



Masowy rozkład pierwiastków w próbkach pyłu zawieszonego pobranych w obszarze tła miejskiego: wyniki ośmiomiesięcznych badań w Zabrzu

*Wioletta Rogula-Kozłowska, Krzysztof Klejnowski,
Patrycja Rogula-Kopiec, Barbara Błaszczak,
Barbara Mathews, Sebastian Szopa
Instytut Podstaw Inżynierii Środowiska PAN, Zabrze*

1. Wstęp

Spośród różnych zanieczyszczeń atmosferycznych, na których wysokie stężenia często narażeni są ludzie, pył zawieszony PM (ang. *particulate matter*) stanowi obecnie jeden z najważniejszych problemów dotyczących zdrowia publicznego w dużych miastach [11, 12, 18, 22, 39, 43]. Znaczną uwagę poświęca się relacji pomiędzy stężeniami cząstek aerozolu atmosferycznego i skutkami zdrowotnymi. Badania epidemiologiczne przeprowadzone w ostatnich latach wykazały, że podwyższone stężenia masowe PM mogą odpowiadać za wzrost śmiertelności czy zachorowalności wśród narażonej populacji [4, 9, 13, 48, 50].

Pomimo tego, że istnieją wyraźne zależności statystyczne pomiędzy stężeniem pyłu zawieszonego, a negatywnymi skutkami zdrowotnymi, rzeczywiste mechanizmy biologiczne związane z toksycznością PM nadal pozostają nieznanymi. Nie rozstrzygnięto jak dotąd, czy właściwości toksyczne determinuje wyłącznie stężenie i rozmiar cząstek pyłu, czy też wynikają one z jego składu chemicznego [7, 9, 13, 24, 48].

Tym niemniej szkodliwość dla zdrowia niektórych pierwiastków obecnych w pyłe jest dobrze znana i udokumentowana w literaturze. Są to pierwiastki należące do grupy tzw. pierwiastków toksycznych, dawniej najczęściej nazywanych metalami ciężkimi [5, 8, 28, 42]. Ich negatywne

oddziaływanie na środowisko, oprócz toksycznych własności potęguje fakt, że występują one w PM głównie jako frakcja biodostępna w środowisku [5, 23, 34, 42]. Biodostępność form w jakich pierwiastki są związane, a zwłaszcza wysoka rozpuszczalność w wodzie części z nich, powoduje, że znacząca część masy tych pierwiastków przenoszona jest z powietrza do wody, czy gleby.

Innymi przykładem związku składu pierwiastkowego pyłu z jego oddziaływaniem na środowisko jest wpływ niektórych jego składników, na kwasowość i przewodnictwo aerozoli [21, 49]. W określonych warunkach zawarte w pyłe związki siarki przyczyniają się do zakwaszania opadów atmosferycznych i/lub depozycji. Z kolei depozycja cząstek pyłu bogatych w wapń, magnez, potas, czy sód powoduje wzrost alkaliczności danego środowiska [44, 51]. Zarówno niski (kwaśny) jak i wysoki (zasadowy) odczyn depozycji i opadów atmosferycznych ma swoje konsekwencje dla środowiska glebowego i roślinności [44].

W obszarach zurbanizowanych, także w Polskich miastach, drobne cząstki stanowią główną część frakcji rozproszonej aerozolu atmosferycznego [10, 14–17, 27, 33, 35, 40, 43, 52]. Są to cząstki frakcji PM_{2,5} (pył drobny, o średnicy aerodynamicznej $\leq 2,5 \mu\text{m}$) i PM₁ (pył submikronowy, cząstki o średnicy aerodynamicznej $\leq 1 \mu\text{m}$), które osadzone w płucach wspomagają powstawanie aktywnych związków tlenu [6] i są także najbardziej cytotoksycznymi frakcjami pyłu. Po wnikięciu do układu oddechowego człowieka cząstki takie deponowane są w rejonie pęcherzyków płucnych, gdzie wydajność absorpcji dla większości niesionych wraz z nimi pierwiastków wynosi 60–80% [29, 30].

Proporcje w jakich pierwiastki rozkładają się pomiędzy frakcjami pyłu zależą głównie od ich pochodzenia. Pochodzące ze spalania paliw – siarka, a zwłaszcza jej rozpuszczalna w wodzie frakcja oraz szereg pierwiastków śladowych, skoncentrowane są przede wszystkim w cząstkach drobnych, podczas gdy pochodzące najczęściej z resuspensji gleby lub przenoszenia kropel wody morskiej – Cl, Na, Mg, Ca, Fe występują w wyższych stężeniach we frakcji pyłu grubego [26, 35, 43, 49].

Aglomeracja Górnośląska jest to jeden z regionów Polski o najwyższym stopniu zurbanizowania i zanieczyszczenia wszystkich komponentów środowiska. Istotnym źródłem zanieczyszczenia powietrza są skupione na terenie Aglomeracji zakłady przemysłowe (w tym koksownie, huty żelaza i metali nieżelaznych, spalarnie odpadów), niska emisja

oraz transport publiczny i indywidualny [27, 34, 35]. Wyniki badań składu pierwiastkowego cząstek aerozolu atmosferycznego i różnic w składzie pierwiastkowym cząstek drobnych i grubych stanowią tu zatem niezbędny element analizy toksyczności pyłu i oddziaływania pyłu na inne komponenty środowiska. Podkreślić też warto, że do tej pory niewiele prac poświęcono na całym świecie długookresowym i równoległym badaniom składu pierwiastkowego kilku frakcji pyłu. Niewiele jest też dostępnych danych o składzie pierwiastkowym cząstek submikronowych PM_{10} .

Celem pracy było wyznaczenie i porównanie składu pierwiastkowego czterech frakcji pyłu zawieszonego w charakterystycznym dla narażenia ludności Aglomeracji Górnośląskiej punkcie miejskim.

2. Metodyka badań

Badania składu pierwiastkowego czterech frakcji pyłu zawieszonego przeprowadzono w południowej części Polski, w Zabrze, w punkcie spełniającym wymagania Dyrektywy WE/2008/50 dla lokalizacji reprezentującej tzw. tło miejskie [25]. Punkt taki ma dobrze charakteryzować narażenie ludności na imisję pyłu, w obszarach dzielnic mieszkaniowych większej aglomeracji miejskiej, w których na stan jakości powietrza oddziałuje głównie emisja komunalna i przemysłowa. Opis punktu pomiarowego można znaleźć, np. w [34–36].

Do poboru próbek pyłu zastosowano 4-stopniowy impaktor kaskadowy DEKATI- PM_{10} , oznaczający stężenia TSP (pył całkowity, ang. Total Suspended Particles), PM_{10} , $PM_{2,5}$ oraz PM_{10} [14, 15].

Całodobowe próbki (jednocześnie 4 frakcje pyłu) pobierano na filtry teflonowe dwa razy w tygodniu (wtorek/środa, piątek/sobota) przez osiem miesięcy 2009 roku. Wszystkie próbki pyłu (łącznie 204 próbki) poddano analizie pierwiastkowej metodą Enegradispersyjnej Fluorescencji Rentgenowskiej (EDXRF, ang. Energy Dispersive X-Ray Fluorescence). Do pomiaru wykorzystano Epsilon 5 firmy PANalytical. Parametry analizy i walidację metody szczegółowo omówiono, między innymi w: [33, 34, 36].

W przypadku każdej z czterech frakcji pyłu wyniki końcowe analiz wybranych 19 pierwiastków podano jako średnie (wraz z odchyleniem standardowym), minimalne i maksymalne stężenia w sezonie zimowym – grzewczym (styczeń–kwiecień) i letnim – niegrzewczym (maj–sierpień) – tabela 1.

W celu zbadania wpływu źródeł antropogenicznych na stężenia wszystkich pierwiastków związanych z każdą z frakcji PM obliczono tzw. współczynniki wzbogacenia (*EF*, ang. enrichment factors [34, 35]) – rysunek 1. Dane o składzie chemicznym górnej skorupy kontynentalnej (ang. upper continental crust) zaczerpnięto z pracy [47]; jako pierwiastek odniesienia wybrano glin.

Przyjmuje się, że wartość *EF* bliska jedności wskazuje na wyraźne krystalne pochodzenie danego pierwiastka i pomijalny wpływ źródeł antropogenicznych na jego stężenie w powietrzu, podczas gdy wysokie wartości *EF* sugerują istotny wpływ źródeł antropogenicznych na stężenia danego pierwiastka w powietrzu [33–35, 37, 51].

Na rysunku 2 przedstawiono siłę wzajemnych zależności stężeń wszystkich pierwiastków określoną na podstawie współczynników korelacji liniowej Pearsona (r , przy $p < 0,5$). Zakładając, że wartość większa od 0,5 oznacza wyraźną korelację liniową, wszystkie $r > 0,5$ zaokrąglono do 1 ($r < -0,5$ do -1); współczynniki korelacji $r \leq 0,5$ i $r \geq -0,5$, na rysunku 2, uwzględniono jako 0, co interpretować należy jako brak korelacji między tymi pierwiastkami. Współczynniki korelacji międzypierwiastkowych obliczono dwukrotnie – pomiędzy stężeniami pierwiastków związanych z frakcjami drobnego pyłu (cząstek o średnicach $< 1 \mu\text{m}$ i $1\text{--}2,5 \mu\text{m}$) oraz pomiędzy stężeniami pierwiastków związanych z pyłem grubym (frakcje: $2,5\text{--}10 \mu\text{m}$ i $10\text{--}40 \mu\text{m}$).

3. Omówienie wyników

Stężenia dobowe pierwiastków związanych z 4 frakcjami PM wahały się w szerokich granicach wartości i znacznie różniły się w poszczególnych sezonach (tabela 1). Generalnie najwyższe stężenia odnotowano dla niemetali – siarki i chloru, przy czym ich stężenia średnie były zdecydowanie niższe w sezonie letnim niż w sezonie zimowym. Zarówno S jak i Cl były skoncentrowane w najdrobniejszych cząstkach PM – średni udział procentowy masy tych pierwiastków związanych z PM_1 w ich całkowitej masie wynosił $\sim 80\%$ w sezonie zimowym (tabela 1).

Tabela 1. Statystyki opisowe zbiorów stężeń 19 wybranych pierwiastków ($\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$) związanych z PM_{1-} , $\text{PM}_{1-2,5-}$, $\text{PM}_{2,5-10-}$ i PM_{10-40-} na stacji tła miejskiego w Zabrze, w okresie zimowym (OZ, styczeń–kwiecień) i letnim (OL, maj–sierpień)

Table 1. Descriptive statistics about sets of concentrations ($\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$) of 19 selected PM_{1-} , $\text{PM}_{1-2,5-}$, $\text{PM}_{2,5-10-}$ and PM_{10-40-} -bound elements in Zabrze in winter (OZ, January–April) and in summer (OL, May–August)

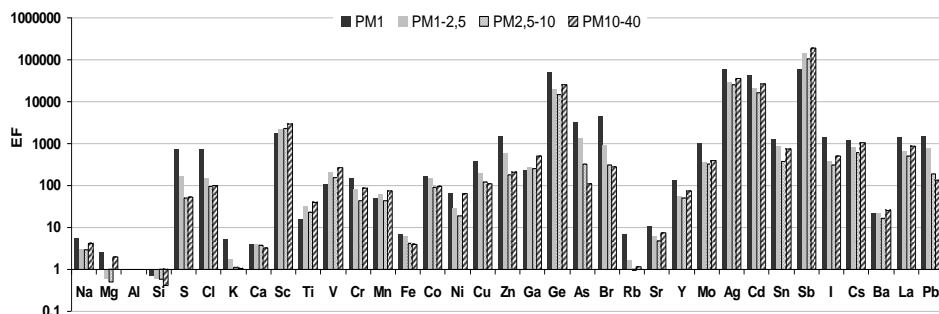
	PM_{1-}		$\text{PM}_{1-2,5-}$		$\text{PM}_{2,5-10-}$		PM_{10-40-}	
	OZ	OL	OZ	OL	OZ	OL	OZ	OL
Mg	41,2±47,6 (0,0–148,6)	38,2±33,1 (0,0–114,3)	6,3±10,7 (0,0–38,7)	7,8±9,6 (0,0–34,7)	8,6±13,4 (0,0–46,1)	7,9±12,1 (0,0–40,0)	13,5±13,9 (0,0–35,1)	24,5±9,4 (6,5–43,6)
Al	85,3±95,6 (0,0–329,1)	92,7±45,8 (39,0–211,1)	68,0±48,4 (0,0–168,4)	70,5±34,8 (30,5–165,1)	110,5±67,2 (24,4–264,9)	78,9±42,9 (23,8–212,4)	75,6±86,1 (0,0–371,9)	34,5±14,6 (17,9–79,5)
Si	338,7±550,3 (12,0–1743,6)	164,4±140,2 (0,0–418,0)	181,8±210,5 (0,0–701,0)	139,7±87,4 (28,7–342,9)	264,3±278,6 (0,0–1071,2)	164,4±110,8 (0,0–368,0)	156,8± (0,0–995,9)	25,5±35,0 (0,0–127,4)
S	1089,5±673,5 (19,0–2581,0)	498,6±147,0 (215,4–722,1)	167,0±169,2 (11,5–790,1)	107,2±66,3 (37,1–308,5)	63,2±48,8 (9,9–205,4)	55,0±27,5 (19,2–142,7)	52,8±110,0 (0,0–560,4)	19,5±8,1 (3,4–42,3)
Cl	980,8±1211,6 (40,0–4449,1)	66,6±24,4 (25,6–125,2)	88,5±80,0 (0,0–313,6)	76,1±29,1 (16,5–162,3)	69,7±68,0 (8,2–300,4)	75,8±56,0 (17,2–274,1)	59,0±124,5 (0,0–634,7)	30,5±13,7 (11,4–56,2)
K	232,5±134,9 (8,0–499,9)	96,1±55,9 (30,3–245,9)	46,9±37,4 (0,0–139,9)	39,3±18,9 (9,4–77,2)	42,4±30,0 (9,5–109,9)	36,8±15,5 (4,7–72,8)	34,5±72,1 (0,0–371,5)	9,2±5,8 (2,3–28,9)
Ca	147,7±192,2 (16,0–711,2)	115,1±58,4 (41,4–252,9)	106,0±113,4 (0,0–414,4)	102,2±44,1 (22,2–183,5)	141,2±124,0 (22,9–458,1)	134,0±67,4 (14,5–243,3)	98,3±155,6 (0,0–809,7)	38,8±22,3 (14,6–95,9)
Ti	104,5±193,7 (0,0–549,7)	5,8±3,1 (0,0–11,4)	94,8±55,3 (0,0–234,9)	74,4±31,9 (0,0–184,6)	94,2±38,7 (0,0–145,0)	83,1±41,2 (0,0–224,1)	86,4±61,0 (0,0–229,5)	89,9±32,2 (0,0–160,8)
V	11,9±22,2 (0,0–64,1)	0,7±0,8 (0,0–3,5)	10,6±5,5 (0,0–23,4)	8,2±3,0 (4,4–16,4)	10,5±3,2 (4,5–16,3)	9,2±3,9 (4,6–23,2)	9,5±3,7 (0,0–17,4)	10,3±2,7 (6,2–16,4)
Cr	6,5±6,8 (0,0–23,9)	5,0±3,8 (0,0–15,3)	2,9±3,4 (0,0–11,5)	2,0±1,9 (0,0–10,0)	2,2±2,6 (0,0–9,7)	1,5±1,1 (0,0–5,0)	2,8±3,1 (0,0–9,5)	1,4±1,9 (0,0–9,4)
Mn	48,1±72,8 (0,0–287,5)	10,1±14,4 (0,0–62,2)	30,5±19,2 (0,0–83,8)	24,8±12,6 (0,0–71,2)	29,2±14,3 (13,7–92,3)	27,1±12,4 (0,0–64,9)	28,6±18,5 (0,0–110,2)	26,1±7,5 (0,0–40,8)
Fe	297,4±369,8 (0,0–1414,2)	179,2±131,9 (0,0–421,0)	186,5±208,3 (0,0–789,2)	142,6±93,4 (0,0–328,7)	186,5±150,6 (33,7–662,4)	131,0±90,4 (10,3–323,8)	132,6±184,9 (0,0–807,0)	37,5±25,5 (7,2–109,6)
Cu	8,5±6,9 (0,0–26,1)	3,7±4,2 (0,0–19,1)	2,6±3,4 (0,0–11,7)	2,3±1,9 (0,0–7,7)	2,5±2,8 (0,0–9,7)	1,7±1,5 (0,0–6,0)	1,3±1,4 (0,0–5,7)	1,0±1,0 (0,0–3,9)
Zn	131,1±93,3 (0,0–377,2)	34,7±23,0 (3,1–82,5)	31,4±26,4 (0,0–81,4)	22,2±24,2 (0,0–96,0)	14,3±13,5 (1,4–47,8)	8,7±10,0 (0,0–32,6)	13,3±35,1 (0,0–182,2)	1,8±3,1 (0,0–11,3)
As	10,0±8,5 (0,0–30,5)	4,0±4,6 (0,0–20,0)	2,8±4,0 (0,0–19,6)	1,9±2,0 (0,0–8,3)	1,1±1,6 (0,0–7,1)	0,5±0,7 (0,0–2,7)	0,3±1,0 (0,0–4,7)	0,0±0,1 (0,0–0,3)
Mo	1,7±2,0 (0,0–6,2)	1,6±2,1 (0,0–8,1)	0,5±0,7 (0,0–2,2)	0,4±0,7 (0,0–2,5)	0,5±0,7 (0,0–2,4)	0,6±0,6 (0,0–1,7)	0,5±1,1 (0,0–5,0)	0,3±0,4 (0,0–1,1)
Cd	4,5±2,2 (0,0–10,2)	5,0±1,7 (2,8–9,4)	1,6±1,1 (0,0–4,0)	2,1±0,7 (1,0–3,1)	2,0±0,8 (0,7–3,7)	2,0±0,8 (1,0–4,4)	1,7±0,8 (0,0–4,1)	2,2±0,9 (0,7–3,7)
Sb	35,7±59,2 (0,0–188,3)	5,2±2,6 (0,0–9,2)	38,4±17,2 (0,0–80,1)	36,5±12,7 (1,1–60,3)	37,0±7,2 (25,8–48,9)	42,2±10,9 (22,2–72,8)	37,5±12,9 (0,0–81,0)	46,9±5,8 (32,6–55,0)
Pb	38,1±28,0 (1,0–102,8)	18,1±15,4 (0,0–73,5)	14,9±17,4 (0,0–76,8)	7,7±6,4 (0,0–29,3)	4,9±6,4 (0,0–30,2)	2,9±2,7 (0,0–10,5)	2,7±4,7 (0,0–20,3)	0,5±0,9 (0,0–3,5)

^a minimum-maximum; ^b średnia arytmetyczna ± odchylenie standardowe (arithmetic mean ± standard deviation); ^c wszystkie wartości niższe od granicy wykrywalności weszły do średniej arytmetycznej jako 0 zatem za minimalne stężenia dobowe przyjęto również 0 (all values lower than limit of detection entered the average as 0s—minimum was also assumed to be 0)

W sezonie letnim udział ten był znacznie mniejszy i wynosił niewiele ponad 70% dla siarki i jedynie ~30% dla chloru. Niemniej stężenie S i Cl związanych z cząstkami grubymi PM_{10-40} w sezonie letnim nadal pozostały niewielkie i wynosiły odpowiednio ~4% i ~12%.

Zarówno stężenie siarki jak i chloru zdeterminowane było w powietrzu Zabrze przez źródła antropogeniczne, co pokazały wyznaczone dla nich współczynniki wzbogacenia (rysunek 1). Wniosek ten dotyczy siarki i chloru w każdej frakcji pyłu w Zabrzu, ale wpływ źródeł antropogenicznych wyraźny jest szczególnie w przypadku PM_1 .

We wszystkich frakcjach pyłu zawieszonego stosunkowo wysokie stężenia miały też Si, Al i Fe, zaliczane do pierwiastków o typowo krystalnym pochodzeniu [1, 32, 35]. Do grupy pierwiastków krystalnych zaliczane są również Mg, K, Ca i Ti, Sr, Rb, które w Zabrzu występują już w znacznie niższych stężeniach (tabela 1). Analizując współczynniki wzbogacenia można domniemywać, że stężenia wszystkich pierwiastków omawianej grupy, niezależnie z jaką frakcją pyłu są związane, w Zabrzu determinowane są przez źródła naturalne – resuspensję pyłu glebowego (rysunek 1).



Rys. 1. Wartości średnie EF dla pierwiastków związanych z PM_1 , $PM_{1-2,5}$, $PM_{2,5-10}$ i PM_{10-40} w Zabrzu w okresie styczeń–sierpień 2009

Fig. 1. Average EF for PM_1 -, $PM_{1-2,5}$ -, $PM_{2,5-10}$ - and PM_{10-40} -bound elements in Zabrze in January–August 2009

Wniosek ten potwierdzają także niewielkie wahania sezonowe stężeń tych pierwiastków lub przypadki, w których stężenia tych pierwiastków w powietrzu są wyższe w sezonie letnim niż zimowym. Jednak Ti, Ca i Rb nieco wyższe stężenia, zwłaszcza związane z pyłem drob-

nym, miały w sezonie zimowym (tabela 1). Wydaje się zatem, że pierwiastki te mogły w Zabrze pochodzić z pyłu glebowego we frakcjach pyłu grubego, natomiast na ich stężenia w PM_1 dodatkowo wpływała emisja antropogeniczna.

W przeciwieństwie do siarki i chloru, znaczna część masy pierwiastków krystalnych, a zwłaszcza Al, Si i Fe, skupiona była we frakcjach pyłu grubego (udziały procentowe masy Si, Al, Fe, Ca, Ti i Sr związanej z $PM_{2,5-10}$ i PM_{10-40} w całkowitej masie wymienionych pierwiastków mieściły się w zakresach odpowiednio 20–35% i 5–35%). Dotyczy to zarówno sezonu letniego jak i zimowego (tabela 1). Z omawianej grupy pierwiastków jedynie Mg, K i Rb w sezonie zimowym nie podlegały tym zależnościom. Przeważająca część ich masy związana była z najdrobniejszymi cząstkami PM_1 .

Potwierdza to wcześniejsze przypuszczenia, że resuspensja pyłu glebowego i drogowego, może stanowić poważne źródło emisji cząstek PM, zwłaszcza cząstek grubych i związanych z nimi pierwiastków. Stężenia Mg, Ti i Rb mogą być dodatkowo kształtowane przez źródła antropogeniczne. Ewentualny wpływ emisji antropogenicznej na stężenia tych pierwiastków w powietrzu Zabrze dotyczy głównie sezonu grzewczego i drobnej frakcji pyłu, z którą są pierwiastki te związane.

Stężenia średnie pozostałych metali, z których większość zaliczona jest do grupy tzw. metali toksycznych, nie przekraczały na ogół $100 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$. Wyjątkami są Mn, Zn, Ge, Sb, La – ich stężenia były znacznie wyższe w porównaniu ze stężeniami innych, śladowych pierwiastków w pyłe, takich jak Co, Ni, Cr, V, Mo, Ga, As czy Cu (tabela 1).

Stężenia większości pierwiastków z tej grupy i ich udziały w poszczególnych frakcjach PM zmieniały się sezonowo. Niektóre metale, jak np. Zn i Pb maksymalne stężenia osiągały w zimie. Inne jak, np. V i Mn, miały zbliżone stężenia średnie w całym okresie badań związane z grubym pyłem, a już ich stężenia w PM_1 różniły się znacznie w omawianych sezonach.

Średnie udziały masy wspomnianych pierwiastków we frakcjach PM_1 , $PM_{1-2,5}$, $PM_{2,5-10}$ i PM_{10-40} różniły się pomiędzy poszczególnymi pierwiastkami, jak i pomiędzy sezonami. Uznając rozkład pomiędzy frakcje PM za własność charakterystyczną pierwiastków toksycznych można je podzielić na dwie grupy. Do grupy pierwszej zaliczyć można metale, których największa część masy była skupiona we frakcjach pyłu

drobnego (PM_1 , $PM_{1-2,5}$). Należą do niej: Co (sezon zimowy), Cu, Zn, Pb oraz As. Udziały procentowe masy tych pierwiastków związanych z PM_1 w ich całkowitej masie mieściły się w granicach od ~40% (Co, Cu) aż do 70% (As, Zn), a związane z $PM_{1-2,5}$ stanowią w przybliżeniu 20–30% ich całkowitego stężenia w powietrzu. Druga grupa to metale, których znaczne udziały stwierdzono we frakcjach pyłu grubego – $PM_{2,5-10}$ i PM_{10-40} . Są to między innymi V, Mn, Co, Cr, Ni (sezon zimowy), Ag, Cd, czy Ba. Średnie udziały procentowe masy tych metali we frakcji pyłu grubego wynosiły około 40–55% w sezonie zimowym i około 70% w letnim.

Generalnie dla pierwiastków obu wskazanych grup udział ich masy w pyłe drobnym jest większy w sezonie zimowym niż letnim. Fakt ten w połączeniu z bardzo wysokimi współczynnikami wzbogacenia dla omawianych pierwiastków (rysunek 1) sugeruje jednoznacznie antropogeniczny wpływ na ich stężenia w powietrzu. Natomiast rozkład masy pierwiastków dwóch wyróżnionych grup sugeruje, że pierwiastki pierwszej grupy są ściśle związane z procesami spalania. Potwierdzeniem są też znacząco wyższe stężenia w powietrzu Zabrze tych pierwiastków w zimie (tabela 1). Pierwiastki drugiej grupy w pewnym stopniu, zwłaszcza w zimie, również pochodzą z procesów spalania, ale część ich masy (w sezonie letnim jest to znacząca część) pochodzi z resuspensji pyłu drogowego oraz, w niewielkim stopniu z resuspensji gleby, która na terenie dużych miast często jest w znacznym stopniu zanieczyszczona.

Fakt, że duża grupa toksycznych pierwiastków występuje głównie w najdrobniejszych cząstkach pyłu zawieszonego, zwłaszcza w zimie kiedy stężenia pyłu drobnego są duże [15, 35, 37], może mieć poważne konsekwencje zdrowotne dla mieszkańców Zabrze. Warto też dodać, że średnie w okresie badań stężenia As i Cd związanych z PM_{10} to wartości prawie dwukrotnie wyższe niż ich stężenia dopuszczalne [38]. W sezonie zimowym – grzewczym stężenia tych pierwiastków w Zabrzu są jeszcze wyższe (tabela 1).

Uzyskane wysokie wartości stężeń wynikają z sygnalizowanego już we wcześniejszych pracach, specyficznego dla omawianego regionu, problemu wpływu emisji komunalnej w zimie na rozkład stężeń pyłu [12, 16, 27, 35]. Na stan jakości powietrza w punkcie badań, przez cały rok, wpływa również wiele innych źródeł emisji takich, jak transport drogowy, przemysł, resuspensja pyłu glebowego (i drogowego). Istotne znaczenie ma także napływ zanieczyszczeń z innych obszarów [12].

Wyraźnie wskazują na to współczynniki korelacji dla pierwiastków związanych z pyłem grubym i drobnym (rysunek 2).

Stężenie siarki – charakterystycznego składnika pyłu dla obszarów, gdzie wykorzystuje się węgiel do celów energetycznych (także w Aglomeracji Górnośląskiej [34, 35, 37]) – w Zabrzcu skorelowane było w przypadku drobnego i grubego pyłu z Cl, K, Zn, As, Br, czy Pb, czyli pierwiastkami charakterystycznymi zarówno dla spalania paliw kopalnych jak i spalania biomasy oraz odpadów [2, 3, 46]. Wyraźne korelacje pomiędzy S, Cl, K w pyłe drobnym wskazują na udział energetyki opartej o spalanie węgla w kształtowaniu stężeń pyłu i związanych z nim pierwiastków w Zabrzcu. Wpływ emisji komunalnej, czyli emisji związków ze spalania węgla, miału, ale i różnego rodzaju odpadków i śmieci w paleniskach domowych sugerują korelacje między: S, Pb, Sb, Zn, Cl i Br w pyłe drobnym. Spalanie biomasy natomiast jako źródło emisji pyłu drobnego i związanych z nim pierwiastków sugeruje głównie korelacja między K i S.

W Zabrzcu, zwłaszcza w zimie, oprócz wzmożonej emisji z kominów ciepłowni i elektrowni, bardzo wyraźny jest udział sektora indywidualnych palenisk domowych w kształtowaniu stężeń pyłu, co tłumaczy istnienie wyraźnych zależności pomiędzy pierwiastkami charakterystycznymi dla procesów spalania paliw kopalnych, odpadów i biomasy również w pyłe grubym. Tlenki metali i inne związki mogą być np. zaadsorbowane i transportowane w powietrzu na dużych aglomeratach niespalonej sadzy, czy też na dużych cząstkach soli lub cząstkach mineralnych (korelacje ww. pierwiastków z Na i Si w grubym pyłe).

Wyraźne, wzajemne korelacje dla drobnego i grubego pyłu w pomiędzy K, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Sb potwierdza udział komunikacji w kształtowaniu stężeń tych pierwiastków w badanych obszarze [19, 20, 41]. Emisja spalin z silników i spalanie oraz parowanie olejów i smarów z pojazdów to prawdopodobnie „wkład” do stężeń wymienionych pierwiastków w drobnym pyłe. Podkreśla to również widoczna zależność między Ag, Sn, Te oraz Pd i Rh (rysunek 2). Natomiast ruch drogowy i związane z nim ścieranie opon i okładzin hamulcowych, ale i nawierzchni dróg to źródło wskazanej grupy pierwiastków w pyłe grubym. Do grupy ww. wzajemnie skorelowanych pierwiastków dołączyć można wyraźnie Al i Si.

Korelacje pomiędzy omawianymi pierwiastkami krystalnymi, zwłaszcza w części macierzy stworzonej dla grubego pyłu, potwierdzają udział gleby w kształtowaniu stężeń grubego pyłu w obszarze tła miejskiego w Zabrze (Si, Al, Ca, Mg, K, Fe, Sr, Rb). Niemniej związek tych pierwiastków z As, Cd i Pb w pyłe grubym może też świadczyć o zanieczyszczeniu tej gleby toksycznymi pierwiastkami i/lub o, wspomnianym wcześniej wpływie pyłu drogowego. Częściowo wskazywały na to także wnioski z analizy rozkładu masy tych pierwiastków pomiędzy frakcje w obu sezonach.

Stężenie wyłącznie materii krystalnej (CM, ang. crustal matter) w powietrzu można w przybliżeniu obliczyć jako sumę stężeń tlenków pierwiastków krystalnych, czyli sumę stężeń: SiO_2 , Al_2O_3 , MgO , CaO , K_2O , FeO , Fe_2O_3 , TiO_2 oraz stężenia CO_3^{2-} (stężenie FeO i Fe_2O_3 oblicza się przyjmując dla każdego z tych związków połowę wartości stężenia Fe w powietrzu, natomiast stężenie CO_3^{2-} to suma 1,5 stężenia Ca i 2,5 stężenia Mg przy założeniu (uproszczeniu), że CO_3^{2-} w skorupie ziemskiej występuje wyłącznie jako kalcyt i magnezyt, [32]). Zgodnie z powyższym, całkowite stężenie materii glebowej w powietrzu Zabrza (CM związanej z TSP), w sezonie zimowym i letnim, może wynosić odpowiednio 6,5 oraz 4,2 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. Materia glebowa związana z frakcją PM_1 przyjmuje stężenia w powietrzu na poziomie: 2,3 i 1,4 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ w obu sezonach. Korzystając z danych o stężeniach pyłu w obu sezonach zamieszczonych, między innymi w [15], można oszacować, że udział materii krystalnej w pyłe PM_1 to 3,5 i 5,2%, a w pyłe TSP 6,8 i 9,7% odpowiednio w sezonie zimowym i letnim.

Inne korelacje międzypierwiastkowe przedstawione na rysunku 2 mogą świadczyć, np. o wpływie procesów przemysłowych na ich stężenia. Przykładowo wyraźne korelacje między: Cr, Mn, Fe i Ti w drobnym pyłe sugerują hutnictwo żelaza i stali jako źródło pyłu i związanych z nim pierwiastków [31]. Ponieważ punkt pomiarowy w Zabrze zlokalizowany jest jednak zarówno w zasięgu oddziaływania emisji z hut żelaza i stali jak również emisji z odlewni żeliwa, zakładu produkcji materiałów ceramiki budowlanej nie można wykluczyć, że korelacje ww. pierwiastków świadczą dokładnie o oddziaływaniu jednego procesu.

kach pyłu (PM_1 i $PM_{1-2,5}$). Ich udział w pyle grubym, nawet w sezonie letnim jest niewielki. Zarówno stężenie siarki jak i chloru determinowane jest w powietrzu Zabrza przez źródła antropogeniczne.

Pierwiastki, takie, jak Si, Al i Fe, Mg, K, Ca i Ti, Sr, Rb stanowią w Zabrzu grupę pierwiastków o typowo krystalnym pochodzeniu. Niezależnie od tego z jaką frakcją pyłu były związane, wpływ źródeł antropogenicznych na ich stężenia w powietrzu Zabrza był nieznaczny. Niewielkie były też wahania sezonowe stężeń tych pierwiastków. Wnikliwa analiza masowego rozkładu w czterech frakcjach pyłu wskazała jednak, że niektóre z nich tj. K, Ca, Mg, Rb, Sr, mogą być dodatkowo emitowane ze źródeł antropogenicznych. Dotyczy to zwłaszcza części związanej z pyłem drobnym i sezonu zimowego-grzewczego. Oszacowany udział materii glebowej w masie TSP wyniósł, odpowiednio, w sezonie zimowym i letnim około 6,8 i 9,7%. W masie PM_1 materia glebowa stanowiła udział dwa razy mniejszy.

Oznaczone stężenia pozostałych metali nie przekraczały na ogół $100 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$ (za wyjątkiem Mn, Zn, Ge, Sb, La) i były wyższe w sezonie zimowym. Średnie udziały ich masy we frakcjach PM_1 , $PM_{1-2,5}$, $PM_{2,5-10}$ i PM_{10-40} różniły się zarówno pomiędzy poszczególnymi pierwiastkami, jak i pomiędzy sezonami. Co, Cu, Zn, Pb oraz As skupione były głównie w drobnym pyle podczas gdy V, Mn, Co, Cr, Ni, Ag, Cd, czy Ba były w większości związane z pyłem grubym w powietrzu Zabrza. Wykazano, że pierwiastki występujące w wyższych stężeniach w drobnym pyle pochodzą głównie ze źródeł antropogenicznych i są ściśle związane z procesami spalania. Pierwiastki, których wysokie stężenia notowano we frakcjach pyłu grubego również mogą częściowo mogą być emitowane ze spalania, ale zdecydowana część ich masy pochodzi z resuspensji pyłu drogowego.

Przeprowadzone analizy wskazują iż największy udział w kształtowaniu stężeń drobnego pyłu i związanych z nim pierwiastków w Zabrzu mają źródła emisji pyłu ze spalania paliw kopalnych, biomasy, odpadów i paliw płynnych w paleniskach domowych i silnikach samochodowych. Zidentyfikowano też możliwy wpływ źródeł przemysłowych. Stężenia pierwiastków w pyle grubym determinuje resuspensja pyłu glebowego i drogowego oraz, w mniejszym stopniu, emisja komunalna.

Etap identyfikacji kategorii źródeł emisji pozostaje bardzo subiektywny i wymaga znajomości dokładnego profilu emisji źródeł emitujących pył drobny i jego gazowe prekursory w badanym obszarze.

Praca była częściowo finansowana ze środków Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego w ramach projektu badawczego Nr N N523 564038

Literatura

1. **Arditsoglou A., Samara C.:** *Levels of total suspended particulate matter and major trace elements in Kosovo: a source identification and apportionment study.* Chemosphere 59, 669–678 (2005).
2. **Begun B.A., Hopke P.K., Zhao W.:** *Source identification of fine particles in Washington, DC, by expanded factor analysis modeling.* Environmental Science & Technology 39, 1129–1137 (2005).
3. **Chueinta W., Hopke P.K., Paatero P.:** *Investigation of sources of atmospheric aerosol urban and suburban residential areas in Thailand by positive matrix factorization.* Atmospheric Environment 34, 3319–3329 (2000).
4. **Conklin D.J.:** *Beware the Air! Why Particulate Matter Matters.* Circulation Research 108, 644–647 (2011).
5. **Costa D.L., Dreher K.L.:** *Bioavailable transition metals in particulate matter mediate cardiopulmonary injury in healthy and compromised animal models.* Environmental Health Perspectives 105, 1053–1060 (1997).
6. **de Kok T.M.C.M., Drieste H.A.L., Hogervorst J.G.F., Briedé J.J.:** *Toxicological Assessment of Ambient and Traffic-Related Particulate Matter: A Review of Recent Studies.* Mutation Research 613, 103–122 (2006).
7. **Dreher K.L.:** *Particulate matter physicochemistry and toxicology: in search of causality – a critical perspective.* Inhalation Toxicology 12, 45–57 (2000).
8. **Duffus J.H.:** *“Heavy metals” a meaningless term?* Pure and Applied Chemistry 74, 793–807 (2002).
9. **Englert, N.:** *Fine particles and human health – a review of epidemiological studies.* Toxicology Letters, 149, 235–242 (2004).
10. **Houthuijs, D., Breugelmans, O., Hoek, G., Vaskövi, É., Micháliková, E., Pastuszka, J. S., Jirik, V., Sachelarescu, S., Lolova, D., Meliefste, K., Uzunova, E., Marinescu, K., Volf, J., de Leeuw, F., van de Wiel, H., Flecher, T., Lebret, E., Brunekreef, B.:** *PM-10 and PM-2.5 concentrations in Central and Eastern Europe: results from the CESAR study.* Atmospheric Environment 35, 2757–2771 (2001).

11. **Huszar P., Juda-Rezler K., Halenka T., Chervenkov H., Syrakov D., Krueger B. C., Zanis P., Melas D., Katragkou E., Reizer M., Trapp W., Belda M.:** *Effects of climate change on ozone and particulate matter over Central and Eastern Europe.* *Climate Research*, 50, 51–68 (2011).
12. **Juda-Rezler K., Reizer M., Oudinet J.-P.:** *Determination and analysis of PM₁₀ source apportionment during episodes of air pollution in Central Eastern European urban areas: The case of wintertime 2006.* *Atmospheric Environment* 45, 6557–6566 (2011).
13. **Kappos A. D.:** *Health Risks of Urban Airborne Particles* [w]: *Environmental Science and Engineering* 5, 527–551 (2011).
14. **Klejnowski K., Kozielska B., Krasa A., Rogula-Kozłowska W.:** *Polycyclic aromatic hydrocarbons in PM₁, PM_{2.5}, PM₁₀ and TSP in the Upper Silesian Agglomeration, Poland.* *Archives of Environmental Protection* 36, 65–72 (2010).
15. **Klejnowski K., Krasa A., Rogula-Kozłowska W.:** *Seasonal variability of concentrations of total suspended particles (TSP) as well as PM₁₀, PM_{2.5} and PM₁ modes in Zabrze, Poland.* *Archives of Environmental Protection* 33, 15–29 (2007).
16. **Klejnowski K., Pastuszka J.S., Rogula-Kozłowska W., Talik E., Krasa A.:** *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, 255–259 (2012).
17. **Klejnowski K., Rogula-Kozłowska W., Krasa A.:** *Structure of atmospheric aerosol in Upper Silesia (Poland) – contribution of PM_{2.5} to PM₁₀ in Zabrze, Katowice and Częstochowa in 2005–2007.* *Archives of Environmental Protection* 35, 3–13 (2009).
18. **Kong S., Yaqin Ji, Bing Lu, Zhipeng Bai, Li Chen, Bin Han, Zhiyong Li:** *Chemical compositions and sources of atmospheric PM₁₀ in heating, non-heating and sand periods at a coal-based city in northeastern China.* *Journal of Environmental Monitoring* 14, 852–865 (2012).
19. **Lammel G., Rohrl A., Schreiber H.:** *Atmospheric lead and bromine in Germany. Post-abatement levels, variabilities and trends.* *Environmental Science and Pollution Research* 9, 397–404 (2002).
20. **Laugh G.C., Schauer J.J., Park J.S., Shafer M.M., Deminter J.T., Weinstein J.P.:** *Emissions of metals associated with motor vehicle roadways.* *Environmental Science & Technology* 39, 826–836 (2005).
21. **Lestari P., Oskouie A.K., Noll K.E.:** *Size distribution and dry deposition of particulate mass, sulfate and nitrate in an urban area.* *Atmospheric Environment* 37, 2507–2516 (2003).

22. **Molina M.J., Molina L.T.:** *Megacities and Atmospheric Pollution*. Journal of the Air & Waste Management Association 54, 644–680 (2004).
23. **Na K., Cocker III D.R.:** *Characterization and source identification of trace elements in PM_{2.5} from Mira Loma, Southern California*. Atmospheric Research 93, 793–800 (2009).
24. **Ostro B., Feng W.Y., Broadwin R., Green S., Lipsett M.:** *The effects of components of fine particulate air pollution on mortality in California: results from CALFINE*. Environmental Health Perspectives 115, 13–19 (2007).
25. Parlament Europejski i Rada Unii Europejskiej Dyrektywa 2008/50/WE z dnia 21 maja 2008 r. w sprawie jakości powietrza i czystszej powietrza dla Europy (źródło: <http://eur-lex.europa.eu/>).
26. **Parmar R.S., Satsangi G.S., Kumari M., Lakhani A.:** *Study of size distribution of atmospheric aerosol at Agra*. Atmospheric Environment 35, 693–702 (2001).
27. **Pastuszka J.S., Rogula-Kozłowska W., Zajusz-Zubek E.:** *Characterization of PM₁₀ and PM_{2.5} and associated heavy metals at the crossroads and urban background site in Zabrze, Upper Silesia, Poland, during the smog episodes*. Environmental Monitoring & Assessment 168, 613–627 (2010).
28. **Pawłowski L.:** *Jak metale ciężkie wpływają na rozwój zrównoważony*. Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set the Environment Protection), 13, 51–64 (2011).
29. **Pope III C.A., Burnett R.T., Thun M.J., Cale E.E., Krewski D., Ito K., Thurston G.D.:** *Lung cancer, cardiopulmonary mortality and long-term exposure to fine particulate air pollution*. Journal of American Medical Association 287, 1132–1141 (2002).
30. **Pope C.A., Dockery D.W.:** *Health effects of fine particulate air pollution: lines that connect*. Journal of the Air & Waste Management Association 56, 709–74 (2006).
31. **Querol X., Viana M., Alastuey A. et al, Amato F., Moreno T., Castillo S., Pey J., de la Rosa J., Sánchez de la Campa A., Artíñano B., Salvador P., García Dos Santos S., Fernández-Patier R., Moreno-Grau S., Negral L., Minguillón M.C., Monfort E., Gil J.I., Inza A., Ortega L.A., Santamaría J.M., Zabalza J.:** *Source origin of trace elements in PM from regional background, urban and industrial sites of Spain*. Atmospheric Environment 41, 7219–7231 (2007).
32. **Querol X., Alastuey A., Rodriguez S., Plana F., Ruiz C.R., Cots N., Massague G. & Puig O.:** *PM₁₀ and PM_{2.5} source apportionment in the Barcelona Metropolitan area, Catalonia, Spain*. Atmospheric Environment 35: 6407–6419 (2001).

33. **Rogula-Kozłowska W., Błaszczak B., Klejnowski K.:** *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, 31–47 (2011).
34. **Rogula-Kozłowska W., Błaszczak B., Szopa S., Klejnowski K., Sówka I., Zwoździak A., Jabłońska M., Mathews B.:** *PM_{2.5} in the central part of Upper Silesia, Poland: concentrations, elemental composition, and mobility of components.* Environmental Monitoring and Assessment 185, 581–601 (2013).
35. **Rogula-Kozłowska W., Klejnowski K., Rogula-Kopiec P., Mathews B., Szopa S.:** *A study on the seasonal mass closure of ambient fine and coarse dusts in Zabrze, Poland.* Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology 88, 722–729 (2012).
36. **Rogula-Kozłowska W., Klejnowski K., Szopa S.:** *Concentrations of 42 elements in atmospheric fine particles in Zabrze, Poland.* Environment Protection Engineering 34, 5–15 (2008).
37. **Rogula-Kozłowska W., Klejnowski K.:** *Submicrometer Aerosol in Rural and Urban Backgrounds in Southern Poland: Primary and Secondary Components of PM₁.* Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology 90, 103–109 (2013).
38. **Rozporządzenie Ministra Środowiska** z dnia 26 stycznia 2010 r. w sprawie wartości odniesienia dla niektórych substancji w powietrzu (Dz. U. z dnia 3 lutego 2010 r.)
39. **Saldarriaga-Noreña H., Hernández-Mena L., Murillo-Tovar M., López-López A., Ramírez-Muñíz M.:** *Elemental Contribution to the Mass of PM_{2.5} in Guadalajara City, Mexico.* Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology 86, 490–494 (2011).
40. **Sówka I., Łągiewka A., Zwoździak A., Skrętowicz M., Nych A., Zwoździak J.:** *Zastosowanie GIS do analizy przestrzennej stężeń pyłu PM_{2.5} oraz PM₁₀ na terenie województwa dolnośląskiego.* Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set the Environment Protection), 13, 1667–1678 (2011).
41. **Sternbeck J, Sjodin A., Andreasson K.:** *Metal emission from road traffic and the influence of resuspension – results from two tunnel studies.* Atmospheric Environment 36, 4735–4744 (2002).
42. **Swaine D.J.:** *Why trace elements are important.* Fuel Processing Technology 65–66, 21–33 (2000).
43. **Tiwari S., Chate D.M., Pragya P., Kaushar Ali, Deewan Singh Bisht:** *Variations in Mass of the PM₁₀, PM_{2.5} and PM₁ during the Monsoon and the Winter at New Delhi.* Aerosol and Air Quality Research 12, 20–29 (2012).

44. **Tiwary A., Colls J.:** *Air Pollution. Measurement, modeling and mitigation Third edition.* Taylor&Francis Group. London and New York. 2010.
45. **Tsai J.-H., Chang K.-L., Lin J.-J., Lin Y.-H., Chiang H.-L.:** *Mass-size distributions of particulate sulfate, nitrate, and ammonium in a particulate matter nonattainment region in southern Taiwan.* Journal of the Air & Waste Management Association 55, 502–509 (2005).
46. **Vallius M, Janssen N.A.H., Heinrich J., Hoek G., Ruuskanen J., Cyrys J., Van Grieken R., Hartog J.J., Kreyling W.G., Pekkanen J.:** *Sources and elemental composition of ambient PM_{2.5} in three European cities.* Science of the Total Environment 337, 147–162 (2005).
47. **Wedepohl K. H.:** *The composition of the continental crust.* Geochimica et Cosmochimica Acta 59, 1217–1232 (1995).
48. **Wichmann H.-E.:** *Health effects of particles in ambient air.* International Journal of Hygiene and Environmental Health 207, 399–407 (2004).
49. **Xiu C., Zhang D., Chen J., Huang X., Chen Z., Guo H., Pan J.:** *Characterization of major water-soluble inorganic ions in size-fractionated particulate matters in Shanghai campus ambient air.* Atmospheric Environment 38, 227–236 (2004).
50. **Zhang W., Lei T., Lin Z.Q., Zhang H.S., Yang D.F., Xi Z.G., Chen J.H., Wang W.:** *Pulmonary toxicity study in rats with PM₁₀ and PM_{2.5}: differential responses related to scale and composition.* Atmospheric Environment 45, 1034–1041 (2011).
51. **Zhang W., Sun Y., Guo J., Zhuang G., Xu D., Wang W., Wu Z.:** *Sources of aerosol as determined from elemental composition and size distributions in Beijing.* Atmospheric Research 95, 197–209 (2010).
52. **Zwoździak A., Sówka I., Skrętowicz M., Worobiec A., Nych A., Zwoździak J., Grieken R.:** *PM₁₀, PM_{2.5} and PM_{1.0} Indoor and Outdoor Concentrations and Chemical Composition in School Environment.* Ecological Chemistry and Engineering A 18, 933–940 (2011).

Mass Size Distribution of PM-bound Elements at an Urban Background Site: Results of an Eight-month Study in Zabrze

Abstract

The analysis of elemental composition of ambient dust can help not only evaluate the environmental and health effects due to the air pollution but also identify emission sources. However, the whole number of projects and studies on concentrations and elemental composition of ambient (especially fine) dust hardly concern these issues in Eastern Europe. Neither is the chemical (and elemental) composition of the submicron ambient dust in Poland well recognized. There is also a shortage of data from long-term and parallel studies of the elemental composition of separate dust fractions. In the heavily polluted areas, the elemental composition of atmospheric aerosol and the dependence of elemental composition of particles on their size can appear essential for analyzing the toxicity of dust and its environmental effects.

This study presents the results of determination and comparison of the elemental composition of four fractions of ambient dust in Zabrze (Poland), an urban area typical of the exposure of the Upper-Silesian Agglomeration population to the polluted air. The samples of the four dust fractions (fine: $\leq 1 \mu\text{m}$ – PM_1 , 1–2.5 μm – $\text{PM}_{1-2.5}$, coarse: 2.5–10 μm – $\text{PM}_{2.5-10}$ and 10–40 μm – PM_{10-40}) were collected during eight months (January–August 2009) with the use of a DEKATI-PM10 cascade impactor. All the dust samples (204 samples) were analyzed using a PANalytical Epsilon 5 spectrometer (EDXRF – energy dispersive X-Ray fluorescence spectroscopy).

The minimum, maximum and average concentrations, for winter (January–April, heating season) and summer (May–August, non-heating season), of 38 elements from each of the four examined dust fractions were calculated. The influence of anthropogenic sources on the ambient concentrations of elements from each dust fraction was determined by analyzing the enrichment factors (EF). The strength of linear relationships (Pearson's linear correlation coefficients) between each pair of elements was determined separately for fine and coarse dust.

The highest ambient concentrations were assumed by two nonmetals – sulfur and chlorine; their concentrations were significantly lower in summer than in winter. Both sulfur and chlorine were mainly bound onto the finest particles. Their share in the coarse dust, even in summer, was small. They came from anthropogenic sources.

Ambient, typical crustal, Si, Al, Fe, Mg, K, Ca, Ti, Sr, Rb in Zabrze came from natural sources regardless of the fraction they were bound to. Small seasonal variations in ambient concentrations of these elements or some of the concentrations higher in summer than in winter confirmed the fact.

A significant portion of the mass of the crustal elements, especially of Al, Si and Fe, was concentrated in the coarse fractions. However, the mass distribution among the dust fractions indicates some of them (K, Ca, Mg, Rb, Sr) as coming partly from anthropogenic sources. It particularly concerns their part bound to fine dust in winter. The mass contribution of crustal matter to ambient dust was about 6.8 in winter and 9.7% in summer; the contribution to PM_{10} was half of it.

Almost all remaining 27 elements (except for Mn, Zn, Ge, Sb, La) had the ambient concentrations not greater than $100 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$, usually higher in winter. The average mass shares of each of these 27 elements in PM_{10} , $PM_{1-2.5}$, $PM_{2.5-10}$ and PM_{10-40} were different and depended on the season of a year. Co, Cu, Zn, Pb and As were cumulated mostly in fine dust, while V, Mn, Co, Cr, Ni, Ag, Cd and Ba in coarse dust. The former, in fine dust, were assumed to be rather of anthropogenic origin and closely associated with combustion. The later originated partly from combustion (especially in winter) but their greater part was secondary and came from road dust.

The largest contributors to the mass of the elements in fine dust in Zabrze are domestic furnaces and car engines, i.e. combustion of fossil fuels, biomass, and waste. The possible effect of industrial sources was also identified. The elemental composition of coarse dust is due to re-suspension of soil and road dust, and to a lesser extent, to municipal emission.