

Elwira ZAJUSZ-ZUBEK, Anna MAINKA

Politechnika Śląska, Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki, Katedra Ochrony Powietrza
ul. Konarskiego 22B, 44-100 Gliwice
e-mail: Elwira.Zajusz-Zubek@polsl.pl

Analiza występowania pierwiastków śladowych w formie mobilnej frakcji respirabilnej pyłu (PM_{2,5}) pobranego w otoczeniu elektrowni węglowej

W pracy przedstawiono wstępne wyniki badań występowania wybranych pierwiastków śladowych (As, Cd, Co, Cr, Pb, Sb i Se), należących do grupy HAPs (ang. Hazardous Air Pollutants), w formie biodostępnej frakcji respirabilnej (PM_{2,5}). Odpowiednią frakcję pyłu pobrano w otoczeniu pracującej elektrowni węglowej opalanej węglem kamiennym. Analiza specjacyjna frakcji pyłu PM_{2,5} została przeprowadzona według zmodyfikowanego schematu Tessiera z wykorzystaniem ekstrakcji formy rozpuszczalnej w wodzie (Fracja 1). Średnie stężenia pierwiastków badanych we frakcji rozpuszczalnej w wodzie utworzyły następujący szereg: Pb>Cr>As>Sb>Cd>Se>Co. Jest on zbliżony do szeregu otrzymanego w źródłach literaturowych.

Słowa kluczowe: analiza specjacyjna, PM_{2,5}, metale ciężkie, elektrownia węglowa, zanieczyszczenia powietrza

Wstęp

Pył należy do zanieczyszczeń powietrza pochodzących tak ze źródeł antropogenicznych, jak też z naturalnych. Dotychczasowe badania epidemiologiczne wykazały, że negatywne skutki zdrowotne u ludzi występują nie tylko w związku z narażeniem na podwyższone masowe stężenia pyłu zawieszonego, ale w głównej mierze wynikają z chemicznych, fizycznych i biologicznych jego właściwości [1]. Negatywne efekty zdrowotne nasilają się zwłaszcza w przypadku narażenia na cząstki drobne i ultradrobne, co może wywoływać długoterminowe oraz skumulowane skutki w postaci chorób układu krążenia, rozwoju przewlekłego zapalenia oskrzeli czy raka płuc [2, 3]. Frakcja respirabilna (PM_{2,5}) zawiera drobne cząstki o średnicy aerodynamicznej ziaren mniejszej niż 2,5 mikrometra, które przenikają do pęcherzyków płucnych i przedostają się do krwioobiegu. Cząstki te mogą być bezpośrednio emitowane z różnych źródeł, między innymi z elektrowni opalanych węglem.

Badania dotyczące stężeń masowych i całkowitej zawartości pierwiastków śladowych we frakcjach respirabilnych pyłu są niezbędne. Jednak pierwiastki te występują w różnych formach chemicznych, które w zależności od warunków fizykochemicznych mogą być ponownie włączane do środowiska przyrodniczego,

stanowiąc przez to zagrożenie dla człowieka [4]. Stąd też zwłaszcza formy biodostępne tych pierwiastków powinny być poddane szczegółowym badaniom. W literaturze brakuje danych na ten temat. Chemiczne formy pierwiastków warunkują ich zagrożenie dla środowiska i zdrowia ludzi [1-3].

Na podstawie badań tego typu można określić ruchliwość pierwiastków (w tym metali ciężkich) w środowisku, czyli ich biologiczno-chemiczną aktywność podczas przyswajania przez organizmy. Jest to proces specjacji chemicznej, która pozwala określić udziały różnych form chemicznych badanych pierwiastków śladowych. Znanym schematem analizy specjacyjnej jest analiza zaproponowana przez Tessiera [5] i zmodyfikowana przez A.J.F. Espinose i in. [6]:

- Frakcja 1 - forma wymienna (rozpuszczalna w wodzie) - są to metale zaadsorbowane na powierzchni ciał stałych, które w wyniku zmian składu jonowego wody w procesach adsorpcji i desorpcji mogą przejść do środowiska.
- Frakcja 2 - forma związana z węglanami i tlenkami metali - są one szczególnie niestabilne, ponieważ może nastąpić ich rozpuszczenie i zawrócenie pierwiastków do środowiska.
- Frakcja 3 - forma metali związanych z materią organiczną - są one zaadsorbowane na powierzchni materii organicznej i chwilowo unieruchomione. Jednak w wyniku naturalnie postępującej mineralizacji z czasem muszą przejść do jednej z pozostałych frakcji lub zawrócić w głąb środowiska.
- Frakcja 4 - pierwiastki pozostałe trwale związane z minerałami - są to pierwiastki wbudowane w sieć krystaliczną minerałów, często odporne na działanie czynników chemicznych i przez to trwale unieruchomione. W warunkach naturalnych w przewidywanym czasie pierwiastki te nie przenikają w głąb środowiska, stąd nie stanowią realnego zagrożenia dla ekosystemu.

Spośród wymienionych frakcji Frakcja 1 jest najbardziej mobilną, równocześnie uważaną za biodostępną dla środowiska, czyli najbardziej niebezpieczną.

Niebezpiecznymi dla środowiska składnikami pyłu zawieszonego są następujące pierwiastki: As, Cd, Cr, Hg i Pb [7]. Ponadto według Międzynarodowej Agencji Badań Chorób Nowotworowych (IARC), między innymi takie pierwiastki, jak: As, Cr, Cd i Ni należą do kancerogennych dla ludzi, z kolei Co i Pb do grupy pierwiastków prawdopodobnie kancerogennych dla ludzi [8-10]. Rtęć, razem z ołowiem i kadmem, zalicza się do zanieczyszczeń priorytetowych w licznych programach badawczych. Poznanie mobilności i biodostępności pierwiastków: As, Be, Cl, Cr, Cd, Co, Hg, Mn, Ni, Pb, Sb i Se, należących do grupy HAPs (Hazardous Air Pollutants [11], zwłaszcza we frakcji respirabilnej (PM_{2,5}), pozwala na oszacowanie bezpieczeństwa ekologicznego. Pierwiastki niebezpieczne zawarte we frakcji rozpuszczalnej w wodzie stanowią szkodliwy dla środowiska składnik pyłu [12]. W związku z powyższym, aby oszacować potencjalne toksyczne skutki i wpływ na zdrowie, należy określić zarówno skład pierwiastkowy, jak i stężenie pierwiastków we frakcji rozpuszczalnej w wodzie, czyli decydującej o biodostępności [7].

Pierwiastki te występują w węglu. Na ich dystrybucję w produktach spalania oraz oczyszczania spalin w instalacjach energetycznego spalania węgla wpływa

wiele czynników, w tym właściwości węgla, warunki spalania, metody odpylania i oczyszczania spalin z ditlenku siarki. Dystrybucja danego pierwiastka w odpadach i produktach spalania, a także w procesach odpylania i odsiarczania spalin jest charakterystyczna dla danego pierwiastka [13]. Aby zmniejszyć unos i emisję metali ciężkich, bierze się pod uwagę metody ich usuwania z węgla przed spalaniem (pre-combustion process). Do metod tych należy dotychczas stosowane wzbogacanie węgla, co pozwala usunąć do 35% metali ciężkich zawartych w węglu pierwotnym [14]. Większość pierwiastków śladowych kumuluje się w popiołach lotnych usuwanych w elektrofiltrach o skuteczności odpylania > 99% [15]. Znaczna ilość popiołów lotnych jest nadal emitowana do atmosfery z powodu dużego zapotrzebowania na energię elektryczną. Wyemitowany drobny pył w procesach rozprzestrzeniania może być przenoszony tysiące kilometrów od źródła emisji. Stężenie i skład pyłu zależą nie tylko od polskich źródeł emisji, ale także z krajów sąsiednich [16]. Ponieważ w skali globalnej pozycja węgla kamiennego i brunatnego jest silna, stąd problemy związane z jakością powietrza w otoczeniu obiektów energetycznych zaczynają się nasilać.

W Polsce 90% energii elektrycznej i ciepłej jest produkowana z węgla. Obecnie pracuje ponad 50 elektrowni i elektrociepłowni węglowych dużej i średniej mocy, a ich zaawansowany wiek zwiększa emisje szkodliwych pyłów i metali ciężkich [17]. Problem ten nie dotyczy jedynie Polski, ale również innych krajów, w których polityka energetyczna bazuje na węglu. Cząstki popiołów lotnych na skutek ich dużej mobilności w atmosferze są łatwo transportowane i mogą stanowić zagrożenie w otoczeniu obiektów energetycznych [18]. Obecność w ich składzie różnych form chemicznych metali ciężkich potęguje zagrożenie dla ludzi zamieszkujących w pobliżu obiektów energetycznych. Wprawdzie emisja zanieczyszczeń z zakładów przetwórstwa węgla została znacznie zredukowana, to jednak formy metali ciężkich kumulujących się w atmosferze, z uwagi na szczególnie niebezpieczne właściwości, stanowią zagrożenie dla populacji, gdyż wykazują różnorodne działanie toksyczne. Ekspozycje długoterminowe—doświadczane przez ludzi żyjących przez wiele lat na obszarach o wysokim stężeniu pyłu są związane z problemami zdrowotnymi, takimi jak zmniejszenie czynności płuc i rozwoju przewlekłego zapalenia oskrzeli, a nawet przedwczesnej śmierci. Ponadto dodatkowe źródła emisji niezorganizowanej pyłu zawieszzonego są związane z wykorzystaniem węgla w elektrowniach, a także z unieszkodliwianiem czy wykorzystaniem popiołów lotnych [19]. Realne zagrożenie wynika również ze złożonego składu fizykochemicznego drobnych cząstek pyłu ze szczególnym uwzględnieniem ich wnikania do dolnych obszarów dróg oddechowych. Jednak dostępność danych naukowych na temat emisji i imisji pyłu respirabilnego z uwzględnieniem składu chemicznego pyłu, w tym analizy specjacyjnej metali ciężkich z obiektów energetycznych i ich charakterystyka, jest bardzo ograniczona [7, 18-20]. Wynika to między innymi z trudności technicznych analiz laboratoryjnych podczas pobierania próbek, a także do niedawna z braku szczegółowego określenia celów badań specjacji. Brakuje również prac związanych z oddziaływaniem na zdrowie ludzi substancji toksycznych emitowanych przez elektrownie wytwarzające energię

z węgla kamiennego i brunatnego. Stąd istnieje potrzeba prowadzenia badań nad negatywnym wpływem frakcji respirabilnych pyłu na zdrowie ludzi.

1. Cel i zakres badań

Dotychczasowe badania środowiska i ekspozycji na pył (oparte na wskaźnikach) dotyczą głównie całkowitej zawartości metali ciężkich w pyłe zawieszonym, natomiast brakuje danych na temat rozróżniania ich konkretnych form chemicznych, które warunkują ich zagrożenie dla środowiska i zdrowia ludzi. W przeciwieństwie do powszechnie wykonywanych pomiarów emisji prowadzonych na wylocie z emitora, nasze badania są prowadzone w otoczeniu źródeł emisji zanieczyszczeń i wypełniają lukę w dotychczasowym stanie wiedzy w zakresie zanieczyszczenia powietrza na znacznie głębszym poziomie złożoności tego problemu.

Celem badań jest analiza występowania wybranych pierwiastków śladowych: As, Cd, Co, Cr, Pb, Sb i Se w formie rozpuszczalnej w wodzie (Fracja 1) dla pyłu o średnicy aerodynamicznej ziaren poniżej $2,5 \mu\text{m}$. Realne zagrożenie ze strony tych drobnych cząstek pyłu wynika z ich złożonego składu fizykochemicznego i faktu, że docierają aż do płuc. Próbkę pyłu całkowitego (TSP) i odpowiednich jego frakcji PM₁₀, PM_{2,5} i PM₁ pobrano w otoczeniu wybranej oraz funkcjonującej elektrowni węglowej. W ramach prowadzonych badań dla As, Cd, Co, Cr, Pb, Sb i Se określono udział formy biodostępnej - rozpuszczalnej w wodzie we frakcji PM_{2,5} w odniesieniu do sumy czterech form chemicznych, tzn. wymiennej; związanej z węglanami, tlenkami metali i zredukowanymi metalami; związanej z materią organiczną oraz trwale związanej pierwiastków - pozostałość.

Badania dotyczące Frakcji 1 dostarczą informacji na temat biodostępności niebezpiecznych pierwiastków, należących do grupy Hazardous Air Pollutants (HAPs) [11], występujących w powietrzu atmosferycznym. Są to wstępne badania rozpoznawcze, które posłużą jako dane wyjściowe do badań nad oceną narażenia na różne formy występowania metali ciężkich w pyłe respirabilnym w kontekście zagrożeń, jakie powodują dla ludzi mieszkających w pobliżu wybranej elektrowni opalanej węglem kamiennym.

2. Metodyka badań

Materiał badawczy zebrano przy użyciu impaktora kaskadowego firmy Dekati z natężeniem przepływu powietrza $1,8 \text{ m}^3/\text{h}$. Masę pyłu zebranego na poszczególnych stopniach impaktora wyznaczono metodą grawimetryczną i odniesiono do objętości przepuszczonego powietrza ($\mu\text{g}/\text{m}^3$). W wyniku poboru wyodrębniono pył całkowity (TSP) i odpowiednie jego frakcje: PM₁₀, PM_{2,5} i PM₁ (rys. 1).

>PM₁₀ PM₁₀-PM_{2.5} PM_{2.5}-PM₁ <PM₁

Rys. 1. Filtry z poszczególnych stopni impaktora kaskadowego firmy Dekati

Fig 1. Filters from particular stages of the Dekati impactor

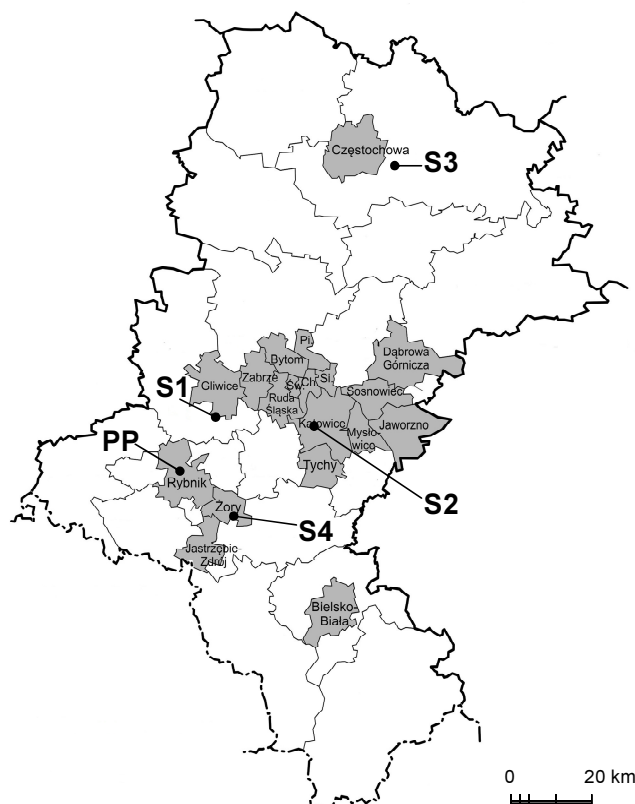
Do poboru próbek stosowano filtry poliwęglanowe (Nuclepore Track-Etch Membrane Whatman o średnicy 25 mm) i teflonowe (PALL Corporation Life Sciences TEflo o średnicy 47 mm). Próbki pobierano na wysokości 1,5 m od powierzchni gruntu, czyli w strefie oddychania ludzi.

Odpowiednie frakcje pyłu pobrano w cyklach 7-dniowych w okresie od 29 sierpnia do 15 października 2013 r. w otoczeniu pracującej elektrowni węglowej. Łącznie wykonano 7 sesji pomiarowych. Jedna sesja obejmowała pobór próbek pyłu na poszczególnych stopniach impaktora kaskadowego (zgodnie z rysunkiem 1) oraz dwa filtry ślepe (jeden poliwęglanowy i jeden teflonowy). W każdej sesji pomiarowej filtry ślepe transportowano i przechowywano w miejscu poboru próbek. Łącznie do pomiarów wykorzystano 42 filtry, które poddano dalszej analizie. Długość cykli pomiarowych została uwarunkowana potrzebą zebrania odpowiedniej ilości materiału badawczego. Analogiczne (7-dniowe) okresy poboru próbek pyłu zostały zastosowane w badaniach D. Sanchez-Rodasa i in. [21] oraz N. Schleicher i in. [22].

Punkt poboru próbek znajdował się od strony zawietrznej w linii osi smugi. Linię osi smugi wyznaczono na podstawie różny wiatrów z wielolecia (2005-2012) dla stacji monitoringu powietrza w Rybniku i Katowicach. Średni azymut wynosił: 207°. Stąd punkt poboru próbek znajdował się w kierunku północno-wschodnim od elektrowni węglowej. Odległość punktu poboru od elektrowni przyjęto tak, aby była równa odległości: $50 \cdot h_{\max}$ (h_{\max} - maksymalna wysokość emitora).

Punkt poboru (PP) usytuowano w Golejowie (50°08'47.35"N; 18°32'33.18"E) - województwo śląskie, w odległości ok. 2 km w kierunku północno-wschodnim od elektrowni węglowej o mocy 1775 MW. Skorzystano również z danych pomiarowych frakcji respirabilnej (PM_{2,5}) z wybranych stacji monitoringu w województwie śląskim (rys. 2). Stacje monitorują stężenia pyłu PM_{2,5} zgodnie z normą PN-EN 12341. Pomiary prowadzane są metodami automatycznymi i manualnymi. Wybrane stacje monitoringu znajdują się w Gliwicach przy ul. Mewy 34 (oznaczono symbolem S1), Katowicach przy ul. Kossutha 6 (S2), Żłotym Potoku - leśniczówka Kamienna Góra (S3) i Żorach przy ul. Sikorskiego 52 (S4). Wybrane stacje (S1, S2, S4) są usytuowane najbliżej punktu pomiarowego w Golejowie i są w nich

dostępne dane odnośnie do stężeń pyłu PM_{2,5}. Stacja monitoringu „Złoty Potok” (S3) w województwie śląskim jest stacją tła regionalnego.



Rys. 2. Lokalizacja punktu pomiarowego (PP) i stacji monitoringu powietrza (S1-S4) w województwie śląskim

Fig. 2. Localization of sampling point (PP) and Air Monitoring Stations (S1-S4) in the Silesia Province

Z uwagi na potrzebę wyeliminowania wpływu sezonu grzewczego, a szczególnie niskiej emisji, analizę specyjalną frakcji respirabilnej (PM_{2,5}) przeprowadzono wyłącznie dla próbek pobranych w okresie od 29 sierpnia do 3 października 2013 r. Schemat przeprowadzonej analizy według Tessiera [5, 21], zmodyfikowanej przez A.J.F. Espinosa i in. [6], podano w tabeli 1. Zastosowano odczynniki Optima firmy Fisher Chemical o najwyższej dostępnej czystości, stosowane do analiz śladowych.

Analizę otrzymanych roztworów wykonywano metodą spektrometrii masowej ze wzbudzeniem plazmowym, korzystając z przyrządu Varian 810 MS. Dla wszystkich oznaczanych jednocześnie pierwiastków zastosowano te same parametry pracy przyrządu, zestawione w tabeli 2. Sporządzano odrębne krzywe wzorcowe

we dla roztworów otrzymanych w wyniku wmywania wodą i dla roztworów silnie kwaśnych, otrzymanych w wyniku mineralizacji.

Wykorzystano wzorce jednopierwiastkowe firmy CPI International (USA). Poprawność oznaczenia zawartości pierwiastków zweryfikowano, wykorzystując certyfikowane materiały referencyjne: Standard Reference Material[®] 1648a - Urban Particulate Matter.

Tabela 1. Schemat analizy specjacyjnej według A.J.F. Espinosy i in. [6]

Table 1. Speciation scheme according to A.J.F. Espinosa et al. [6]

Frakcja	Odczynniki	Warunki analizy
Frakcja I - forma wymienna (rozpuszczalna w wodzie)	15 cm ³ H ₂ O	3 h mieszania w temp. pokojowej
Frakcja II - forma związana z węglanami i tlenkami metali	10 cm ³ NH ₂ OH-HCl (0,25M)	5 h mieszania w temp. pokojowej
Frakcja III - forma metali związanych z materią organiczną	7,5 cm ³ H ₂ O ₂ (30%) + 7,5 cm ³ H ₂ O ₂ (30%) + 15 cm ³ CH ₃ COONH ₄ (2,5M)	łaznia wodna 95°C odparowanie prawie że do sucha + powtórzenie + 90 minut mieszania w temp. pokojowej
Frakcja IV - pierwiastki pozostałe trwale związane z minerałami	10 cm ³ (HNO ₃ :HCl:HClO ₄) (6:2:5)	5 h mieszania w temp. pokojowej

Tabela 2. Parametry i warunki pracy przyrządu ICP-MS Varian 810 zastosowane w trakcie analizy

Table 2. The optimum measurement conditions of the ICP-MS Varian 810 used in the analysis

Warunki prowadzenia analizy			
Moc wzbudzenia plazmy	1,4 kW	Komora mgielna	Typu Scott z podwójnym przejściem
Głębina próbkowania	6,5 mm	Temperatura komory mgielnej	3°C
Materiał stożka	Ni	Prędkość obrotowa pompy	4 obr/min
Nebulizer	Micromist	Liczba skanów na powtórzenie	20
Przepływ próbki	1 cm ³ /min	Liczba powtórzeń na próbkę	10
Przepływy strumieni argonu:		Szerokość piku (punkty)	1
plazmowy	17 dm ³ /min	Rozdzielczość	Wysoka
pomocniczy	1,7 dm ³ /min	Izotopy	
nośny	1 dm ³ /min	⁵² Cr, ⁵⁹ Co, ⁷⁵ As, ⁷⁷ Se, ¹¹¹ Cd, ¹²¹ Sb, ²⁰⁸ Pb	

3. Wyniki badań

Wyniki stężeń pyłu całkowitego (TSP) i odpowiednich frakcji PM10, PM2,5 oraz PM1 w otoczeniu elektrowni węglowej przedstawiono w tabeli 3. Na rysunku 3 natomiast zaprezentowano wyniki stężeń frakcji respirabilnej (PM2,5) odnotowanych w otoczeniu elektrowni węglowej oraz na stacjach monitoringu w Gliwicach, Katowicach, Żłotym Potoku i Żorach.

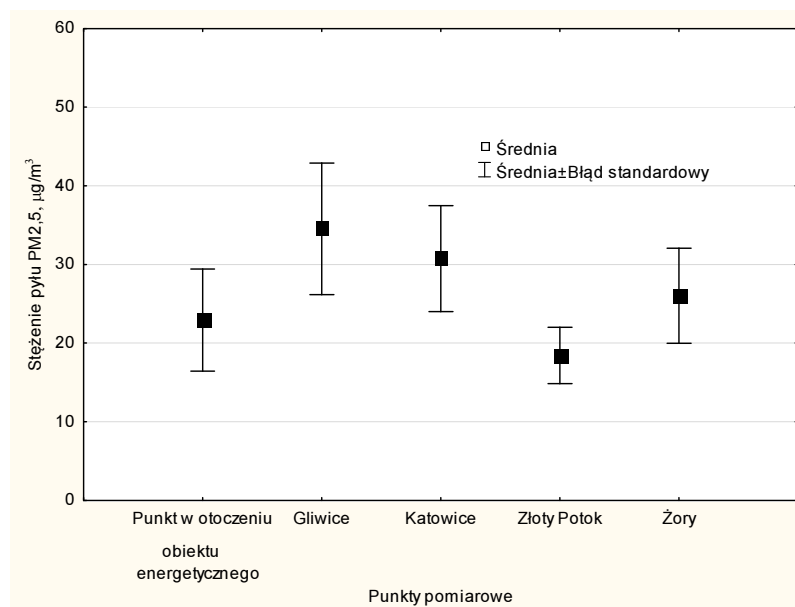
We frakcji respirabilnej (PM2,5) pyłu pobranego w otoczeniu elektrowni węglowej zmierzono stężenia As, Cd, Co, Cr, Pb, Sb i Se, wśród których As, Cd należą do substancji kancerogennych, a Pb jest zaliczany do prawdopodobnie kancerogennych [8-10]. Ustawodawstwo polskie [23] wskazuje dopuszczalne stężenie pyłu PM2,5, które wynosi $25 \mu\text{g}/\text{m}^3$ dla okresu roku kalendarzowego. Brakuje natomiast poziomów docelowych dla substancji będących składnikami pyłu PM2,5, gdzie dla PM10 są monitorowane stężenia dla arsenu ($6 \text{ ng}/\text{m}^3$), kadmu ($5 \text{ ng}/\text{m}^3$), ołowiu ($500 \text{ ng}/\text{m}^3$) oraz niklu ($20 \text{ ng}/\text{m}^3$).

Tabela 3. Stężenie pyłu TSP, PM10, PM2,5 i PM1 pobranego impaktorem Dekati w otoczeniu elektrowni węglowej (N = 20)

Table 3. Concentration of TSP, PM10, PM2.5 and PM1 collected by Dekati impactor in the surrounding of power plant (N = 20)

Okres poboru	Punkt w otoczeniu elektrowni			
	TSP	PM10	PM2,5	PM1
	$\mu\text{g}/\text{m}^3$			
Pierwszy tydzień	19,44	17,67	15,23	12,26
Drugi tydzień	15,99	15,24	12,90	10,26
Trzeci tydzień	17,03	15,64	13,19	6,11
Czwarty tydzień	52,77	50,80	47,04	41,59
Piąty tydzień	29,81	28,57	26,29	21,98
Max	52,77	50,80	47,04	41,59
Min.	15,99	15,24	12,90	6,11
Mediana	19,44	17,67	15,23	12,26
Średnia	27,01	25,58	22,93	18,44

Stężenia As, Cd, Co, Cr, Pb, Sb i Se oznaczono w ekstraktach wodnych (Fracja 1) pyłu PM2,5 (zebranych na 4 stopniach impaktora). Wyniki tych oznaczeń przedstawiono w tabeli 4.



Rys. 3. Stężenie pyłu PM2,5 w otoczeniu elektrowni węglowej oraz na stacjach monitoringu

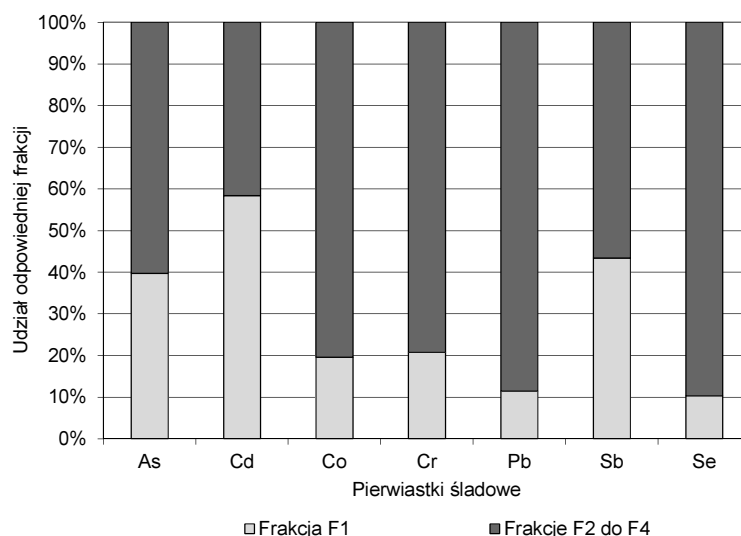
Fig. 3. Concentration of PM2.5 in the surrounding of power plant and Air Monitoring Stations

Tabela 4. Stężenie As, Cd, Co, Cr, Pb, Sb i Se we Frakcji 1

Table 4. Concentration of As, Cd, Co, Cr, Pb, Sb i Se in Fraction 1

Okres poboru	As	Cd	Co	Cr	Pb	Sb	Se
ng/m ³							
Pierwszy tydzień	1,044	0,504	0,034	1,099	2,057	0,656	0,489
Drugi tydzień	0,667	0,395	0,041	0,755	2,502	0,386	0,398
Trzeci tydzień	0,453	0,558	0,034	0,734	13,057	0,393	0,291
Czwarty tydzień	1,987	1,542	0,144	2,120	16,443	1,502	0,648
Piąty tydzień	1,061	0,993	0,095	3,517	12,970	1,232	0,650
Max	1,987	1,542	0,144	3,517	16,443	1,502	0,650
Min.	0,453	0,395	0,034	0,734	2,057	0,386	0,291
Mediana	1,044	0,558	0,041	1,099	12,970	0,656	0,489
Średnia	1,042	0,798	0,070	1,645	9,406	0,834	0,495

Porównując stężenia oznaczonych pierwiastków we frakcji rozpuszczalnej w wodzie z całkowitymi zawartościami tych pierwiastków w pyłe PM2,5, otrzymano udziały % frakcji jonowymiennej dla odpowiedniego pierwiastka (rys. 4).



Rys. 4. Procentowy udział Frakcji 1 w całkowitej zawartości oznaczanego pierwiastka dla danego stopnia impaktora

Fig. 4. Percentage of Fraction 1 in total content of determined element for selected stage of impactor

4. Analiza wyników badań

Prezentowane wyniki obejmują wstępne badania dotyczące występowania wybranych pierwiastków As, Cd, Co, Cr, Pb, Sb i Se w próbkach pyłu PM_{2,5} oraz w jego frakcji rozpuszczalnej w wodzie wokół elektrowni węglowej. Do badań wybrano sezon letni w celu wyeliminowania wpływu niskiej emisji. Źródła literaturowe również wskazują na taką potrzebę zwłaszcza w odniesieniu do pomiarów stężeń pierwiastków śladowych [20].

W wyniku przeprowadzonych badań uzyskano średnie stężenie pyłu zawieszonego w $\mu\text{g}/\text{m}^3$, wynoszące odpowiednio dla: TSP - 27,01; PM₁₀ - 25,58; PM_{2,5} - 22,93 i PM₁ - 18,44 (tab. 3). W badanym okresie w pobliżu elektrowni węglowej stwierdzono relatywnie wysoki udział frakcji PM_{2,5} tak w stosunku do pyłu całkowitego 83%, jak i w stosunku do PM₁₀, który stanowi 88%.

Stężenia pyłu PM_{2,5}, mierzone na stacjach monitoringu odpowiednio w Gliwicach, Katowicach i Żorach, były średnio o 1,5 raza wyższe w odniesieniu do prezentowanych wyników pomiarów. Tylko dla stacji monitoringu tła regionalnego „Złoty Potok” odnotowano średnio o 4,5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ niższe stężenie niż w punkcie przy obiekcie energetycznym. Stężenia próbek pyłu PM_{2,5} pobrane w punkcie położonym w pobliżu elektrowni węglowej oraz na stacjach monitoringu charakteryzują się wysoką korelacją ($R^2 = 0,86$ i $R^2 = 0,81$) dla stacji monitoringu odpowiednio w Katowicach i Gliwicach, co może wskazywać, iż w tych punktach na poziom stężeń PM_{2,5} wpływają źródła emisji o zbliżonej charakterystyce czasowej emisji.

W trakcie drugiego etapu badań oznaczono całkowite stężenia wybranych pierwiastków (As, Cd, Cr, Mn, Ni i Pb) w pyłe PM_{2,5} i w jego formie rozpuszczalnej w wodzie (Fracja 1). Stężenie całkowite danego pierwiastka w pyłe PM_{2,5} oznaczono jako sumę jego stężeń we frakcjach od F1 do F4 (schemat specjacji zgodnie z A.J.F. Espinosą i in. [6]).

Analizowane pierwiastki utworzyły szereg od największych do najmniejszych stężeń całkowitych w następującym porządku: Pb>Cr>Se>As>Sb>Cd>Co. Dla porównania szereg otrzymany w badaniach Manousakasa i in. [7], uzyskanych na podstawie rocznych średnich arytmetycznych, przedstawia się następująco: Zn>Fe>Ti>Pb>Cr>Ni>Cu>Mn>Cd>Sr>Rb>As>Co. Ze względu na różne profile emisji oraz większą uciążliwość dla środowiska elektrowni opalanych węglem brunatnym (wyższa moc elektrowni oraz bardziej zanieczyszczone paliwo) niż elektrowni opalanych węglem kamiennym spodziewano się niższych stężeń pierwiastków śladowych wokół elektrowni opalanych węglem kamiennym. W naszych badaniach najwyższe średnie stężenie stwierdzono dla Pb (82,17 ng/m³), kolejne rzędu kilku ng/m³ dla Cr, Se, As i Cd oraz poniżej 1 ng/m³ dla Co. Porównując te dane z wynikami badań przeprowadzonych wokół elektrowni opalanej węglem brunatnym przez Manousakasa i in. [7] dla Pb, Cr, As i Cd, uzyskano podobne zakresy stężeń, rzędu kilku ng/m³. Jedynie stężenie ołowiu było około 10-krotnie wyższe w odniesieniu do wyników badań z Grecji [7]. Na wyższe stężenia ołowiu w naszej pracy poza procesami spalania węgla mogły mieć wpływ prace budowlane i wtórna emisja ołowiu z gleb.

Następnie oznaczono średnie stężenia pierwiastków we frakcji rozpuszczalnej w wodzie (Fracja 1). Utworzyły one następujący szereg: Pb>Cr>As>Sb>Cd>Se>Co (tab. 4). Jest on zbliżony do szeregu średnich stężeń prezentowanego w badaniach Manousakas i in. [7]: Zn>Fe>Pb>Ni>Cd>Mn>Cu>Cr>Sr>Ti>V>As>Rb>Co. Spośród badanych pierwiastków najwyższe średnie stężenie we frakcji rozpuszczalnej w wodzie F1 pyłu PM_{2,5} stwierdzono również dla Pb (12,970 ng/m³), odpowiednio niższe dla Cr (1,099 ng/m³), As (1,044 ng/m³), zaś poniżej 1 ng/m³ dla Sb, Cd, Se i Co.

W pyłe PM_{2,5} największy udział Frakcji 1 w odniesieniu do całkowitej zawartości pierwiastka (rys. 4) stwierdzono dla kancerogenego Cd (58%), dla toksycznego Sb (43%) i kancerogenego As (40%). Natomiast dla pozostałych pierwiastków (Co, Cr, Pb i Se) udział Frakcji 1 wahał się od 10 do 20%. Do podobnych wniosków doszli Manousakas i in. [7], którzy we frakcji rozpuszczalnej w wodzie otrzymali również najwyższe procentowe udziały dla As ~50% i Cd ~40% w PM_{2,5} w mieście Megalopolis w Grecji wokół obiektów energetycznych spalających węgiel brunatny. W podobnych badaniach przeprowadzonych w Edynburgu Heal i in. [12] doszli do zbliżonych rezultatów, podając, że do pierwiastków o dużym udziale we frakcji biodostępnej należą: V, Zn, As, Cd, Mn, Cu i Pb. W badaniach Stricklanda i in. [24] przedstawiono stężenia pierwiastków: Cr, Cu, Fe, Mn, Ni i V występujących we frakcji rozpuszczalnej w wodzie. Autorzy sugerują, że jeśli stężenie wymienionych metali we frakcji rozpuszczalnej w wodzie przekro-

czyło 12 ng/m^3 , co wpływało na większą częstotliwość wizyt w oddziale pomocy doraźnej na skutek ataków astmy u dzieci.

Wyniki wstępnych badań potwierdziły przydatność zastosowanej metody oznaczenia As, Cd, Co, Cr, Pb, Sb i Se aparatem ICP-MS. Wyniki uzyskane dzięki dokonanej analizie specjacyjnej posłużą identyfikacji biodostępności wybranych metali ciężkich, a w dalszej perspektywie badawczej mogą posłużyć jako dane do badań biologicznych i populacyjnych nad oceną narażenia na różne formy występowania pierwiastków śladowych w pyłe respirabilnym w odniesieniu do zagrożeń, jakie powodują dla człowieka.

Wnioski

Uzyskane wyniki badań pozwalają na sformułowanie następujących wniosków końcowych:

1. W badanym okresie w pobliżu elektrowni węglowej opalanej węglem kamiennym stwierdzono relatywnie wysoki udział frakcji $\text{PM}_{2,5}$ (83%) tak w stosunku do pyłu całkowitego, jak i w stosunku do PM_{10} , który stanowi 88%.
2. Spośród badanych pierwiastków śladowych najwyższe całkowite stężenie we frakcji respirabilnej ($\text{PM}_{2,5}$) stwierdzono dla Pb ($82,17 \text{ ng/m}^3$), niższe rzędu kilku ng/m^3 dla Cr, Se, As i Cd oraz poniżej 1 ng/m^3 dla Co.
3. Średnie stężenia badanych pierwiastków we frakcji rozpuszczalnej w wodzie (Fracja 1) dla $\text{PM}_{2,5}$ utworzyły następujący szereg: $\text{Pb} > \text{Cr} > \text{As} > \text{Sb} > \text{Cd} > \text{Se} > \text{Co}$.
4. W pyłe $\text{PM}_{2,5}$ największy udział Frakcji 1 w odniesieniu do całkowitej zawartości pierwiastka stwierdzono dla kancerogennego Cd (58%) i dla toksycznego Sb (43%) oraz kancerogennego As (40%). Dla pozostałych pierwiastków (Co, Cr, Pb i Se) udział Frakcji 1 wahał się od 10 do 20%.
5. Wyniki badań potwierdziły przydatność zastosowanej metody oznaczenia As, Cd, Co, Cr, Pb, Sb i Se aparatem ICP-MS.

Podziękowania

Pracę zrealizowano w ramach projektu badawczego Nr 2012/05/B/ST10/00524 finansowanego przez NCN.

Literatura

- [1] Zhai Y., Xiaoting L., Hongmei C., Bibo X., Lu Z., Caiting L., Guangming Z., Source identification and potential ecological risk assessment of heavy metals in $\text{PM}_{2.5}$ from Changsha, Science of the Total Environment 2014, 493, 109-115.
- [2] Valavanidis A., Fiotakis K., Vlachogianni T., Airborne particulate matter and human health: toxicological assessment and importance of size and composition of particles for oxidative damage and carcinogenic mechanisms, Journal of Environmental Science and Health 2008, 26, 4, 339-362.

- [3] Massey D.D., Kulshrestha A., Taneja A., Particulate matter concentrations and their related metal toxicity in rural residential environment of semi-arid region of India, *Atmospheric Environment* 2013, 67, 278-286.
- [4] Dos Santos M., Gómez D., Dawidowski L., Gautier E., Smichowski P., Determination of water-soluble and insoluble compounds in size classified airborne particulate matter, *Microchemical Journal* 2009, 91, 133-139.
- [5] Tessier A., Campbell P.G.C., Bisson M., Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals, *Analytical Chemistry* 1979, 51, 7, 844-851.
- [6] Espinosa A.J.F., Rodríguez M.T., de la Rosa F.J.B., Sánchez J.C.J., A chemical speciation of trace metals for fine urban particles, *Atmospheric Environment* 2002, 36, 773-780.
- [7] Manousakas M., Papaefthymiou H., Eleftheriadis K., Katsanou K., Determination of water-soluble and insoluble elements in PM_{2.5} by ICP-MS, *Science of the Total Environment* 2014, 493, 694-700.
- [8] IARC 2012. Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans: A Review of Human Carcinogens: Arsenic, Metals, Fibres, and Dusts 100C, 41-93.
- [9] IARC 2006. Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans: Metallic Cobalt Particles (With or Without Tungsten Carbide) 86, 119.
- [10] IARC 2006. Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans: Inorganic and Organic Lead Compounds 87, 529.
- [11] U.S. EPA, 1998, Study of hazardous air pollutant emissions from electric utility steam generating units-Final Report to Congress. EPA-453/R-98-004a (February 1998) (Utility Air Toxics Study) Exec. Summ. At ES-4.
- [12] Heal M.R., Hibbs L.R., Agius R.M., Beverland I.J., Total and water soluble trace metal content of urban background PM₁₀, PM_{2.5} and black smoke in Edinburgh, UK, *Atmospheric Environment* 2005, 39, 1417-30.
- [13] Koniecznyński J., Zajusz-Zubek E., Distribution of selected trace elements in dust containment and flue gas desulphurisation products from coal-fired power plants, *Archives of Environmental Protection* 2011, 37, 2, 3-14.
- [14] Zajusz-Zubek E., Koniecznyński J., Coal cleaning versus the reduction of mercury and other trace elements emissions from coal combustion processes, *Archives of Environmental Protection* 2014, 40, 1, 115-127.
- [15] Tolvanen M., Mass balance determination for trace elements at coal-, peat- and bark-fired power plants, Academic dissertation, Department of Physical Sciences Faculty of Science, University of Helsinki, Helsinki, Finland 2004.
- [16] Degórska A., Bartnicki J., Udział Polski w atmosferycznym transporcie zanieczyszczeń powietrza na obszarze Europy, Monografia, Instytut Ochrony Środowiska - Państwowy Instytut Badawczy, 2011.
- [17] Węgiel zabija. Analiza kosztów zdrowotnych emisji zanieczyszczeń z polskiego sektora energetycznego, GREENPEACE, czerwiec 2013 - raport http://greenpeace.pl/wegiel_zabija/raportGP_wegiel_zabija.pdf
- [18] Wang Y., Hopke P.K., Chalupa D.C., Utell, M.J., Effect of the shutdown of a coal-fired power plant on urban ultrafine particles and other pollutants, *Aerosol Science and Technology* 2011, 45, 1245-1249.
- [19] Triantafyllou A.G., Zoras S., Evagelopoulos V., Particulate matter over a seven year period in urban and rural areas within, proximal and far from mining and power station operations in Greece, *Environmental Monitoring and Assessment* 2006, 122, 41-60.
- [20] Manousakas M., Eleftheriadis K., Papaefthymiou H., Characterization of PM₁₀ sources and ambient air concentration levels at Megalopolis City (Southern Greece) located in the vicinity of lignite-fired plants, *Aerosol and Air Quality Research* 2013, 13, 804-817.

- [21] Sanchez-Rodas D., Sanchez de la Campa A., Oliveira V., de la Rosa J., Health implications of the distribution of arsenic species in airborne particulate matter, *Journal of Inorganic Biochemistry* 2012, 108, 112-114.
- [22] Schleicher N.J., Norra S., Chai F., Chen Y., Wang S., Cen K., Yu Y., Stüben D., Temporal variability of trace metal mobility of urban particulate matter from Beijing - A contribution to health impact assessments of aerosols, *Atmospheric Environment* 2011, 45, 7248-7265.
- [23] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 24 sierpnia 2012 r. w sprawie poziomów niektórych substancji w powietrzu DzU 2012, Nr 0, poz. 1031.
- [24] Strickland M.J., Darrow L.A., Klein, M., Flanders W.D., Sarnat J.A., Waller L.A., Sarnat S.E., Mulholland J.A., Tolbert P.E., Short-term associations between ambient air pollutants and pediatric asthma emergency department visits, *American Journal of Respiratory and Critical Care Medicine* 2010, 182, 3, 307-316.

Analysis of Trace Elements in the Mobile Form of Respirable Fraction PM_{2.5} Collected in the Surroundings of Power Plant

Research regarding environment and dust exposition conducted so far has been based on theoretical factors. These factors primarily concern the total content of heavy metals in suspended dust. However, there is a shortage of data on the specific chemical forms of trace elements. These forms condition the heavy metal threat on the environment and human health. Based on the results of chemical speciation, we can define the mobility of elements (including heavy metals) in the environment, that is, their bio-chemical activity during assimilation by organisms. The paper presents preliminary results of the occurrence of selected trace elements (As, Cd, Co, Cr, Pb, Sb and Se) that belong to the HAPs group (Hazardous Air Pollutants) in the PM_{2.5} water soluble form. The appropriate fraction of particulate matter was collected by Dekati PM₁₀ Impactor in the surroundings of a working power plant that is fired with hard coal. The speciation analysis of PM_{2.5} fraction was conducted using a modified Tessier scheme. This procedure employs the extraction of a water soluble fraction (Fraction 1). The concentrations of elements were determined using the ICP-MS technique. Measurements delivered data on the average concentration of respirable fraction PM_{2.5}, which equaled 22.93 µg/m³. While conducting the research in the surroundings of a working power plant, a relatively high ratio of PM_{2.5} to TSP (83%) and to PM₁₀ (88%) was found. Among the determined trace elements, the highest average total concentration in PM_{2.5} was found for Pb (82.17 ng/m³), while the lowest (less than 1 ng/m³) was found for Co. The highest average concentration in water soluble fraction F1 in PM_{2.5} was also found for Pb (12.97 ng/m³), while the lowest concentration (below 1 ng/m³) was found for Sb, Cd, Se and Co. The average concentrations of trace elements determined in the bioavailable fraction were found in a following order: Pb>Cr>As>Sb>Cd>Se>Co. This sequence is similar to the order received in the existing literature. In future, received data will assist in determining the forms of hazardous trace elements in total suspended particles (TSP), suspended dust (PM₁₀) and in respirable fraction (PM_{2.5}) in the surroundings of selected working power plants.

Keywords: speciation analysis, PM_{2.5}, heavy metals, power plant, air pollutants