześciopierścieniowych WWA wynosi 75% podczas, gdy w pozostałych próbkach od 20% do 36%.

W pyłe zawieszonym pobranym z powietrza atmosferycznego w Zabrze przy ruchliwym skrzyżowaniu ulic wartości współczynników diagnostycznych

(Tabela 11) $F/(F+Pir)$ wynoszące 0,39–0,49; dla $BaA/(BaA+Ch)$ ok. 0,35 oraz $scomb/sWWA$ średnio 0,42 wskazują, że największym źródłem emisji są pojazdy samochodowe. WWA w pyłe pobranym z powietrza na przyczółku stropu baterii koksoowniczej bezspornie pochodzą z pirolizy węgla. Wskazują na to współczynniki diagnostyczne: $Fen/(Fen+An)$ równy 0,72 (Khalili i in. 1995 – 0,76) oraz $BaA/(BaA+Ch)$ równy 0,46. W pyłe wieszonym, pobranym w Zabrzu WWA pochodzą głównie ze spalania węgla, wskazuje na to $BaA/(BaA+Ch)$ równy średnio 0,45 jak również $BaP/(BaP+Ch)$ równy średnio 0,43.

2.4.2. Ocena stopnia przekształcenia cech wyjściowych paliw kopalnych w wyniku zmian termicznych spowodowanych procesem spalania

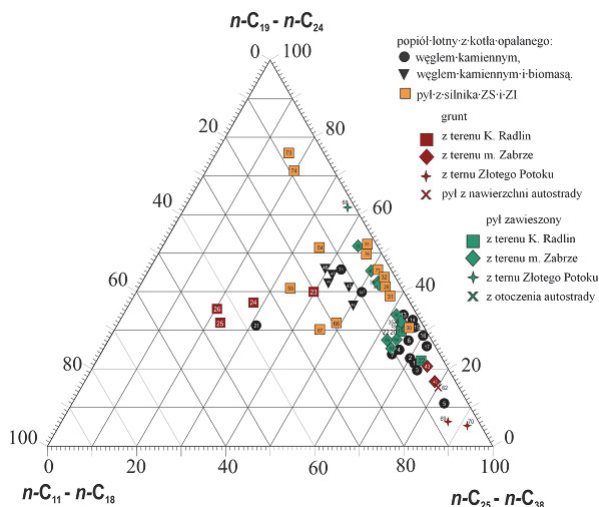
Na podstawie prowadzonych badań nad związkami organicznymi występującymi w popiele lotnym, pyłe emitowanym z instalacji, pyłe zawieszonym i gruntach stwierdzono, że skład fazy organicznej pyłów dwa czynniki kształtują:

- geochemiczny charakter samego wyjściowego paliwa,
- zmiany termiczne wskutek procesu spalania.

Można stwierdzić, że profile biomarkerów geochemicznych, markerów biochemicznych oraz profile większości węglowodorów aromatycznych wykazują wyraźnie podobieństwo do tych w wyjściowych paliwach kopalnych. Zmiany termiczne wywołane procesem spalania są niewielkie i dotyczą głównie związków o małych masach cząsteczkowych. Wpływ ten jest szczególnie dobrze widoczny w grupie lekkich *n*-alkanów. Przykładowo, we wszystkich próbkach, z wyjątkiem gruntów z Radlina (BM24–BM27), brak jest *n*-alkanów w przedziale $n-C_{11}$ – $n-C_{16}$ lub występują one w bardzo niskich stężeniach, wykazując charakterystyczny „obcięty” obrys chromatogramu w przedziale $n-C_{13-22}$ (Rysunek 27, Rysunek 28, Rysunek 36 i Rysunek 40). Taki kształt wynika ze stopnia usunięcia *n*-alkanów odwrotnie proporcjonalnego do masy cząsteczkowej związku. Zjawisko to odzwierciedlają zmiany w wartościach stosunku długo- do krótkołańcuchowych *n*-alkanów $\Sigma 2/\Sigma 1$ (Tabela 13). Dla większości próbek pyłów emitowanych i zawieszonych, niezależnie od miejsca poboru i typu spalanego paliwa, mieszczą się one w przedziale 2,0–5,0, co wskazuje na znaczną przewagę tych pierwszych ($\Sigma 2/\Sigma 1$, Tabela 14, cz. 1). Podobną tendencję w profilach *n*-alkanów w pyłe wykazują względne procentowe zawartości trzech grup *n*-alkanów w przedziałach $n-C_{11}$ – $n-C_{18}$, $n-C_{19}$ – $n-C_{24}$ i $n-C_{25}$ – $n-C_{38}$, gdzie w ekstraktach pyłów zawartość najlżejszych związków jest najniższa, rzędu kilku procent. Natomiast próbki ekstraktów gleb pobranych w okolicy K. Radlin oraz węgiel energetyczny (BM27) są znacznie bogatsze w *n*-alkany o krótkich łańcuchach.

Zaznacza się także wyraźna różnica w zawartości *n*-alkanów w przedziale $n-C_{19}$ – $n-C_{24}$ pomiędzy popiołami lotnymi pochodzącymi ze spalania węgla ka-

miennego, a pyłem ze spalin z silników ZS. Te ostatnie próbki są wzbogacone w *n*-alkany w przedziale $n\text{-C}_{19}\text{--}n\text{-C}_{24}$. Przedział ten częściowo odpowiada zakresowi *n*-alkanów występujących w oleju napędowym, obejmującemu $\text{C}_9\text{--C}_{24}$ (Knothe i in. 2006). Taki skład *n*-alkanów w pyłach jest skutkiem usunięcia najlżejszych *n*-alkanów z oleju napędowego podczas spalania w silniku, co prowadzi do wzbogacenia w związki $n\text{-C}_{19}\text{--}n\text{-C}_{24}$ oraz *n*-alkany $n\text{-C}_{25}\text{--}n\text{-C}_{38}$, pierwotnie stanowiące niewielką frakcję spalanego paliwa.



Rysunek 47. Zmiany w ogólnym profilu *n*-alkanów na podstawie względnej procentowej zawartości trzech grup *n*-alkanów: $n\text{-C}_{11}\text{--}n\text{-C}_{18}$, $n\text{-C}_{19}\text{--}n\text{-C}_{24}$ i $n\text{-C}_{25}\text{--}n\text{-C}_{38}$

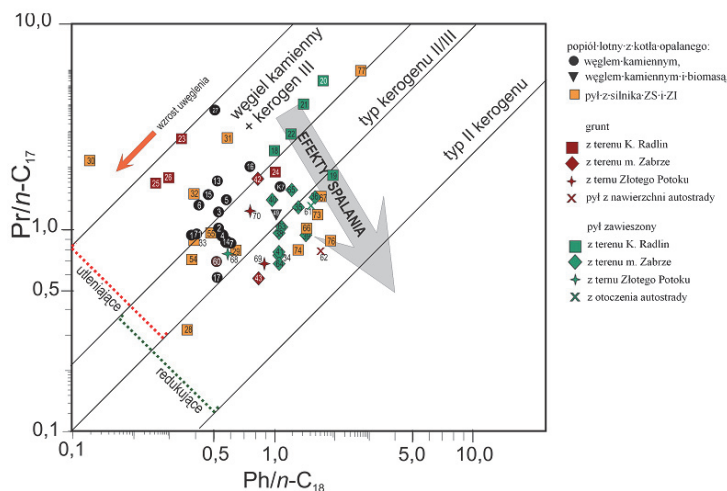
Wahania wartości trzech wskaźników: Pr/Ph , $\text{Pr}/n\text{-C}_{17}$ i $\text{Ph}/n\text{-C}_{18}$ oraz zmiany zachodzące w efekcie spalania w wysokich temperaturach prezentuje zmodyfikowany diagram Hunta współzależności pomiędzy wartościami $\text{Pr}/n\text{-C}_{17}$ i $\text{Ph}/n\text{-C}_{18}$ (Rysunek 48) oraz diagram współzależności pomiędzy Pr/Ph i $\text{Pr}/n\text{-C}_{17}$ (Rysunek 49) (Hunt 1996). W geochemii organicznej diagram Hunta jest stosowany do określenia typu źródłowego kerogenu badanej ropy naftowej, warunków sedymentacji materii organicznej (utleniające/redukujące) oraz stopnia uwęglenia lub stopnia przeobrażenia termicznego. Poszczególne pola odpowiadają typom kerogenu II, II/III i III. Na diagramie Hunta większość popiołów lotnych ze spalania węgla kamiennych w paleniskach kotłowych została zrzucona na obszarze odpowiadającym kerogenowi III (materia organiczna pochodzenia lądowego) lub kerogenowi II/III (typ mieszany z udziałem materii organicznej pochodzenia lądowego i morskiego). Na obszarze typowym dla węgla kamiennych grupuje się również większość ekstraktów pyłu zawieszonego i gruntów z okolic K. Radlin, gdzie dominują zanieczyszczenia organiczne pochodzące z przeróbki węgla kamiennych. Jed-

nak jeden z ekstraktów badanego węgla z GZW (KON7) został zrzutowany na obszarze kerogenu II/III, stąd można przypuszczać, że takie wartości są typowe dla wyjściowego paliwa. Zauważone przesunięcie wskaźników popiołów lotnych pochodzących ze spalania węgla kamiennych, takich jak próbka BM49 (współspalanie biomasy i węgla kamiennego), BM7, czy BM17 na obszar typowy dla kerogenu II/III w wartościach można przypisać oddziaływaniu termicznemu samego procesu spalania. Podobne przesunięcie wartości zostało również stwierdzone w badaniach uprzednio prowadzonych przez Fabiańską i Smolkę-Danielowską (2012) nad materią organiczną w popiołach ze spalania węgla kamiennych. Oba acykliczne izoprenoidy, o większych masach cząsteczkowych niż *n*-heptadekan i *n*-oktadekan, zostają usunięte w mniejszym stopniu, co prowadzi do przesunięcia wartości obu stosunków, przy czym fitan o największej masie cząsteczkowej ulega wpływowi termicznemu w najmniejszym stopniu. Strzałka na diagramie (Rysunek 48) pokazuje ogólny trend zmian wartości wskaźników $Pr/n-C_{17}$ i $Ph/n-C_{18}$.

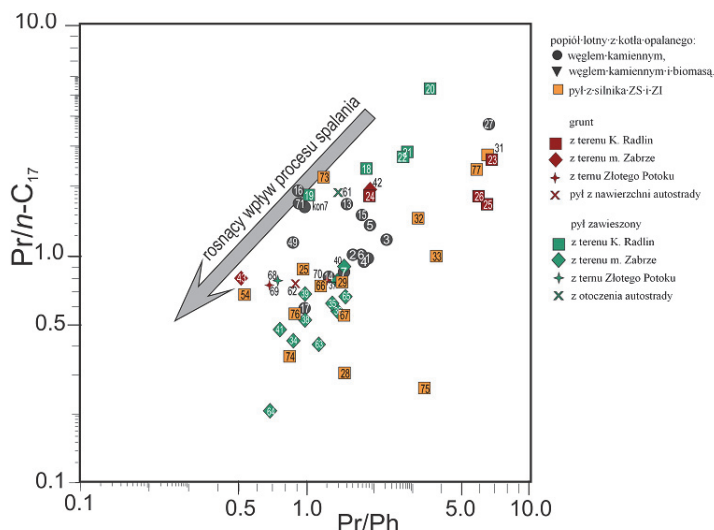
Natomiast pyły ze spalin z silników ZS wykazują znaczny rozrzut wartości, przy czym większość próbek grupuje się na obszarze kerogenu II (materia organiczna pochodzenia morskiego, glonowo-bakteryjna) oraz kerogenu II/III. Takie położenie odpowiada większości typowych rop naftowych świata. Na obszarze kerogenu II grupują się również próbki pyłów zawieszonych z Zabrza i jedna próbka z gruntów Zabrza, niezależnie od miejsca ich poboru, jedna z próbek gruntu ze Złotego Potoku (BM69), jak również pył zawieszony i pył z powierzchni autostrady A4. Na obszarze kerogenu typu II/III zrzutowano ekstrakt pyłu zawieszonego ze Złotego Potoku (BM68) oraz gruntu (BM70), co wskazuje na dominujący wpływ komunikacji samochodowej.

Należy podkreślić, że pomimo zmian wywołanych procesem spalania diagram Hunta dobrze różnicuje typy materii organicznej będącej źródłem zanieczyszczeń organicznych, szczególnie w odniesieniu do ekstraktów pyłu zawieszonego i gruntów. Zmiany stwierdzone w zrzutowaniu punktów na poszczególne pola diagramu są przewidywalne i stosunkowo niewielkie, a trend odzwierciedlający zmiany termiczne spowodowane procesem spalania dobrze odróżnia się od naturalnych trendów geochemicznych, tj. różnicowania typów kerogenu i wzrostu stopnia uwęglenia w toku naturalnej ewolucji geochemicznej w pokładzie.

Diagram współzależności pomiędzy Pr/Ph a $Pr/n-C_{17}$ (Rysunek 49) ukazuje wzrastający stopień destrukcji związków organicznych zachodzącej pod wpływem czynników termicznych podczas procesu spalania. Cechy geochemiczne bardzo dobrze zostały zachowane w próbkach pochodzących ze spalania węgla. Odnośne wartości zostały zrzutowane w obszarze wysokich wartości Pr/Ph oraz $Pr/n-C_{17}$. Wartości obu tych wskaźników powyżej 1,00 są typowe dla materii organicznej pochodzącej z roślin lądowych, gdzie α -tokoferol stanowi ważne, dodatkowe źródło pristanu, poza chlorofilem (ten Haven i in. 1987, Volkman 1988, Peters i in. 2005). Podobnie dobrze zostały zachowane geochemiczne właściwości paliw kopalnych w próbkach pyłu zawieszonego z Radlina i gruntach



Rysunek 48. Zmodyfikowany diagram Hunta (Hunt 1996) przedstawiający zmiany w wartościach dwóch wskaźników: $Pr/n-C_{17}$ i $Ph/n-C_{18}$ zachodzące pod wpływem czynników termicznych podczas procesu spalania; szara strzałka wskazuje ogólny trend zmian



Rysunek 49. Zmiany w wartościach dwóch wskaźników: Pr/Ph i $Pr/n-C_{17}$ zachodzące pod wpływem czynników termicznych podczas procesu spalania; szara strzałka wskazuje ogólny trend zmian

z tej lokalizacji, zrzuconych w prawej górnej części diagramu. Niskie wartości Pr/Ph i $Pr/n-C_{17}$ dla pyłu emitowanego podczas spalania węgla (np. próbka BM17) wiążą się z usunięciem części Pr podczas procesu spalania. Należy jednak zwrócić uwagę, że dla pyłów ze spalin samochodowych na efekt spalania

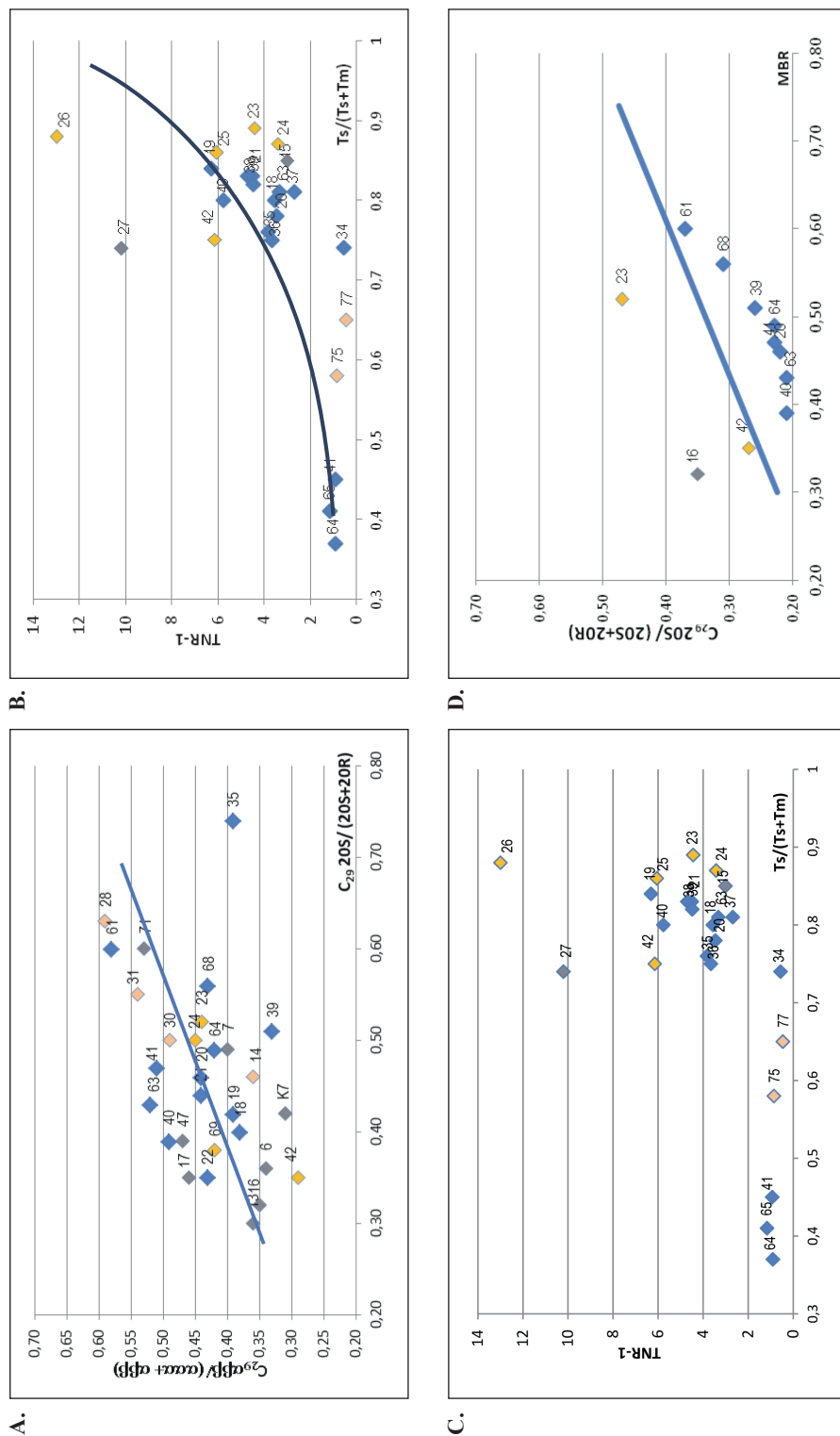
nakładają się wartości Pr/Ph, które dla redukcyjnych warunków sedymentacji materii organicznej są niższe od 1,00 (Didyk i in. 1979).

Związki o większych masach cząsteczkowych wykazują znacznie słabsze zmiany związane z wpływem procesu spalania. Wskazują na to dobre korelacje pomiędzy powszechnie stosowanymi geochemicznymi wskaźnikami stopnia przeobrażenia termicznego (Tabela 13). Na Rysunek 50 i Rysunek 51 przedstawiono wybrane korelacje pomiędzy wskaźnikami opartymi na związkach pochodzących z różnych grup biomarkerów. Przykładowo, stwierdzono występowanie dodatniej korelacji pomiędzy wartościami wskaźników wykorzystującymi sterany $C_{29}\alpha\beta/(aaa+\alpha\beta)$ i $C_{29}20S/(20S+20R)$ (Rysunek 50A) o współczynniku korelacji $r^2 = 0,46$, pomiędzy $Ts/(Ts+Tm)$ a TNR1 (Rysunek 50B) o współczynniku korelacji $r^2 = 0,55$, pomiędzy $Ts/(Ts+Tm)$ a TNR2 (Rysunek 50C) o współczynniku korelacji $r^2 = 0,59$ oraz pomiędzy $C_{29}20S/(20S+20R)$ a MBR (Rysunek 50D) o współczynniku korelacji $r^2 = 0,25$. Warto zauważyć, że przy tak znacznym zróżnicowaniu próbek pyłu zawieszonego i gruntów, typów instalacji oraz rodzajów zastosowanego paliwa korelacje te należy uznać za dobre.

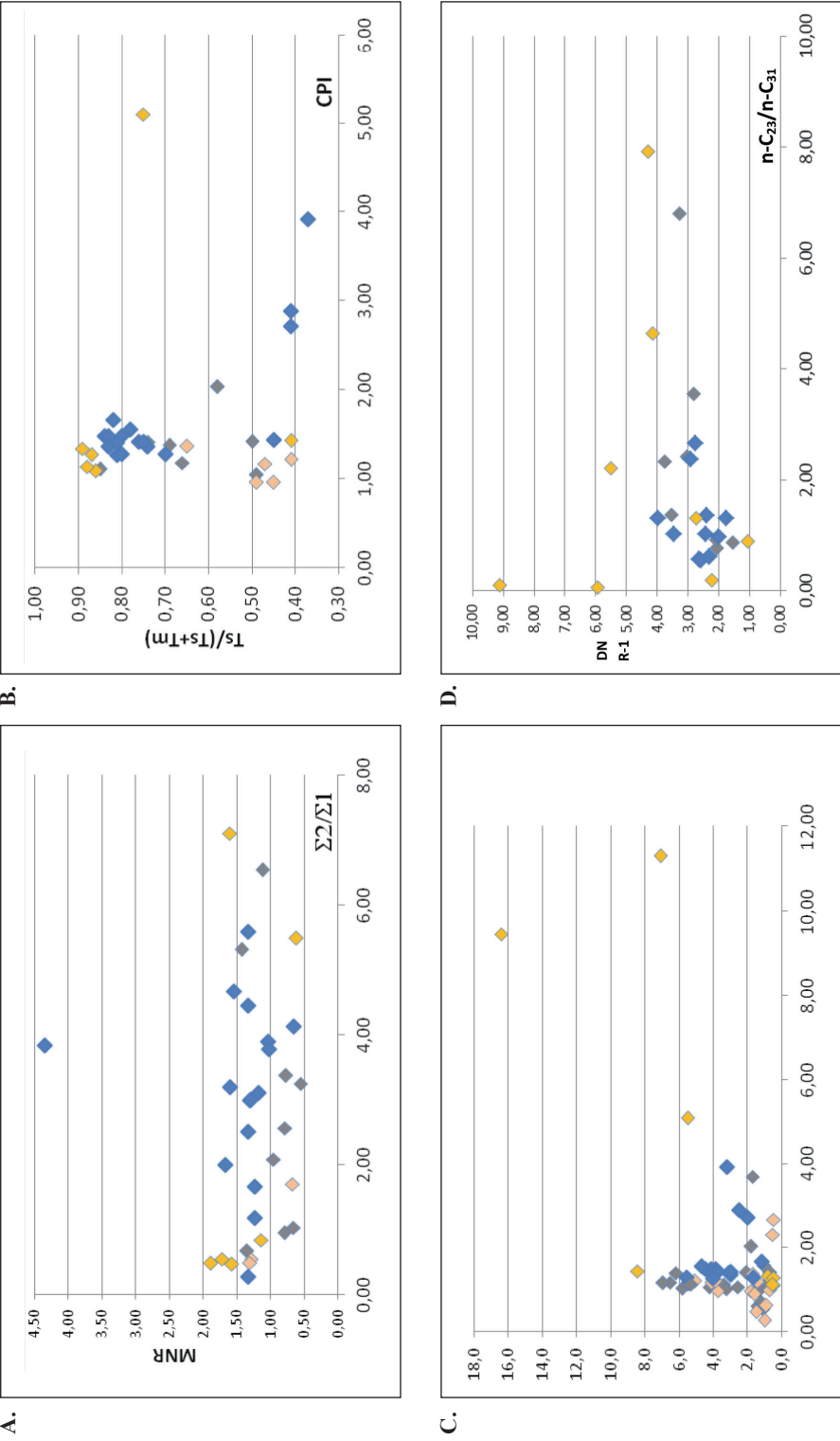
Stosunkowo słabą korelację z innymi wskaźnikami przeobrażenia wykazywał CPI oraz $C_{31}22S/(S+R)$ (Tabela 13). Wynika to z małego zróżnicowania wartości obu tych wskaźników, które osiągnęły swoje krańcowe wartości ok. 1,00 i 0,56 dla stosunkowo dojrzałej termicznie materii organicznej tj. węgla kamiennych i ropy naftowej (katageneza). Przykładowo, współczynnik korelacji pomiędzy wartościami CPI a MPI-1 wynosił jedynie $-0,18$, CPI a $Ts/(Ts+Tm)$ $-0,22$, a pomiędzy $C_{31}22S/(S+R)$ i $Ts/(Ts+Tm)$ $0,33$. Mimo to, ogólna, ujemna korelacja pomiędzy CPI a innymi wskaźnikami termicznej dojrzałości jest poprawna.

W badaniach nie stwierdzono natomiast istnienia wyraźnych korelacji pomiędzy współczynnikami geochemicznymi, które wykorzystują związki o małych masach cząsteczkowych, lekkie *n*-alkany, czy lekkie węglowodory aromatyczne, takie jak metylonaftaleny. Do tej grupy należą takie współczynniki jak $Pr/n-C_{17}$, MNR, $\Sigma 2/\Sigma 1$, oraz częściowo także DNR-1 i stosunek $n-C_{23}/n-C_{31}$ (Tabela 13). Przykładowo, wartość współczynnika korelacji pomiędzy $Pr/n-C_{17}$ a MNR wynosi $0,17$, pomiędzy $\Sigma 2/\Sigma 1$ a MNR $0,03$, a pomiędzy DNR-1 i $n-C_{23}/n-C_{31}$ $0,09$. Jak wspomniano wyżej, związki o małych masach cząsteczkowych są bardziej podatne na wpływ czynnika termicznego podczas procesu spalania, stąd brak korelacji. Wybrane współzależności pomiędzy wartościami wskaźników geochemicznych o niskiej korelacji pokazuje Rysunek 51.

Wyniki te potwierdzają postawioną uprzednio tezę o zachowaniu w materii organicznej pyłów emitowanych pierwotnych cech geochemicznych, charakteryzujących termicznie nie przekształcone paliwa kopalne, szczególnie w odniesieniu do związków o dużych masach cząsteczkowych. Te ostatnie można rekomendować do prowadzenia tego rodzaju badań.



Rysunek 50. Korelacje pomiędzy wartościami współczynników geochemicznych stopnia przeobrażenia termicznego



Rysunek 51. Korelacje pomiędzy wartościami współczynników geochemicznych stopnia przeobrażenia termicznego materii organicznej

2.4.3. Biomarkery jako indykatory źródeł związków organicznych w pyle zanieczyszczającym powietrze i grunt

W badanych próbkach ekstraktów pyłu emitowanego z instalacji, zawieszonego oraz w gruntach wykryto szereg związków, których obecność lub charakterystyczny profil można uznać za wskaźnik źródła zanieczyszczenia. Związki takie pochodzą zarówno z paliw kopalnych, biopaliw spalanych lub przetwarzanych w otoczeniu punktu poboru. Należy podkreślić, że ze względu na stopień złożoności badanych próbek interpretację wyników trzeba opierać na kilku związkach lub grupach związków, albo na charakterystycznych wartościach wskaźników.

***n*-Alkany.** Ta grupa substancji cechuje się złożonym profilem, uzależnionym od wielu czynników. Należy podkreślić, że ogólny kształt profilu i stosunki zawartości *n*-alkanów o długich i krótkich łańcuchach węglowych są zmienne, uzależnione od wpływu czynnika termicznego temperatury podczas spalania. Dobrze natomiast zachowana zostaje przewaga *n*-alkanów o nieparzystej ilości atomów węgla odzwierciedlona przez wartości $CPI > 1,0$, która jest typowa dla materii organicznej pochodzącej z naczyniowych roślin lądowych. Cecha ta jest jeszcze widoczna na etapie węgla kamiennych, aż do refleksyjności wityrytu $Ro = 0,70-0,85$ (Fabiańska i Kruszewska 2003, Fabiańska i in. 2013) i może zostać zastosowana do różnicowania paliw ropo- i węglopochodnych będących źródłem zanieczyszczeń organicznych. Wysokie zawartości pristanu, a co za tym idzie wysokie wartości stosunków Pr/Ph i $Pr/n-C_{17}$ są istotnym wskaźnikiem wysokiego udziału spalania węgla kamiennych jako źródła zanieczyszczeń organicznych, uzupełniającym dane z pozostałych biomarkerów, w tym wartości $CPI > 1,0$.

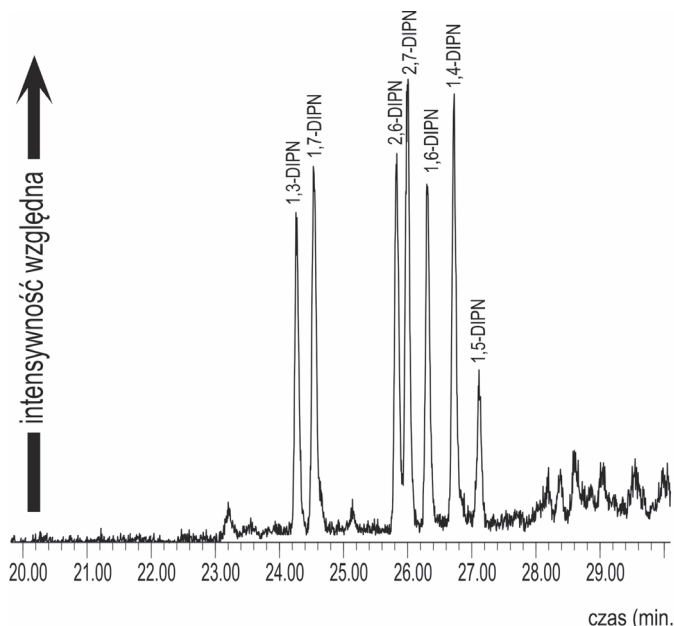
Krótki zakres **pentacyklicznych triterpanów** (hopanoidy) maksymalnie do bishomohopanów (C_{32}) lub trihomohopanów (C_{33}) występuje często w węglach kamiennych i jest przez wielu autorów uważany za wskaźnik obecności materii organicznej pochodzącej z naczyniowych roślin lądowych, tj. węgla kamiennych i kerogenu typu III (Peters i in. 2005) (Rysunek 29). Został stwierdzony w wielu badanych próbkach pyłu ze spalania węgla kamiennych, a także pyłu zawieszonego i gruntów. Natomiast pełny zakres pentacyklicznych triterpanów dochodzący do pentakishomohopanów (C_{35}) występował w pyłach pochodzących ze spalania paliw ropopochodnych w silnikach ZS oraz w pyle zawieszonym pobranym w lokalizacjach, w których przeważała emisja z komunikacji samochodowej (np. Zabrze, ruchliwe skrzyżowanie). Zatem właściwość ta może być zastosowana do różnicowania materii organicznej węgla kamiennych (kerogen typu III) oraz materii pochodzenia algowo-bakteryjnego (kerogen typu I–II), czyli ropopochodnej w pyle zawieszonym.

Sterany, które często są stosowane w geochemii organicznej do różnicowania źródeł materii organicznej (Peters i in. 2005) występowały w nielicznych próbkach i w niskich stężeniach, stąd ich interpretacja była utrudniona. Profil steranów w pyle zawieszonym wskazuje na mieszane pochodzenie, przy czym mogą to być zarówno różne paliwa płynne uzyskane z ropy naftowej (z keroge-

nu I i II) i węgle kamienne, jak i paliwa uzyskane z rop naftowych mieszanego pochodzenia typu kerogen II/III.

Wskaźniki stopnia uwęglenia lub stopnia przeobrażenia termicznego materii organicznej oparte na różnych grupach związków o dużych masach cząsteczkowych mogą zostać wykorzystane do ogólnej oceny stopnia zaawansowania ewolucji termicznej paliw, które były źródłem zanieczyszczeń organicznych w pyłe zawieszonym lub opadającym (grunty). Do tej grupy należą wskaźniki oparte na steranach, pentacyklicznych triterpanach, czy trimetylonaftalenach (Tabela 13, Tabela 14 i Tabela 15).

Diizopropylonaftaleny ($m/z = 212$) są obecnie ważnymi materiałami pomocniczymi stosowanymi w produkcji papieru używanego w kserokopiarkach, papierowych opakowaniach żywności, kartonach (Boccacci-Mariani i in. 1999, Brzozowski i in. 2002, George i in. 2012). 2,10-Diizopropylonaftalen, używany w rolnictwie jako środek hamujący wzrost ziemniaków, został znaleziony w odpadach stałych z oczyszczalni ścieków (Wojtoń i Fabiańska 2012). Znaczenie tej grupy związków jako zanieczyszczeń środowiskowych oraz kontaminantów próbek geologicznych rośnie w ostatnich latach (George i in. 2012). Pełną zakres izomerów diizopropylonaftalenu (Rysunek 52) znaleziono we wszystkich próbkach pyłu zawieszonego z otoczenia K. Radlin (BM18 – 22) oraz Zabrze (BM34 – 41 oraz BM63 – 65). Nie znaleziono natomiast ich w próbce pyłu zawieszonego pobranego w okolicy autostrady A4 (BM61). W przypadku badania pyłu zawieszonego i opadającego grupa tych związków może być markerem spalania makulatury.



Rysunek 52. Przykładowa fragmentogram ($m/z = 212$) diizopropylonaftalenów (próbka BM40)

Lewoglukozan ($m/z = 98$) (1,6-anhydro- β -D-glukopiranoza) jest związkiem powstającym podczas spalania paliw zawierających celulozę (Simoneit i in. 1999, Simoneit 2002). Jest używany jako wskaźnik spalania biomasy, zarówno jako paliwa, jak i podczas pożarów (np. Simoneit i Elias 2000), ale stwierdzono jego obecność także w pyłach pochodzących ze spalania węgla brunatnych o tak niskim stopniu uwęglenia, że nadal zawierają cząsteczki nie przeobrażonej celulozy (Fabbri i in. 2008, 2009). W badanych próbkach związek ten znaleziono w pyłe zawieszonym pochodzącym z Zabrza (okolice IPIŚ PAN i dzielnica mieszkaniowa) oraz ze Złotego Potoku (BM68). Natomiast nie stwierdzono jego obecności w popiołach lotnych ze spalania węgla kamiennych, jak i pyłach z silników ZI i ZS, czego należało się spodziewać ze względu na charakter geochemicznych tych paliw. Wyjątkiem była próbka BM72 popiołu lotnego, pochodzącego ze spalania biomasy (pelety z drewna iglastego). Brak lewoglukozanu w popiołach lotnych ze współspalania węgla kamiennego i biomasy (E.Chorzów Elcho) jest spowodowany dobrymi warunkami spalania, zapewniającymi pełne spalanie celulozy. Próbkę tę były całkowicie pozbawione związków lekkich, w tym także lewoglukozanu. Jedynie w próbce BM49 stwierdzono jego przypuszczalną obecność (niskie stężenie, niskiej jakości widmo masowe). Uwagę zwraca brak tego związku w gruntach, także Złotym Potoku, gdzie jego obecności można oczekiwać. Prawdopodobnie lewoglukozan ze względu na swoją reaktywność ulega degradacji w warunkach glebowych (Elias i in. 2001). Pomimo tych uwag, lewoglukozan wydaje się być dobrym markerem paliw zawierających celulozę dla pyłu zawieszonego.

Wanilina ($m/z = 152$) i inne fenole

W badanych pyłach zidentyfikowano szereg pochodnych fenolu. Związki te pochodzą z termicznego rozkładu ligniny, a typ ich szkieletu węglowego może wskazywać na rodzaj biomasy, która uległa procesowi (Orem i in. 1997, Cotrim da Cunha i in. 2001). Bardzo częstym związkiem tego typu była wanilina [próbki BM1-8, BM18-22, BM68, BM69, BM72]. Jednak obraz analityczny komplikuje fakt, iż wanilina pojawia się także w niektórych popiołach lotnych pochodzących ze spalania węgla kamiennego. Związki fenolowe występują także w węglach kamiennych, gdyż sam wityrynit pochodzi z ligniny i na średnio zaawansowanym etapie katagenezy struktury fenolowe jeszcze nie uległy destrukcji w naturalnym toku ewolucji termicznej w pokładzie (Hatcher i in. 1992, Hatcher i Clifford 1997). Z tego względu lepszymi wskaźnikami spalania biomasy są związki o większych masach cząsteczkowych. Szczególnie bogata w cięższe związki fenolowe była próbka BM72 pyłu pochodzącego ze spalania peletów z drewna drzew iglastych. Takie związki jak *o*-metyloeugenol, aldehyd 4-hydroksy-2-metoksy cynamonowy, kwas 4-hydroksy-3-metoksybenzenoocetowy, czy kwas 3,5-dihydroksy-benzoowy, wszystkie o strukturze alkoholu koniferylowego (podstawienie w pozycji *orto* i *para* w cząsteczce fenolu) wskazują na

drewno drzew iglastych. Ich obecność potwierdza zachowanie tych związków biochemicznych w popiele lotnym, zatem można je uznać za dobre markery spalania drewna drzew iglastych.

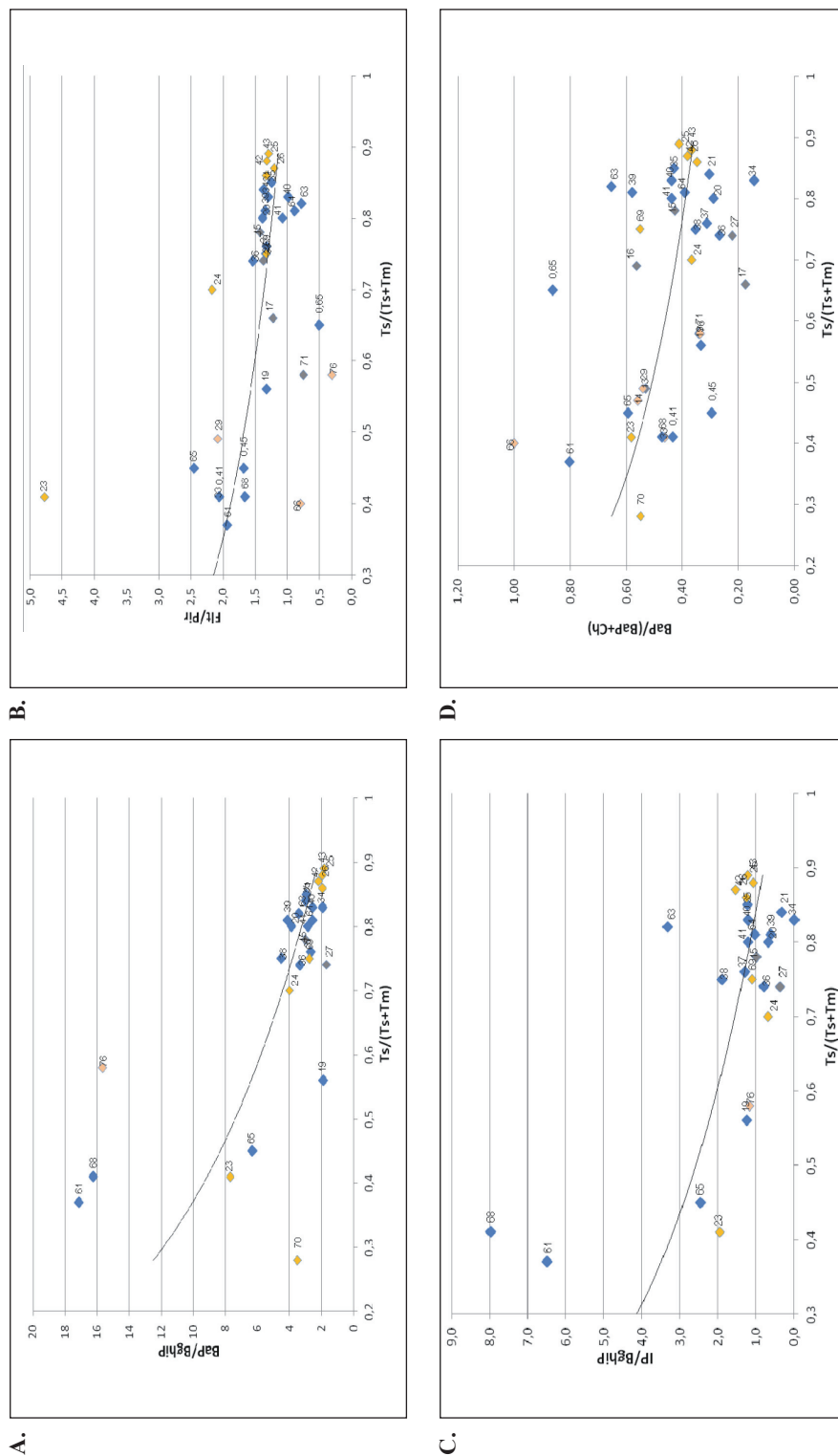
2.4.4. Ocena współzależności pomiędzy wskaźnikami diagnostycznymi WWA a wskaźnikami geochemicznymi

Prowadzone badania nad współzależnością pomiędzy wartościami wskaźników geochemicznych a wskaźnikami diagnostycznymi WWA dowodzą, że dominujący wpływ na wartości tych ostatnich wywiera nie sam proces spalania, a charakter wyjściowego paliwa kopalnego, głównie stopień uwęglenia. Szczególnie dotyczy to stosunków opartych na WWA o większych masach cząsteczkowych. Wpływ procesu spalania ogranicza się do stosunków opartych na lżejszych WWA, takich jak fenantren i antracen.

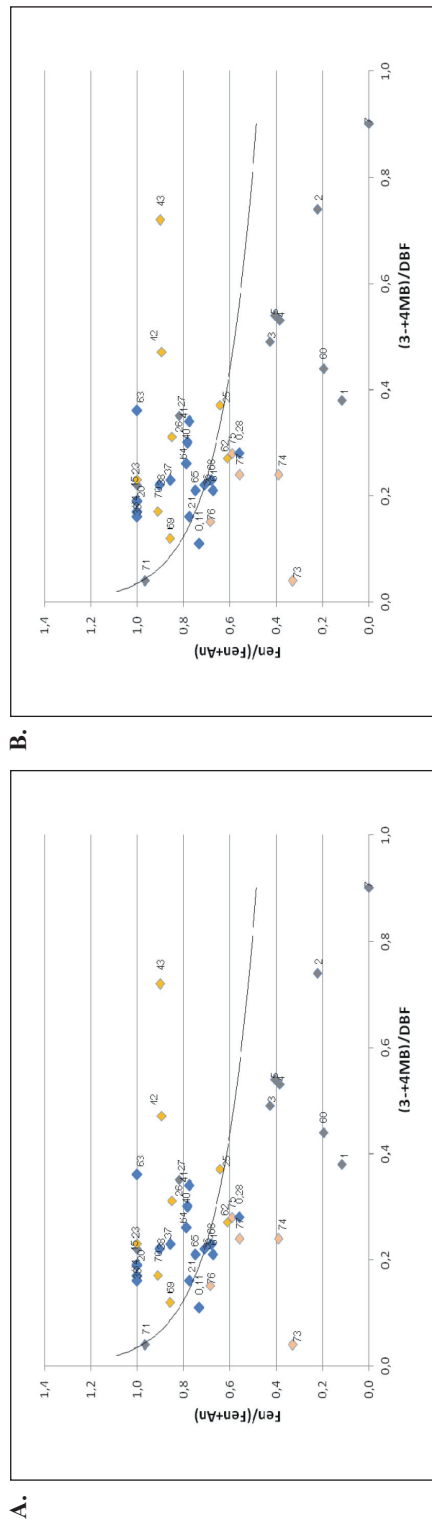
Potwierdza to istnienie kilku wyraźnych współzależności pomiędzy wartościami geochemicznych wskaźników stopnia uwęglenia lub stopnia przeobrażenia termicznego a wskaźnikami diagnostycznymi WWA. Charakterystyczną cechą badanych korelacji pomiędzy poszczególnymi wskaźnikami jest to, że korelacje istnieją albo pomiędzy wskaźnikami diagnostycznymi wykorzystującymi 4–6-pierścieniowe WWA i wskaźnikami geochemicznymi wykorzystującymi związki o dużych masach cząsteczkowych, albo pomiędzy wskaźnikami 3-pierścieniowych WWA i wskaźnikami geochemicznymi wykorzystującymi związki o małych masach cząsteczkowych. Natomiast brakuje korelacji pomiędzy cięższymi WWA a wskaźnikami geochemicznymi wykorzystującymi związki geochemiczne o małych masach cząsteczkowych oraz odwrotnie: lżejszymi WWA i wskaźnikami geochemicznymi wykorzystującymi związki o małych masach cząsteczkowych. Na przykład współczynnik korelacji pomiędzy $Ts/(Ts+Tm)$ a stosunkiem $BaP/BghiP$ wynosi -0,66 (Rysunek 53A), pomiędzy $Ts/(Ts+Tm)$ a Flu/Pir wynosi -0,40 (Rysunek 53B), pomiędzy $Ts/(Ts+Tm)$ a $IP/BghiP$ wynosi -0,55 (Rysunek 53C), natomiast pomiędzy $Ts/(Ts+Tm)$ a $BaP/(BaP+Ch)$ -0,43.

Natomiast dla grupy lżejszych związków znaleziono korelacje pomiędzy MNR a $Fen/(Fen+An)$ wynoszącą 0,47 (Rysunek 54A), pomiędzy $(3+4MB)/DBF$ i $Fen/(Fen+An)$ wynoszącą -0,53 (Rysunek 54B) oraz pomiędzy $Fen/(Fen+An)$ a $MChR$ wynoszącą 0,57.

Ustalone korelacje wskazują na zróżnicowanie wpływów oddziałujących na profile związków organicznych w badanych próbkach. Dla związków o dużych masach cząsteczkowych, niezależnie, czy są to WWA, czy biomarkery geochemiczne przeważają profile charakterystyczne dla pierwotnego niezmiennego termicznie paliwa kopalnego. Natomiast w przypadku związków lekkich wpływ termiczny procesu spalania ma większe znaczenie, stąd związki te lepiej korelują się między sobą.



Rysunek 53. Korelacje pomiędzy wartościami współczynników geochemicznych stopnia przeobrażenia termicznego a wskaźnikami WWA o dużych masach cząsteczkowych



Rysunek 54. Korelacje pomiędzy wartościami współczynników geochemicznych stopnia przeobrażenia termicznego a wskaźnikami WWA o małych masach cząsteczkowych

2.5. Podsumowanie

Aby osiągnąć zamierzony cel pobrano próbki pyłu zawieszonego w powietrzu, popiołu lotnego emitowanego z urządzeń energetycznych spalających paliwa stałe, pyłu emitowanego z silników ZS i ZI spalających paliwa ciekłe pochodzące z ropy naftowej, pyłu emitowanego z koksowni i próbki gruntu z opadłym pyłem z powietrza. Pył zawieszony w powietrzu pochodził ze śląskiej aglomeracji miejsko-przemysłowej, z miejsc w których występuje oddziaływanie niskiej emisji z ogrzewania domów, oddziaływanie pojazdów samochodowych, oddziaływanie instalacji przemysłowej (koksowni) i pochodził z terenu odniesienia. Popiół lotny pobrano z wybranych kotłów stosowanych w elektroenergetyce i ciepłownictwie oraz z instalacji doświadczalnej kotła CO małej mocy opalanego wybranym węglem kamiennym (ekogroszkiem) oraz peletami z drewna drzew iglastych. Próbki gruntu pochodziły z miejsc, w których pobierano pył zawieszony w powietrzu. Miejsca, warunki i termin poboru ustalono mając na względzie reprezentatywność w aspekcie ustalonego celu badań. Po odpowiednim przygotowaniu próbki poddano ekstrakcji rozpuszczalnikami (dichlorometan), a ekstrakty analizowano metodą GC FID i GC MS, aby oznaczyć wybrane indywidua z grupy WWA uznawanych powszechnie za istotne zanieczyszczenia środowiska oraz oznaczyć wybrane biomarkery. Oznaczono 16 WWA: Na, Ace, Acy, F, Fen, An, Flu, Pir, BaA, Ch, BbF, BkF, BaP, IP, DBA, BghiP. Obliczono sumę WWA w ekstrakcie i posługując się względnym współczynnikiem toksyczności obliczono równoważniki toksyczności RTBaP.

Badania nad geochemią związków organicznych występujących w ekstraktach pobranych, po wstępnych analizach rozpoznawczych, poprzedzono przeglądem głównych biomarkerów i alifatycznych pochodnych węglowodorów aromatycznych oraz typów ich profili. Wybrano te, które z analitycznego punktu widzenia były najodpowiedniejsze do interpretacji wyników:

- związki występujące w ekstraktach w stężeniach wystarczających dla obliczenia wskaźników geochemicznych;
- związki (lub ich profile) charakterystyczne dla poszczególnych paliw kopalnych lub biomasy, mogące służyć za indykatory tych paliw;
- związki wykorzystywane w obliczeniach wskaźników geochemicznych, których wartości różnicują poszczególne typy paliw kopalnych lub identyfikują stopień uwęglenia paliwa kopalnego.

W ekstraktach stwierdzono obecność następujących głównych grup związków organicznych pochodzenia geochemicznego, a więc pochodzących z wyjątkowego paliwa kopalnego, mających charakter biomarkerów:

- *n*-alkany ($m/z = 71$), w przedziale związków od 11 do 38 atomów węgla w łańcuchu (najczęściej $n\text{-C}_{16}$ – $n\text{-C}_{35}$), i towarzyszące im *izo*-alkany;
- acykliczne izoprenoidy ($m/z = 71, 183$), głównie pristan i fitan, w niektórych próbkach prawdopodobnie także norpristan;

- sterany ($m/z = 217$) w przedziale C_{27} (cholestany) do C_{29} (stigmastany), w niektórych przypadkach z towarzyszącymi im diasteranami ($m/z = 259$);
- pentacykliczne triterpenoidy (hopany i moretany) ($m/z = 191$), obecne w zróżnicowanych stężeniach, ale umożliwiającą identyfikację;
- alkilowe pochodne węglowodorów aromatycznych, w tym alkilonaftaleny, alkilofenantreny, alkilochryzeny i alkilopireny, wykazujące profile charakterystyczne dla paliw kopalnych.

W oparciu o wykonane analizy obliczono wartości wybranych wskaźników geochemicznych, a także przedstawiono w sposób graficzny profile biomarkerów na fragmentogramach. Do interpretacji wyników wykorzystano również diagram Hunka i diagramy współzależności pomiędzy wartościami poszczególnych wskaźników geochemicznych.

Na podstawie prowadzonych badań nad związkami organicznymi występującymi w popiele lotnym lub pyłe emitowanych z instalacji, pyłe zawieszonym i gruntach stwierdzono, że skład fazy organicznej pyłów kształtują dwa czynniki:

- geochemiczny charakter samego wyjściowego paliwa;
- termiczny wpływ procesu spalania.

Stwierdzono, że profile biomarkerów geochemicznych, markerów biochemicznych oraz większości węglowodorów aromatycznych wykazują wyraźnie podobieństwo to tych w wyjściowych paliwach kopalnych. Zmiany termiczne wywołane procesem spalania są niewielkie i dotyczą głównie związków o małych masach cząsteczkowych. Wyniki te potwierdzają tezę o zasadniczym zachowaniu w materii organicznej pyłów emitowanych pierwotnych cech geochemicznych, charakteryzujących wyjściowe, termicznie nie przekształcone paliwa kopalne, szczególnie w odniesieniu do związków o dużych masach cząsteczkowych, które można rekomendować do prowadzenia badań nad rodzajem źródeł emisji pyłu zawieszonego w powietrzu. W badanych próbkach ekstraktów pyłu emitowanego z różnych źródeł, pyłu zawieszonego oraz w gruntach na obszarach depozycji pyłu wykryto szereg związków, których obecność lub charakterystyczny profil można uznać za indykator źródła zanieczyszczenia. Związki takie pochodzą zarówno z paliw kopalnych, biopaliw, jak i innych materiałów spalanych w otoczeniu punktu poboru pyłu. Trzeba zwrócić uwagę, że ze względu na stopień złożoności badanych próbek interpretację wyników należy opierać na kilku związkach lub grupach związków, lub charakterystycznych wartościach wskaźników geochemicznych. Należą do nich *n*-alkany, pentacykliczne triterpenoidy, sterany, diizopropylonaftaleny, lewoglukozy, wanilina i inne fenole.

Potwierdza to istnienie kilku wyraźnych współzależności pomiędzy wartościami geochemicznych wskaźników stopnia uwęglenia lub stopnia przeobrażenia termicznego a wskaźnikami diagnostycznymi WWA. Charakterystyczną cechą badanych korelacji pomiędzy poszczególnymi wskaźnikami jest to, że ko-

relacje istnieją albo pomiędzy wskaźnikami diagnostycznymi wykorzystującymi 4–6-pierścieniowe WWA i wskaźnikami geochemicznymi wykorzystującymi związki o dużych masach cząsteczkowych, albo pomiędzy wskaźnikami 3-pierścieniowych WWA i wskaźnikami geochemicznymi wykorzystującymi związki o małych masach cząsteczkowych. Natomiast brakuje korelacji pomiędzy cięższymi WWA, a wskaźnikami geochemicznymi wykorzystującymi związki geochemiczne o małych masach cząsteczkowych oraz odwrotnie: lżejszymi WWA i wskaźnikami geochemicznymi wykorzystującymi związki o małych masach cząsteczkowych.

Powyższa prawidłowość w korelacjach wskazuje na zróżnicowanie wpływów oddziaływujących na występowanie związków organicznych w badanych próbkach.

W przypadku zarówno WWA jak i biomarkerów geochemicznych o dużych masach cząsteczkowych dominują profile charakterystyczne dla pierwotnego, niezmienionego termicznie paliwa kopalnego. Natomiast w przypadku związków o mniejszych masach cząsteczkowych wpływ termiczny procesu spalania ma większe znaczenie, stąd związki te lepiej korelują się między sobą.

2.6. Wnioski

1. Badania wykazały, że profile biomarkerów geochemicznych, markerów biochemicznych oraz większości węglowodorów aromatycznych i ich pochodnych alifatycznych w ekstraktach badanych próbek pyłu emitowanego z różnych źródeł, pyłu zawieszonego oraz gruntów na obszarach depozycji pyłu wykazują wyraźnie podobieństwo do tych występujących w wyjściowych paliwach kopalnych, odpowiednio: węglach kamiennych, brunatnych, paliwach z ropy naftowej i stałych paliwach z biomasy leśnej.
2. W badanych próbkach ekstraktów wykryto szereg związków, których obecność lub charakterystyczny profil można uznać za identyfikator źródła zanieczyszczenia. Do związków tych należą: *n*-alkany, w przedziale związków zawierających od 11 do 38 atomów węgla w łańcuchu i towarzyszące im *izo*-alkany; acykliczne izoprenoidy, głównie pristan i fitan, sterany w przedziale C₂₇ (cholestany) do C₂₉ (stigmastany); pentacykliczne triterpenoidy (hopany i moretany); alkilowe pochodne węglowodorów aromatycznych, w tym alkilonaftaleny, alkilofenantreny, alkilochryzeny i alkilopireny, wykazujące profile charakterystyczne dla paliw kopalnych.
3. Na podstawie prowadzonych badań nad związkami organicznymi występującymi w popiele lotnym i pyłe emitowanym z różnych źródeł, pyłe zawieszonym i gruntach stwierdzono, że dwa czynniki kształtują skład fazy organicznej pyłów: geochemiczny charakter samego wyjściowego paliwa i termiczny wpływ procesu spalania.

4. Stwierdzono, że zmiany termiczne w obecności i profilach związków chemicznych, branych pod uwagę jako biomarkery, wywołane procesem spalania, są niewielkie i dotyczą głównie związków o małych masach cząsteczkowych.
5. Wyniki badań własnych potwierdzają tezę o zasadniczym zachowaniu w materii organicznej pyłów emitowanych pierwotnych cech geochemicznych, charakteryzujących termicznie nie przekształcone paliwa, szczególnie w odniesieniu do związków o dużych masach cząsteczkowych, oraz wskazują na przydatność tych związków w badaniach nad rodzajem źródeł emisji pyłu zawieszonego w powietrzu.
6. Obliczone, na podstawie analizy WWA w pyłe zawieszonym współczynniki diagnostyczne potwierdzają udział źródeł komunikacyjnych, spalania lub pirolizy węgla.
7. Stwierdzono istnienie wyraźnych współzależności pomiędzy wartościami geochemicznych wskaźników stopnia uwęglenia lub przeobrażenia termicznego a wskaźnikami diagnostycznymi WWA.
8. Rodzaj korelacji pomiędzy WWA a biomarkerami o dużych masach cząsteczkowych, jest kształtowany przez geochemiczny charakter spalanego paliwa kopalnego. Natomiast w przypadku związków o mniejszych masach cząsteczkowych wpływ termiczny procesu spalania ma większe znaczenie, stąd związki te lepiej korelują się między sobą.
9. Wyniki badań potwierdziły przyjęte założenia i trafność doboru materiału badawczego.
10. Stwierdzono dobrą przydatność opracowanej procedury badawczej: dichlorometanu jako rozpuszczalnika do ekstrakcji WWA i biomarkerów z pobranego materiału badawczego, SPE do wyodrębnienia WWA, GC-FID oraz analizy GC-MS o wybranych warunkach analitycznych do identyfikacji WWA i biomarkerów.
11. Stwierdzono przydatność zmodyfikowanego diagramu Hunta i diagramów współzależności pomiędzy wartościami poszczególnych wskaźników geochemicznych do interpretacji wyników badań.
12. Celowe jest prowadzenie badań w rozszerzonym zakresie współwystępowania WWA i biomarkerów w pyłe zawieszonym i pyłe pochodzącym z wtórnego pylenia.
13. Celowa jest kontynuacja badań współwystępowania WWA i biomarkerów w popiele lotnym ze spalania różnych stałych paliw z biomasy rolniczej i leśnej.

Literatura

- Abas M.R., Oros D.R., Simoneit B.R.T. (2004): *Biomass burning as the main source of organic aerosol particulate matter in Malaysia during haze episodes*. Chemosphere 55, 1089–1095.
- Akyüz M., Çabuk H. (2010): *Gas-particle partitioning and seasonal variation of polycyclic aromatic hydrocarbons in the atmosphere of Zonguldak, Turkey*. Science of the Total Environment 408, 5550–5558.
- Alexander R., Cumbers K.M., Kagi R.I. (1986): *Alkylbiphenyls in ancient sediments and petroleum*. Organic Geochemistry, 10, 841–845.
- Angelin M.L., Collignan A., Bellocq J., Oudin J.L., Ewald M. (1983): *Empreinte Par Degre d'aromaticite des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques Extraits de la Materiere Organique d'une Roche Mere ou d'un Petrole Obtenue par Chromatographie Liquide Haute Performance*. C.R. Acad. Sci. Paris, Serie II 296, 705–708.
- Bence A.E., Kvenvolden K.A., Kennicut M.C. (1996): *Organic geochemistry applied to environmental assessment of Prince William Sound, Alaska, after Exxon Valdez oil spill – a review*. Organic Geochemistry, 24, 7–42.
- Bi X., Sheng G., Peng P., Chen Y., Zhang Z., Fu J. (2003): *Distribution of particulate- and vapor-phase n-alkanes and polycyclic aromatic hydrocarbons in urban atmosphere of Guangzhou, China*, Atmospheric Environment, 37, 289–298.
- Bielaczyc P., Szczotka A., Czajkowski P., Woodburn J. (2011): *Development of vehicle exhaust emission testing methods – BOSMAL's new emission testing laboratory*. Combustion Engines XVI, 1, 3–12.
- Boccacci-Mariani, M., Chiacchierini, E., Gesumundo, C. (1999): *Potential migration of diisopropyl naphthalenes from recycled paperboard packaging into dry foods*. Food Additives & Contaminants, 16, 207–213.
- Boehm P.D., Douglas G.S., Burns W.A., Mankiewicz P.J., Page D.S., Bence A.E. (1997): *Applications of petroleum hydrocarbon chemical fingerprinting and allocation techniques after the Exxon Valdez oil spill*, Marine Pollution Bulletin, 34, 599–613.
- Borstel R., Georgi B., Bahadir M. (1995): *Grössenselektive Probenahme von Dieselrußspartikeln und die Bestimmung der angelagerten PAH, Staub-Reinhalt*. Luft, 55, 199–203.

- Borstel R., Beyersdorf J., Bahadir M. (1999): *Einfluss der Kraftstoffzusammensetzung auf die Emission von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAH) eines modernen Dieselmotors, Gefahrstoffe – Reinhalt. Luft*, 59, 109–113.
- Bouloubassi I., Saliot A. (1993): *Investigation of anthropogenic and natural organic inputs in estuarine sediments using hydrocarbon markers (NAH, LAB, PAH)*. *Oceanologica Acta*, 16, 145–161.
- Bray E. E. i Evans E.D. (1961): *Distribution of n-paraffins as a clue to recognition of source beds*. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 22, 2–15.
- Brzozowski R., Skupiński W., Jamróz M.C., Skarzyński M., Otwinowska H. (2002), *Isolation and identification of diisopropyl-naphthalene isomers in the alkylation products of naphthalene*. *Journal of Chromatography A*, 946, 221–227.
- Connan J. (1984): *Biodegradation of crude oils in reservoirs*. *Advances in Petroleum Geochemistry*, 1, 300–330.
- Cotrim da Cunha L., Serve L., Gadel F. i Blazi J-L. (2001): *Lignin-derived phenolic compounds in the particulate organic matter of a French Mediterranean river: seasonal and spatial variations*, *Organic Geochemistry*, 32, 305–320.
- Dickhut R.M., Canuel E.A., Gustafson, K.E., Liu K., Arzayus K.M., Walker S.E., Edgecombe G., Gaylor M.O., MacDonald E.H. (2000): *Automotive sources of carcinogenic polycyclic aromatic hydrocarbons associated with particulate matter in the Chesapeake Bay region*. *Environmental Science and Technology*, 34 (21), 4635–4640.
- Didyk B.M., Simoneit B.R.T., Brassell S.C. i Eglington G. (1978): *Organic geochemical indicators of palaeoenvironmental conditions in sediment*. *Nature*, 272, 217–222.
- Durant, J.L., Busby Jr., W.F., Lafleur, A.L., Penman, B.W., Crespi, C.L. (1996): *Human cell mutagenicity of oxygenated, nitrated and unsubstituted polycyclic aromatic hydrocarbons associated with urban aerosols*. *Mutation Research – Genetic Toxicology*, 371 (3–4), 123–157.
- EMEP/EEA Emission Inventory Guidebook 2009.
- Elias V.O., Simoneit B.R.T., Cordeiro R.C., Turcq B. (2001): *Evaluating levoglucosan as an indicator of biomass burning in Caraja's, Amazonia: A comparison to the charcoal record*. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65, 267–272.
- Elovaara E., Heikkilä P., Pyy L., Mutanen P., Riihimäki V. (1995): *Significance of dermal and respiratory uptake in creosote workers: Exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons and urinary excretion of 1-hydroxypyrene*. *Occupational and Environmental Medicine* 52(3), 196–203.
- Elovaara, E., Mikkola, J., Stockmann-Juvala, H., Luukkanen, L., Keski-Hyñnilä, H., Kostianinen, R., Pasanen, M., Pelkonen, O., Vainio, H. (2007): *Polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) metabolizing enzyme activities in human lung, and their inducibility by exposure to naphthalene, phenanthrene,*

- pyrene, chrysene, and benzo(a)pyrene as shown in the rat lung and liver.* Archives of Toxicology 81(3), 169–182.
- European Union, Working Group on Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, Ambient air pollution by Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs). Position Paper, 27 July 2001, ISBN 92-894-2057-X
- Fabbri D, Marynowski L, Fabiańska MJ, Simoneit BRT, Zatoń M. (2008): *Levoglucosan and Other Cellulose Markers in Pyrolysates of Miocene Lignites: Geochemical and Environmental Implications.* Environmental Science and Technology, 42, 2957–2963.
- Fabbri D., Torri C., Marynowski L., Simoneit B.R.T., Rushdi A.I., Fabiańska M.J. (2009): *Levoglucosan and other cellulose and lignin markers in emissions from burning of Miocene lignites.* Atmospheric Environment, 43, 2286–2295.
- Fabiańska M., Kruszewska K.J. (2003): *Relationship between petrographic and geochemical characterisation of selected South African coals.* International Journal of Coal Geology, 54, 95–114.
- Fabiańska M. (2007): *Geochemia organiczna węgla brunatnych wybranych złóż Polski,* Wydawnictwo Uniwersytetu Śląskiego.
- Fabiańska M., Skręt U., Krawczyk W. (2006): *SPE and GC-MS investigation of organic contaminants in atmospheric precipitation (Sosnowiec, Poland).* Acta Chromatographica, 17, 328–334.
- Fabiańska M.J., Smółka-Danielowska D. (2012): *Biomarker compounds in ash from coal combustion in domestic furnaces (Upper Silesia Coal Basin, Poland).* Fuel, 102, 333–344.
- Fabiańska M.J., Szymczyk A., Chłapik M. (w druku): *Fossil fuel compounds from fly dust in recent organic matter of southern Poland peats.* Chemie der Erde.
- Fabiańska M.J., Ćmiel S.R., Misz-Kennan M. (2013): *Biomarkers and aromatic hydrocarbons in bituminous coals of Upper Silesian Coal Basin: Example from 405 coal seam of the Zaleskie Beds (Poland).* International Journal of Coal Geology, 107, 96–111
- He L.-Y., Hu M., Huang X.-F., Zhang Y.-Y., Tang X.-Y. (2006): *Seasonal pollution characteristics of organic compounds in atmospheric fine particles in Beijing.* Science of the Total Environment, 359, 167–176.
- Fabiańska M., Matuszewska A. (1998): *Preliminary geochemical analysis of coal extracts and low-temperature tars of the Upper-Vistula Coal Region (Poland).* Polish Journal of Applied Chemistry, 3–4, 259–274.
- Fabiańska M., Bzowska G., Matuszewska A., Racka M., Skręt U. (2003): *Gas Chromatography-Mass Spectrometry on geochemical investigation of organic matter of the Grodziec Beds (Upper Carboniferous), Upper Silesian Coal Basin, Poland.* Chemie der Erde (Geochemistry), 63, 63–91.
- Fabiańska M.J., Ćmiel S.R., Misz-Kennan M. (2013): *Biomarkers and aromatic hydrocarbons in bituminous coals of Upper Silesian Coal Basin: Example*

- from 405 coal seam of the Zaleskie Beds (Poland)*. International Journal of Coal Geology, 107, 96–111.
- Fabbri D., Torri C., Simoneit B.R.T., Marynowski L., Rushdi A.I., Fabianska M.J. (2009): *Levoglucosan and other cellulose and lignin markers in emissions from burning of Miocene lignites*. Atmospheric Environment 43, 2286–2295.
- Fang G-C., Chang C-N., Wu Y-S., Fu P.P-C., Yang I-L., Chen M-H. (2004): *Characterization, identification of ambient air and road dust polycyclic aromatic hydrocarbons in central Taiwan, Taichung*. Science of the Total Environment, 327, 135–146.
- Fernandez-Varela R., Andrade J.M., Muniategui S., Prada D., Ramirez-Villalobos F. (2009): *The comparison of two heavy fuel oils in composition and weathering pattern, based on IR, GC-FID and GC-MS analyses: Application to the Prestige wreckage*. Water Research, 43, 1015–1026.
- Fowler S.W., Readman J.W., Oregioni B., Villeneuve J.P., McKay, K. (1993): *Petroleum hydrocarbons and trace metals in nearshore Gulf sediments and biota before and after the 1991 war: an assessment of temporal and spatial trends*. Marine Pollution Bulletin, 27, 171 –182.
- Fraser M.P., Glen R. Cas G.R., Simoneit B.R.T. (1999): *Particulate organic compounds emitted from motor vehicle exhaust and in the urban atmosphere*. Atmospheric Environment, 33, 2715–2724.
- Furmann A. (2007): *Geochemiczne i petrograficzne przemiany w materii organicznej węgla kamiennych w atmosferze tlenowej i beztlenowej w symulacyjnym spalaniu*, praca magisterska, Uniwersytet Śląski.
- Galarneau E. (2008): *Source specificity and atmospheric processing of airborne PAHs: Implications for source apportionment*. Atmospheric Environment, 42 (35), 8139–8149.
- George S.C., Volk H., Romero-Sarmiento M-F., Dutkiewicz A., Mossman D.J. (2010): *Diisopropyl naphthalenes: Environmental contaminants of increasing importance for organic geochemical studies*. Organic Geochemistry, 41, 901–904.
- Górka M., Rybicki M., Simoneit B.R.T., 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.
- Grantham P.J. (1986): *The occurrence of unusual C27 and C29 sterane predominances in two types of Oman crude oil*. Organic Geochemistry, 9(1), 1–10.
- Gschwend P.M., Hites R.A. (1981): *Fluxes of polycyclic aromatic hydrocarbons to marine and lacustrine sediments in the northeastern United States*. Geochimica et Cosmochimica Acta, 45, 2359–2367.
- GUS Ochrona Środowiska 2000, Warszawa 2000.
- GUS Ochrona Środowiska 2001, Warszawa 2001. GUS Ochrona Środowiska 2005, Warszawa 2005.

- GUS Ochrona Środowiska 2008, Warszawa 2008.
- GUS, Ochrona Środowiska 2012, Warszawa 2012.
- GUS, Ochrona Środowiska 2013, Warszawa 2013.
- GUS, Ochrona Środowiska 2014, Warszawa 2014.
- GUS, Rocznik Statystyczny Rzeczypospolitej Polskiej 2014, Warszawa 2014a.
- Guariero A.L.N., da S. Santos J.V., Eiguren-Fernandez A., Torres E.A., da Rocha G.O., de Andrade J.B. (2014): *Redox activity and PAH content in size-classified nanoparticles emitted by a diesel engine fuelled with biodiesel and diesel blends*. Fuel, 116, 490–497.
- Harrison R.M., Smith D.J.T., Luhana L. (1996): *Source apportionment of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons collected from an urban location in Birmingham, UK*. Environmental Science and Technology, 30, 825–832.
- Hatcher P.G., Faulon J-L., Wenzel K.A., Cody G.D. (1992): *A structural model for lignin-derived vitrinite from high-volatile bituminous coal (coalified wood)*. Energy and Fuels, 6, 813–820.
- Hatcher P.G., Clifford D.J. (1997): The organic geochemistry of coal: from plant materials to coal, Organic Geochemistry, 27 (5/6), 251–274.
- ten Haven H.L., de Leeuw J.W., Rullkotter J., Sinninghe Damste J.S. (1987): *Restricted utility of the pristane/phytane ratio as a palaeoenvironmental indicator*. Nature, 330, 641–643.
- He L.-Y., Hu M., Huang X.-F., Zhang Y.-Y., Tang X.-Y. (2006): *Seasonal pollution characteristics of organic compounds in atmospheric fine particles in Beijing*. Science of the Total Environment 359, 167–176.
- Huang W.-Y. i Meinschein W.G. (1979): *Sterols as ecological indicators*, Geochimica et Cosmochimica Acta, 43, 739–745.
- Hunt J.M. (1996): *Petroleum Geochemistry and Geology* wyd. 2, Freeman and Co., New York 1996.
- Jiamo F., Guoying S., Jiayou X., Eglington G., Gowar A.P., Ronfeng J., Shanfa F., Pingan P. (1990): *Application of biological markers in the assessment of paleoenvironments of Chinese non-marine sediments*. Organic Geochemistry, 16, 769–779.
- Jongeneelen F.J., Van Rooij G.M. (1993): *Biological monitoring of polycyclic aromatic hydrocarbons: environmental health aspect related to the to the production of aluminium*. Book of Abstracts. Bergen, Norwegia 1993.
- Kavouras I.G., Lawrence J., Koutrakis P., Stephanou, E.G., Oyola P. (1999): *Measurement of particulate aliphatic and polynuclear aromatic hydrocarbons in Santiago de Chile: Source reconciliation and evaluation of sampling artifacts*. Atmospheric Environment, 33 (30), 4977–4986.
- Khalili N.R., Scheff P.A., Holsen T.M. (1995): *PAH source fingerprints for coke ovens, diesel and gasoline engines, highway tunnels, and wood combustion emissions*. Atmospheric Environment, 29 (4), 533–542.

- Kim K.-H., Jahan S.A., Kabir E., Brown, R.J.C. (2013): *A review of airborne polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and their human health effects*. Environment International, 60, 71–80.
- Knothe G., Sharp Ch.A., W. Ryan T.W. (2006): *Exhaust Emissions of Biodiesel, Petrodiesel, Neat Methyl Esters, and Alkanes in a New Technology Engine*. Energy and Fuels, 20, 403–408.
- Koniecznyński J., Pason A., Kaczyńska T., Szeliga J. (1991): *Emisja substancji zanieczyszczających z domowych palenisk węglowych*. Archiwum Ochrony Środowiska, 1, 33–43.
- Klejnowski K., Pastuszka J.S., Rogula-Kozłowska W. Talik E, Krasa A. (2012): *Mass size distribution and chemical composition of the surface layer of summer and winter airborne particles in Zabrze, Poland*. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 88 (2), 255–259.
- Koniecznyński J. (red.) (2005): *Emisja zanieczyszczeń z kotłowni fluidalnych*. Prace i studia Nr 66. Instytut Podstaw Inżynierii Środowiska PAN, Zabrze 2005.
- Koniecznyński J. (red.) (2010): *Właściwości pyłu respirabilnego emitowanego z wybranych instalacji*. Prace i studia Nr 79. Instytut Podstaw Inżynierii Środowiska PAN, Zabrze 2010.
- Kozielska B., Koniecznyński J. (2007): *Polycyclic aromatic hydrocarbons in dust emitted from stoker – fired boilers*. Environmental Technology, 28(8), 895–903.
- Kozielska B., Koniecznyński J. (2008): *Occurrence of polycyclic aromatic hydrocarbons in dust emitted from circulating fluidized bed boilers*. Environmental Technology, 29(11), 1199–1207.
- Kristensson A., Johansson Ch., Westerholm R., Swietlicki E., Gidhagenb L., Wideqvist U., Vesely V. (2004): *Real-world traffic emission factors of gases and particles measured in a road tunnel in Stockholm, Sweden*. Atmospheric Environment, 38, 657–673.
- Kruger M.A. (2000): *Determination of thermal maturity and organic matter type by principal components analysis of the distributions of polycyclic aromatic compounds*. International Journal of Coal Geology, 43, 27–51.
- Ladji R., Yassaa N., Balducci C., Cecinato A. (2014): *Particle size distribution of n-alkanes and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in urban and industrial aerosol of Algiers, Algeria*. Environmental Science and Pollution Research, 21(3), 1819–1832.
- Lee W.-J., Wang Y.-F., Lin T.-C., Chen Y.-Y., Lin W.-C., Ku C.-C., Cheng J.-T. (1995): *PAH characteristics in the ambient air of traffic-source*. Science of the Total Environment, 159 (2–3), 185–200.
- Leythausen D. i Schwartzkopf Th. (1985): *The pristane/n-heptadecane ratio as an indicator for recognition of hydrocarbon migration effects*. Organic Geochemistry, 10, 191–197.

- Li C.K., Kamens R.M. (1993): *The use of polycyclic aromatic hydrocarbons as sources signatures in receptor modeling*. Atmospheric Environment, 27A, 523–532.
- Li S., Olegario R., Bandyasz J., Shafer K. (2003): *Gas chromatography – mass spectrometry analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in single puff of cigarette smoke*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 66, 155–163.
- Lu S-T. i Kaplan I. R. (1992): *Diterpanes, triterpanes steranes and aromatic hydrocarbons in natural bitumens and pyrolysates from different humic coals*. Geochimica et Cosmochimica Acta, 56, 2761–2788.
- Masclet P., Bresson M.A., Mouvier G. (1987): *Polycyclic aromatic hydrocarbons emitted by power stations, and influence of combustion conditions*. Fuel, 66 (4), 556–562.
- Migue A.H., Kirchstetter T.W., Harley R.A., Hering S.V. (1998): *On-road emissions of particulate polycyclic aromatic hydrocarbons and black carbon from gasoline and diesel vehicles*. Environmental Science and Technology, 32, 450–455.
- Molina M.J. (2010): *Air Pollution. Health and Environmental Impacts*; Wydawnictwo CRC Press Taylor & Francis Group, Boca Raton 2010.
- Nikolao K., Masclet P.M., Mouvier G. (1984): *Sources and chemical reactivity of polynuclear aromatic hydrocarbons in the atmosphere – a critical review*. Science of the Total Environment, 32, 102–132.
- Niles R., Tan Y.L. (1989): *Determination of polynuclear aromatic hydrocarbons and mononitrated derivatives in air and diesel particulates*. Analytica Chimica Acta, 221, 53–63.
- Nisbet I.C.T., LaGoy P.K. (1992): *Toxic equivalency factors (TEFs) for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs)*. Regulatory Toxicology and Pharmacology, 16 (3), 290–300.
- Noble R.A. Alexander R., Kagi R.I., Knox J. (1985): *Tetracyclic diterpenoid hydrocarbons in some Australian coals, sediments and crude oils*. Geochimica et Cosmochimica Acta, 49, 2141–2147.
- Orem W.H., Colman S.M., Lerch H. E. (1997): *Lignin phenols in sediments of Lake Baikal, Siberia: application to palaeoenvironmental studies*. Organic Geochemistry, 27, 153–172.
- Oros D.R., Simoneit B.R.T. (2000): *Identification and emission rates of molecular tracers in coal smoke particulate matter*. Fuel, 79, 515–536.
- Oros D.R., Simoneit B.R.T. (2001): *Identification and emission and emission factors of molecular tracers in organic aerosols from biomass burning: Part 2. Deciduous trees*. Applied Geochemistry, 16, 1545–1565.
- Oros D.R., Abas M.R., Omar N.Y.M.J., Rahman N.A., Simoneit B.R.T. (2006). *Identification and emission factors of molecular tracers in organic aerosols from biomass burning: Part 3. Grasses*. Applied Geochemistry, 21, 919–940.

- de Oteyza G.T., Grimalt J.O. (2006): *GC and GC in the characterization of crude oil transformation in sediments and microbial mat samples after the 1991 oil spill in the Saudi Arabian Gulf coast*. Environmental Pollution, 139, 523–531.
- Ourisson G., Albrecht P., Rohmer M. (1979): *The hopanoids. Palaeochemistry and biochemistry of a group of natural products*. Pure and Applied Chemistry, 51, 709–729.
- Palmer S. (1984): *Effect of water washing on C15+ hydrocarbon fraction of crude oils from Northern Palawan, Philippines*. AAPG Bulletin, 68, 137–149.
- Palmer S.E. (1993): *Effect of biodegradation and water washing on crude oil composition*. W: Engel M.H., Macko S.A. (wyd.), Organic Geochemistry. Principles and Applications, 511–534.
- Pancost R.D., Baas M., van Geel B. i Sinninghe Damste J.S. (2002): Biomarkers proxies for plant inputs to peats: an example from a sub-boreal ombrotrophic bog, *Organic Geochemistry*, 22, 675–690.
- Pastuszka J.S., Rogula-Kozłowska W., Zajusz-Zubek E. (2010): *Characterization of PM10 and PM2. 5 and associated heavy metals at the crossroads and urban background site in Zabrze, Upper Silesia, Poland, during the smog episodes*. Environmental Monitoring and Assessment 168 (1–4), 613–627.
- Peters K.E., Walters C.C. i Moldowan J.M. (2005): *The biomarker guide. Biomarkers and isotopes in petroleum exploration and earth history*. Wyd. II, Cambridge University Press.
- Phillips D.H. (1999): *Polycyclic aromatic hydrocarbons in the diet*. Mutation Research, 443, 139–147.
- Philp R.P. (1985): *Fossil Fuel Biomarkers. Application and Spectra*. Elsevier, Amsterdam.
- Phuleria, H.C., Sheesley, R.J., Schauer, J.J., Fine, P.M., Sioutas, C. (2007): *Roadside measurements of size-segregated particulate organic compounds near gasoline and diesel-dominated freeways in Los Angeles, CA*. Atmospheric Environment, 41, 4653–4671.
- Pierce R.C., Katz M. (1975): *Dependency of polynuclear aromatic hydrocarbon content on size distribution of atmospheric aerosols*. Environmental Science and Technology, 9, 347–353.
- Radke M., Welte D.H. i Willsch H. (1986): *Maturity parameters based on aromatic hydrocarbons: Influence of the organic matter type*. Organic Geochemistry, 10, 51–63.
- Radke M., Welte D.H. i Willsch H. (1982): *Geochemical study on a well in the Western Canada basin: relation of the aromatic distribution pattern to maturity of organic matter*. Geochimica et Cosmochimica Acta, 46, 1–10.
- Ramdahl T., Becher G. (1982): *Characterization of polynuclear aromatic hydrocarbon derivatives in emission from wood and cereal straw combustion*. Analytica Chimica Acta, 144, 83–91.

- Ramdahl, T., Alfheim, I., Rustad, S., Olsen, T. (1982): *Chemical and biological characterization of emissions from small residential stoves burning wood and charcoal*. *Chemosphere*, 11 (6), 601–611.
- Ramdahl T., Alfheins J., Björseth A. (1983): *PAH emission from various sources and their evolution over the last decades in mobile sources emission including organic species*. Ed. D. Reidel, Publ. Comp.
- Ravindra K., Bencs L., Wauters E., De Hoog J., Deutsch F., Roekens E., Bleux N., Berghmans P., Van Grieken R. (2006): *Seasonal and site-specific variation in vapour and aerosol phase PAHs over Flanders (Belgium) and their relation with anthropogenic activities*. *Atmospheric Environment*, 40 (4), 771–785.
- Ravindra K., Sokhi R., Van Grieken R. (2008): *Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: Source attribution, emission factors and regulation*. *Atmospheric Environment*, 42 (13), 2895–2921.
- Ribeiro J., Silva T.F., Mendonça Filho J.G., Flores D. (2014): *Fly ash from coal combustion – An environmental source of organic compounds*. *Applied Geochemistry*, 44, 103–110.
- Rike A.G., Haugen K.B., Børresen M., Engene B., Kolstad P. (2003): *In situ biodegradation of petroleum hydrocarbons in frozen arctic soils. Cold Regions*. *Environmental Science and Technology*. 37, 97–120.
- Rogge W.F., Hildemann L.M., Mazurek, M.A., Cass G.R., Simoneit B.R.T. (1993a): *Sources of fine organic aerosol. 3. Road dust, tire debris, and organometallic brake lining dust: Roads as sources and sinks*. *Environmental Science and Technology*, 27 (9), 1892–1904.
- Rogge W.F., Hildemann L.M., Mazurek, M.A., Cass G.R., Simoneit B.R.T. (1993b): *Sources of fine organic aerosol. 2. Noncatalyst and catalyst-equipped automobiles and heavy-duty diesel trucks*. *Environmental Science and Technology*, 27 (4), 636–651.
- Rogula-Kozłowska W., Błaszczak B., Klejnowski K. (2011): *Concentrations of PM_{2.5}, PM_{2.5-10} and PM-related elements at two heights in an urban background area in Zabrze (Poland)*. *Archives of Environmental Protection*, 37 (2), 31–47.
- Rogula-Kozłowska W., Klejnowski K., Rogula-Kopiec P., Mathews B, Szopa S. (2012a), *A study on the seasonal mass closure of ambient fine and coarse dusts in Zabrze, Poland*. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 88 (5), 722–729.
- Rogula-Kozłowska W., Kozielska B., Błaszczak B., Klejnowski K. (2012b): *the mass distribution of particle-bound PAH among aerosol fractions: a case-study of an urban area in Poland*. [w:] *Organic pollutants ten years after the Stockholm convention – environmental and analytical update*, Puzyn T., Mostrag-Szlichtyng A. (red.), ISBN 978-953-307-917-2, InTech, 2012.
- Rogula-Kozłowska W., Kozielska B., Klejnowski K., Szopa S. (2013a): *Hazardous compounds in urban PM in the central part of Upper Silesia (Poland) in winter*. *Archives of Environmental Protection*, 39 (1), 53–65.

- Rogula-Kozłowska W., Klejnowski K. (2013b): *Submicrometer aerosol in rural and urban backgrounds in Southern Poland: Primary and secondary components of PM₁*. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 90 (1), 103–109.
- Rogula-Kozłowska W., Kozielska B., Klejnowski K. (2013c): *Concentration, origin and health hazard from fine particle-bound PAH at three characteristic sites in Southern Poland*. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 91 (3), 349–355.
- Seifert W.K., Moldowan J.M. (1986): *Use of biological markers in petroleum exploration*. [W]: Methods in Geochemistry and Geophysics, Johns R.B. (red.), 24, 261–290.
- Seifert W.K., Moldowan J.M. (1980): *The effect of thermal stress on source-rock quality as measured by hopane stereochemistry*. Physics and Chemistry of the Earth, 12, 229–237.
- Sicre M.A., Marty J.C., Salot A., Aparicio X. (1987): *Aliphatic and aromatic hydrocarbons in the Mediterranean aerosol*. International Journal of Environmental Analytical Chemistry, 29, 73–94.
- Simcik M.F., Eisenreich S.J., Lioy P.J. (1999): *Source apportionment and source/sink relationships of PAHs in the coastal atmosphere of Chicago and Lake Michigan*. Atmospheric Environment, 33 (30), 5071–5079.
- Simoneit B.R.T. (2002): *Biomass burning – a review of organic tracers for smoke from incomplete combustion*. Applied Geochemistry, 17, 129–162.
- Simoneit B.R.T., Elias V.O. (2000): *Organic tracers from biomass burning in atmospheric particulate matter over the ocean*. Marine Chemistry, 69, 301–312.
- Simoneit B.R.T., Oros D.R., Elias O.V. (2000): *Molecular tracers for smoke from charring/burning of chitin biopolymer*. Chemosphere: Global Change Science, 2, 101–105.
- Simoneit B.R.T., Schauer J.J., Nolte C.G., Oros D.R., Elias V.O., Fraser M.P., Rogge W.F., Cass G.R. (1999): *Levoglucosan, a tracer for cellulose in biomass burning and atmospheric particles*. Atmospheric Environment, 33, 173–182.
- Skupinska K., Misiewicz-Krzeminska I., Lubelska K., Kasprzycka-Guttman T. (2009): *The effect of isothiocyanates on CYP1A1 and CYP1A2 activities induced by polycyclic aromatic hydrocarbons in Mcf7 cells*. Toxicology in Vitro, 23 (5), 763–771.
- Slater J.F., Currie L.A., Dibb J.E., Benner Jr B.A. (2002): *Distinguishing the relative contribution of fossil fuel and biomass combustion aerosols deposited at Summit, Greenland through isotopic and molecular characterization of insoluble carbon*. Atmospheric Environment, 36, 4463–4477.
- Stołyhwo A., Sikorski Z. E. (2005): *Polycyclic aromatic hydrocarbons in smoked Fish – a critical review*. Food Chemistry, 91, 303–311.

- Sýkorová M., Havelcová H., Trejtnarová P., Matysová M., Vašíček B., Kříbek Suchý V., Kotlík B. (2009): *Characterization of organic matter in dusts and fluvial sediments from exposed areas of downtown Prague, Czech Republic*. International Journal of Coal Geology, 80, 69–86.
- Tang N., Hattori T., Taga R., Igarashi K., Yang X., Tamura K., Kakimoto H., Mishukov V.F., Toriba A., Kizu R., Hayakawa K. (2005): *Polycyclic aromatic hydrocarbons and nitropolycyclic aromatic hydrocarbons in urban air particulates and their relationship to emission sources in the Pan-Japan Sea countries*. Atmospheric Environment, 39 (32), 5817–5826.
- Tissot B.P., Welte D.H. (1984): *Petroleum formation and occurrence*, Springer-Verlag, Berlin.
- Trapido M. (1999): *Polycyclic aromatic hydrocarbons in Estonian soil: contamination and profiles*. Environmental Pollution, 105, 67–74.
- Turpin B.J., Saxena P., Elisabeth Andrews E. (2000): *Measuring and simulating particulate organics in the atmosphere: problems and prospects*. Atmospheric Environment, 34, 2983–3013.
- Volkman J.K., Holdsworth D.G., Neil G.P., Bavor Jr. H.J. (1992): *Identification of natural, anthropogenic and petroleum hydrocarbons in aquatic sediments*. The Science of the Total Environment, 112, 203–219.
- Volkman J.K. (1988): *The biological marker compounds as indicators of the depositional environments of petroleum source rocks*. [W]: Lacustrine Petroleum Source Rocks Fleet, A.J., Kelts K., Talbot M.R. (wyd.), Geological Society Special Publications, 40, 103–122.
- Wang Z., Fingas M., Blenkinsopp S., Sergy G., Landriault M., Sigouin L., Foght J., Semple K., Westlake D.W.S. (1998): *Comparison of oil composition changes due to biodegradation and physical weathering in different oils*. Journal of Chromatography A, 809, 89–107.
- Wang Z., Fingas M., Page D.S. (1999): *Oil spill identification*. Journal of Chromatography A, 843, 369–411.
- Wang Ch., Wang W., He S., Du J., Sun Z. (2011): *Sources and distribution of aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons in Yellow River Delta Nature Reserve, China*. Applied Geochemistry, 26, 1330–1336.
- White P.A. (2002): *The genotoxicity of priority polycyclic aromatic hydrocarbons in complex mixtures*. Mutation Research, 515, 85–98.
- Willett K.L., Gardinali P.R., Sericano J.L., Wade T.L., Safe S.H. (1997): *Characterization of the H4IIE rat hepatoma cell bioassay for evaluation of environmental samples containing polynuclear aromatic hydrocarbons (PAHs)*. Archives of Environmental Contamination and Toxicology, 32 (4), 442–448.
- Wiley/NBS Registry of Mass Spectral Data 2000.
- Wojtoń A., Fabiańska M. (2012): *Geochemical features of fossil fuel contaminants found in urban wastes (Siemianowice Śląskie, Poland)*. Mineralogia, 42, 19–32.

- Wu S.P., Tao S., Liu W.X. (2006): *Particle size distributions of polycyclic aromatic hydrocarbons in rural and urban atmosphere of Tianjin, China*. Chemosphere, 62, 357–367.
- Yang H.H., Chiang C.F. (1999): *Size distribution and dry deposition of road dust PAHs*. Environmental International, 25(5), 585–597.
- Yunker M.B., Macdonald R.W., Vingarzan R., Mitchell R.H., Goyette D., Sylvestre S. (2002): *PAHs in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition*. Organic Geochemistry, 33, 489–515.
- Zencak Z., Klanova J., Holoubek I., Gustafsson Ö. (2007): *Source apportionment of atmospheric PAHs in the western balkans by natural abundance radiocarbon analysis*. Environmental Science and Technology, 41 (11), 3850–3855.
- Zielinska B., Sagebiel J., Arnott W.P., Rogers C.F., Kelly K.E., Wagner D.A., Lighty J.S., Sarofim A.S., Palmer G. (2004): *Phase and size distributions of polycyclic aromatic hydrocarbons in diesel and gasoline vehicle emissions*. Environmental Science and Technology, 38, 2557–2567.
- Zou L.Y., Zhang W., Atkiston S. (2003): *The characterizations of polycyclic aromatic hydrocarbons emissions from burning of different firewood species in Australia*. Environmental Pollution, 124, 283–289.

Streszczenie

Dowodzone szkodliwe oddziaływanie na organizm ludzki spowodowało, że WWA zaliczono do substancji niebezpiecznych, których emisja powinna być wyeliminowana. Dotychczas nie ustalono wpływu głównych źródeł emisji WWA, takich jak spalanie węgla, przetwórstwo węgla, spalanie biomasy, spalanie paliw w silnikach pojazdów samochodowych i źródła naturalne na kształtowanie poziomu WWA w powietrzu w aglomeracjach miejsko-przemysłowych. Jednoczesne oznaczanie WWA i biomarkerów, substancji towarzyszących WWA, pozwala oszacować udział poszczególnych źródeł emisji WWA oraz ocenić zróżnicowanie czasowe lub przestrzenne.

W niniejszej pracy wykorzystano biomarkery do badania pochodzenia WWA. W tym celu pobrano próbki pyłu zawieszonego w powietrzu, pyłu (popiół lotny) emitowanego z urządzeń energetycznych spalających paliwa stałe, pyłu emitowanego z silników ZS i ZI spalających paliwa ciekłe pochodzące z ropy naftowej, pyłu emitowanego z koksowni i próbki gruntu z opadłym pyłem z powietrza. Pył zawieszony w powietrzu pochodził ze śląskiej aglomeracji miejsko-przemysłowej, z miejsc w których występuje oddziaływanie niskiej emisji z ogrzewania domów z użyciem węgla, oddziaływanie pojazdów samochodowych, oddziaływanie instalacji przemysłowej (koksowni) i z terenu odniesienia. Popiół lotny pobrano z wybranych kotłów węglowych w ciepłowni, elektrowni i elektrociepłowni oraz z instalacji doświadczalnej kotła CO małej mocy opalanego węglem kamiennym dobrej jakości oraz stałym paliwem z biomasy leśnej. Próbki gruntu pochodziły z miejsc, w których pobierano pył zawieszony w powietrzu. Miejsca, warunki i termin poboru ustalono mając na względzie reprezentatywność próbek w aspekcie ustalonego celu badań. Po odpowiednim przygotowaniu próbki poddano ekstrakcji rozpuszczalnikami, a ekstrakty analizowano metodą GC-FID i GC-MS. Oznaczono 16 WWA: naftalen, acenaften, fluoren, fenantren, antracen, fluoranten, piren, benzo[*a*]antracen, chryzen, benzo[*b*]fluoranten, benzo[*k*]fluoranten, benzo[*a*]piren, indeno[1,2,3-*cd*]piren dibenzo[*ah*]antracen i benzo[*ghi*]perylen i wybrane biomarkery. Obliczono sumę WWA w ekstrakcie i posługując się względnym współczynnikiem toksyczności (*TEF* – *Toxicity Equivalence Factor*) obliczono równoważniki toksyczności RTBaP (*TEQ* – *Toxic equivalent*).

W ekstraktach stwierdzono obecność następujących głównych grup związków organicznych pochodzenia geochemicznego, a więc pochodzących z wyjściowego paliwa kopalnego, mających charakter biomarkerów:

- *n*-alkany ($m/z = 71$), najczęściej $n\text{-C}_{16}$ – $n\text{-C}_{35}$ i towarzyszące im *izo*-alkany;
- acykliczne izoprenoidy ($m/z = 71, 183$), głównie pristan i fitan;
- sterany ($m/z = 217$) w przedziale C_{27} (cholestany) do C_{29} (stigmastany);
- pentacykliczne triterpenoidy (hopany i moretany) ($m/z = 191$).

Jako markery środowiskowe badano także alkilowe pochodne węglowodorów aromatycznych, w tym alkilonaftaleny, alkilofenantreny, alkilochryzeny i alkilopireny, wykazujące profile charakterystyczne dla paliw kopalnych.

W oparciu o wykonane analizy obliczono wartości wybranych wskaźników geochemicznych, a także przedstawiono w sposób graficzny profile biomarkerów na odpowiednich fragmentogramach. Do interpretacji wyników wykorzystano również diagram Hunka i diagramy współzależności pomiędzy wartościami poszczególnych wskaźników geochemicznych.

Stwierdzono, że dwa czynniki kształtują skład fazy organicznej pyłów: geochemiczny charakter samego wyjściowego paliwa i termiczny wpływ procesu spalania. Profile biomarkerów geochemicznych, markerów biochemicznych oraz większości węglowodorów aromatycznych wykazują wyraźnie podobieństwo do profili tych związków w wyjściowych paliwach kopalnych: węglach kamiennych, brunatnych, paliwach z ropy naftowej i stałych paliwach z biomasy leśnej. Zmiany termiczne wywołane procesem spalania są niewielkie i dotyczą głównie związków o małych masach cząsteczkowych. Wyniki te potwierdzają zachowanie w materii organicznej pyłów emitowanych pierwotnych cech geochemicznych, charakteryzujących wyjściowe, termicznie nie przekształcone paliwa kopalne, szczególnie w odniesieniu do związków o dużych masach cząsteczkowych. W badanych próbkach ekstraktów pyłu emitowanego z różnych źródeł, pyłu zawieszonego oraz w gruntach na obszarach depozycji pyłu wykryto szereg związków, których obecność lub charakterystyczny profil można uznać za wskaźnik źródła zanieczyszczenia. Związki takie pochodzą zarówno z paliw kopalnych, biopaliw, jak i innych materiałów spalanych w otoczeniu punktu poboru pyłu. Obliczone, na podstawie analizy WWA w pyłe zawieszonym wskaźniki diagnostyczne potwierdzają dominujący udział źródeł komunikacyjnych, spalania lub pirolizy węgla. Stwierdzono współzależność pomiędzy wartościami geochemicznych wskaźników stopnia uwęglenia lub przeobrażenia termicznego a wskaźnikami diagnostycznymi WWA. W przypadku zarówno WWA, jak i biomarkerów geochemicznych o dużych masach cząsteczkowych przeważają profile charakterystyczne dla pierwotnego, niezmiennego termicznie paliwa kopalnego. Natomiast w przypadku związków o mniejszych masach cząsteczkowych wpływ termiczny procesu spalania ma większe znaczenie, stąd stopień korelacji jest wyższy.

