

## **Analiza zanieczyszczeń związanych z opadem pyłów atmosferycznych na terenie Karkonoskiego Parku Narodowego (wstępne wyniki badań)**

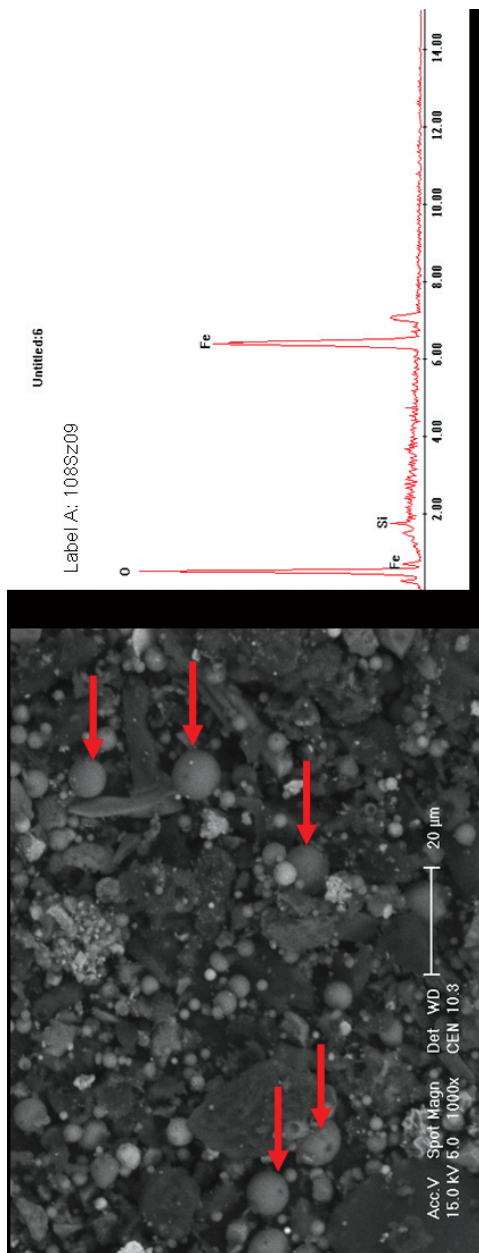
IWONA JELONEK

*Uniwersytet Śląski, Wydział Nauk o Ziemi  
Katedra Geochemii, Mineralogii i Petrografii  
41-200 Sosnowiec, ul. Będzińska 60  
e-mail: ijelonek@wnoz.us.edu.pl*

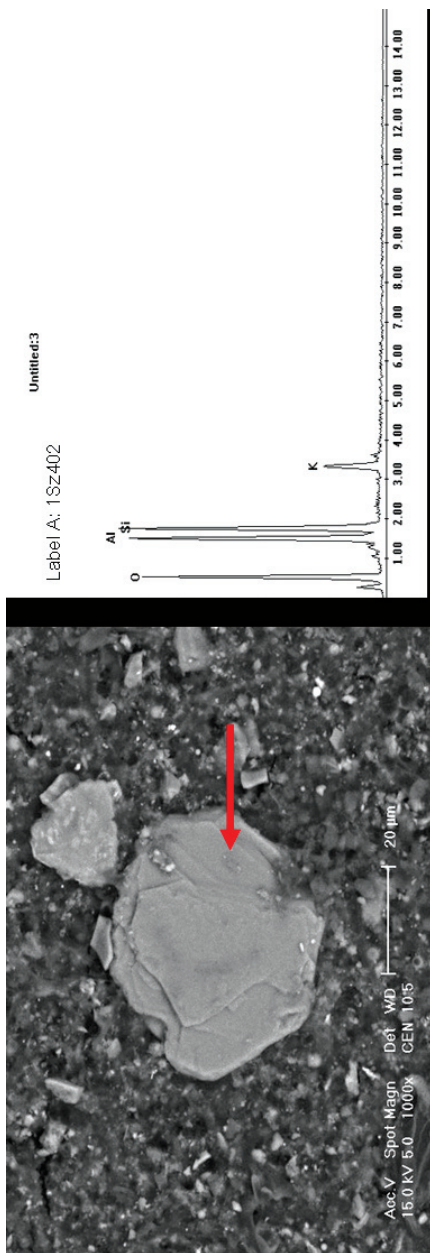
### **Wstęp**

W zależności od genezy wyróżnia się antropogeniczne i naturalne zanieczyszczenia atmosfery (Maneckci 1976, 1999, Klein 1993, Kucowski i in. 1993). Pierwsze związane są ze spalaniem paliw, rekreacją, turystyką oraz produkcją przemysłową (ryc. 1). Naturalne zanieczyszczenia atmosfery powstają wskutek wietrzenia skał (ryc. 2) i erozji gleb, wywiewania drobnych cząstek na obszarach pustynnych, pożarów obszarów zielonych, działalności wulkanicznej i dostawy pyłów kosmicznych.

Obszar Karkonoskiego Parku Narodowego i jego otuliny obciążony jest dużą emisją napływową związaną przede wszystkim z transportem zanieczyszczeń z dominującego w tym rejonie kierunku napływu mas powietrza, od dużych źródeł wysokiej emisji energetyki czeskiej, niemieckiej i polskiej, zlokalizowanych w sektorze kierunków od SW do NW. Największym stopniem skażenia charakteryzują się opady w szczytowej strefie Karkonoszy. Dotychczasowe badania wykazały, że stan chemizmu opadów kształtują zasadniczo związki siarki i azotu, powodujące ich dużą kwasowość, a ponadto metale ciężkie (Cu, Zn, Pb) oraz związki biogenne (fosfor i azot). Przytoczone powyżej badania składu chemicznego aerozoli skupiały się głównie na pomiarach zawartości kwaśnych anionów (np.  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{HNO}^-$ ), oraz zawartości kationów



Ryc. 1. Fotografia i widmo EDS tlenków żelaza w pyłe opadowym ze Szrenicy (15.I.2008 r., fot. I. Jelonek).  
Fig. 1. SEM image and EDS spectrum of iron oxides in deposited dust of Szrenica (15 January 2008, photo by I. Jelonek).



Ryc. 2. Fotografia i widmo EDS glinokrzemianu (muskowit) w pyłe opadowym z Kamiieńczyka (15.I.2008 r., fot. I. Jelonek).

Fig. 2. SEM image and EDS spectrum of aluminosilicate (mica) deposited dust of Kamiieńczyk (15 January 2008, photo by I. Jelonek).

metali ciężkich (np. Cu, Zn, Pb) w aerozolah; ich wysokie wartości mogą świadczyć o napływie zanieczyszczeń antropogenicznych. Przeprowadzone pomiary nie dostarczyły danych o tym, w jakich związkach chemicznych i fazach zawarte są te metale, co ma decydujący wpływ na szereg własności fizykochemicznych aerozoli takich m.in., jak reaktywność, rozpuszczalność czy własności optyczne. Reaktywność pozwala określić zdolności do przemiany i reakcji z gazami lub innymi aerozolami w atmosferze, a rozpuszczalność determinuje depozycję i migrację metali w środowisku.

Epidemiologiczne obserwacje wykonane w centrach uprzemysłowionych miast systematycznie wykazują, że wzrost zapylenia, głównie wskutek procesów spalania paliw, wpływa istotnie na pogorszenie stanu zdrowia ludzi (Docekery, Pope 1994, Pope i in. 1995, Osunsanya i in. 2000). Dokładny mechanizm oddziaływania cząstek zanieczyszczeń nie jest dotychczas w pełni poznany, natomiast ewidentne jest, że substancje o bardziej rozwiniętej powierzchni, zbudowane z mniejszych cząstek, silniej oddziałują na organizmy ludzi (Wichmann i in. 2000) i zwierząt (Obserdorster 1996, Li i in. 1999, MacNee, Donaldson 2000).

Obecnie podjęte badania miały na celu określenie składu fazowego pyłów atmosferycznych (opadających i zawieszonych), substancji amorficznych nieorganicznych oraz organicznych wzdłuż tras narciarskich zlokalizowanych na obszarze Karkonoskiego Parku Narodowego w obrębie Szrenicy i otuliny KPN. Skład fazowy, morfologia i rozmiary poszczególnych pojedynczych cząstek pyłów pozwalają na poznanie ich własności fizykochemicznych oraz dostarczają informacji o źródłach pochodzenia badanych cząstek. Wykonane analizy materiału pobranego w różnych porach roku umożliwiają określenie zmian sezonowych (w zależności od natężenia eksploatacji tras zjazdowych) w ilości i składzie zanieczyszczeń w pyłach atmosferycznych i pokrywie śnieżnej na Szrenicy oraz otuliny KPN.

### **Obszar oraz metody badań**

Monitorowanie opadu pyłów atmosferycznych odbywało się w czterech punktach od października 2006 roku do marca 2008 roku (ryc. 3). Pierwszy punkt pomiarowy został wyznaczony



Ryc. 3. Lokalizacja miejsc pobrania prób na terenie KPN (wg Mapa Turystyczna 2004, z modyfikacjami I. Jelonek).

Fig. 3. Localization of sampling sites in the area of the Karkonosze National Park (according to Mapa Turystyczna 2004, slightly modified by I. Jelonek)

ny w centrum miasta Szklarska Poręba, przy ul. Okrzei 28 (ok. 700 m n.p.m.). Drugi punkt w pobliżu Wodospadu Kamieńczyk (850 m n.p.m.), kolejny, trzeci wyznaczony punkt pomiarowy to Stacja pośrednia wyciągu na Szrenicę (930 m n.p.m.), zaś czwarty punkt pomiarowy to miejsce wyznaczone na Szrenicy w okolicy Szrenickiej Skały (1310 m n.p.m.).

Próbki opadowych pyłów atmosferycznych były zbierane w cyklach miesięcznych do szklanych kolektorów o pojemności

1000 cm<sup>3</sup> umieszczonych na wysokości 2–2,5 m nad powierzchnią ziemi, zgodnie z obowiązującymi normami PZH (Just 1969).

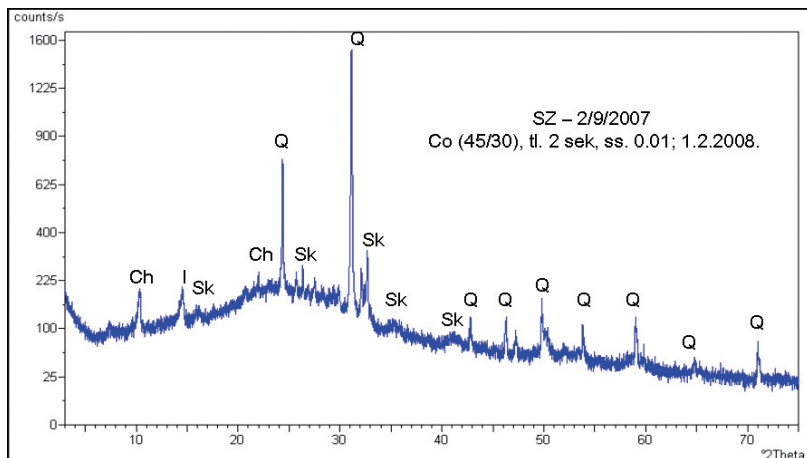
Zastosowano następujące metody badań:

1. Skład fazowy cząstek pyłu określono głównie przy użyciu mikroskopu elektronowego.
2. Identyfikację faz mineralnych uzupełniono za pomocą rentgenowskiego dyfraktometru proszkowego (XRD).

## Wyniki badań

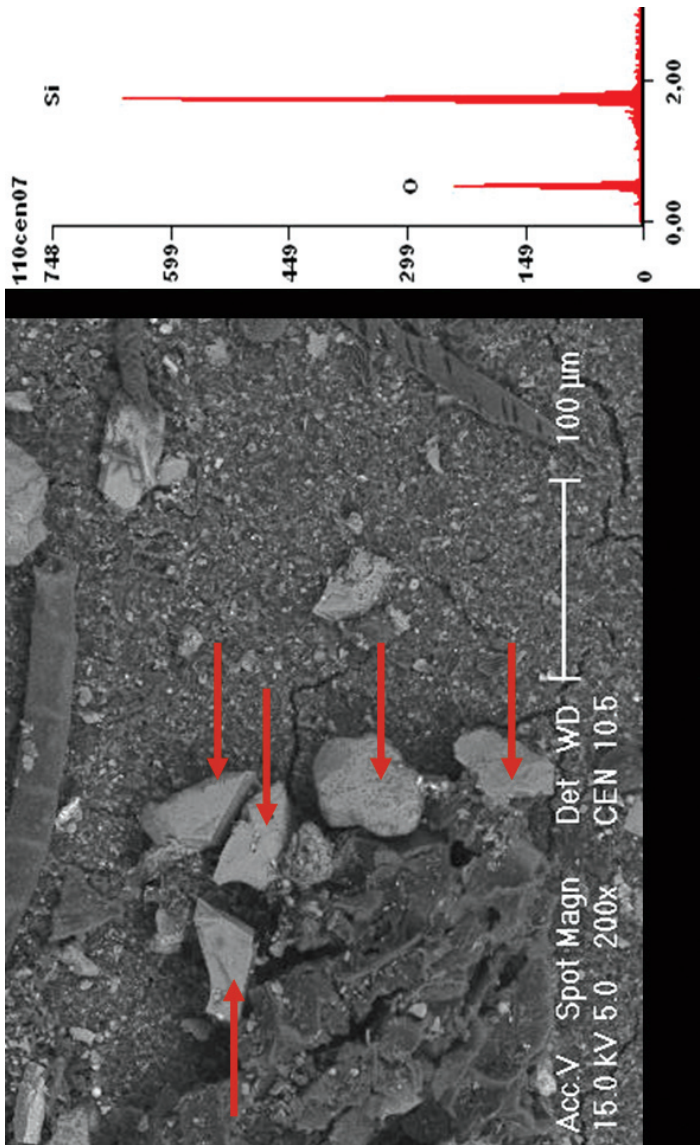
W wyniku przeprowadzonych badań został zidentyfikowany skład mineralny pyłów atmosferycznych. Wyróżniono składniki główne, których w pyłach jest najwięcej (od kilkunastu do kilkudziesięciu procent objętościowych), oraz akcesoryczne (nie przekraczające kilku procent objętościowych). Analiza dyfrakcji rentgenowskiej posłużyła do oszacowania procentowej zawartości poszczególnych składników w pyłach atmosferycznych.

Obserwacje wykonane za pomocą skaningowej mikroskopii elektronowej oraz dyfrakcji rentgenowskiej wykazały, że do głównych składników opadowych pyłów atmosferycznych należy zaliczyć różne formy krzemionki (ryc. 4). Występuje ona we



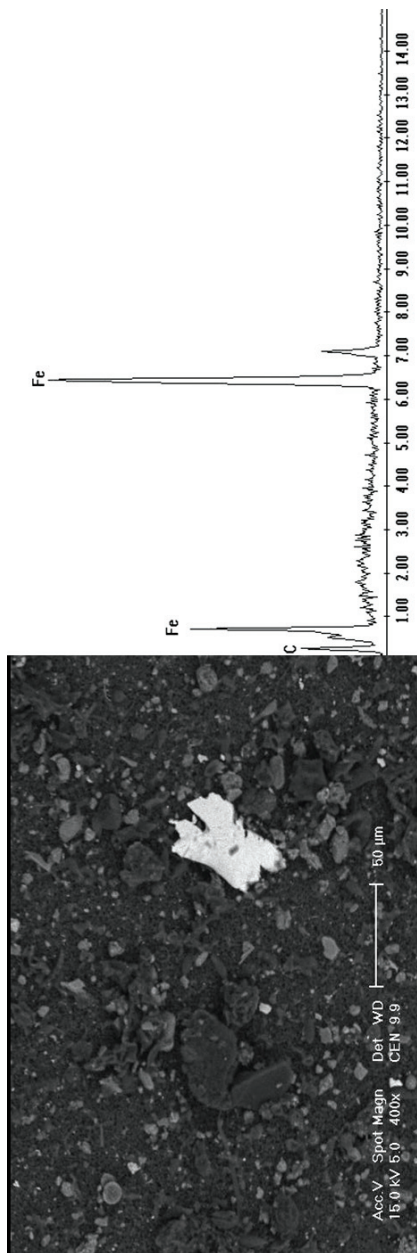
Ryc. 4. Przykładowy dyfraktogram rentgenowski pyłów opadowych ze Szrenicy; Q – kwarc, Sk – skalenie, Ch – chloryt (15.IX 2007 r., fot. I. Jelonek).

Fig. 4. X-ray diffraction pattern of deposited dust of Szrenica; Q – quartz, Sk – feldspars, Ch – chlorite (15 September 2007, photo by I. Jelonek).



Ryc. 5. Fotografia i widmo EDS kwarcu w pyłe opadowym ze Szrenicy (15.IX 2007 r., fot. I. Jelonek).

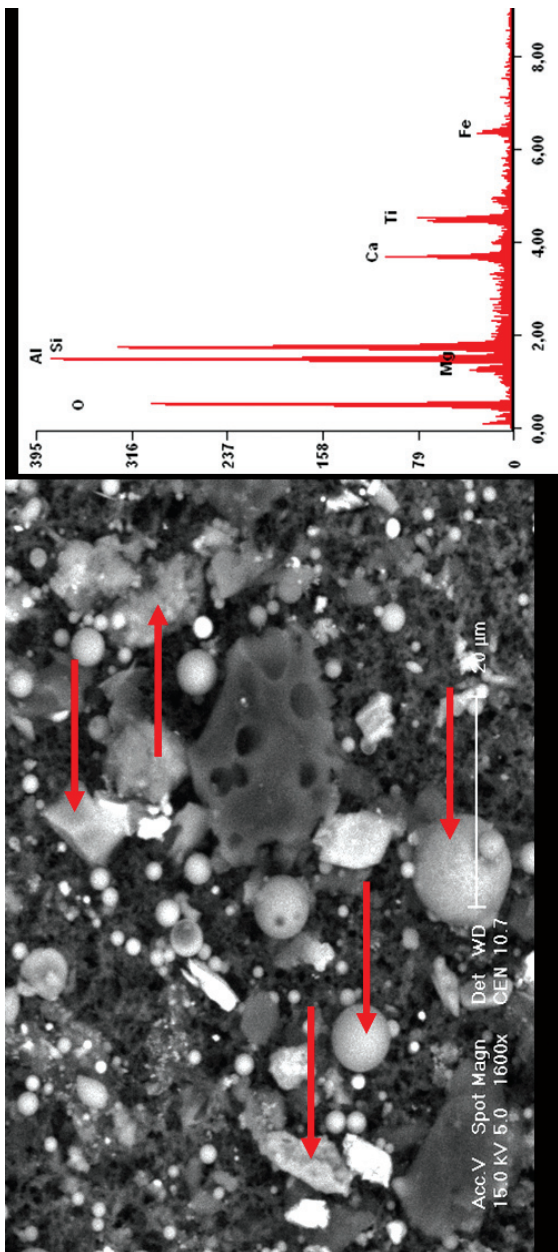
Fig. 5. SEM image and EDS spectrum of quartz in deposited dust of Szrenica (15 September 2007, photo by I. Jelonek).



Ryc. 6. Fotografia i widmo EDS żelaza w pyłe opadłym ze Szrenicy (15.XII 2007 r., fot. I. Jelonek).

Fig. 6. SEM image and EDS spectrum of iron in deposited dust of Szrenica (15 December 2007, photo by I. Jelonek).





Ryc. 7. Fotografia i widmo EDS szkliva glinokrzemianowego w pyłe opadowym ze Szrenicy (15.XII 2007 r., fot. I. Jelonek).

Fig. 7. SEM image and EDS spectrum of aluminosilicate glazes in deposited dust of Szrenica (15 December 2007, photo by I. Jelonek).

wszystkich punktach pomiarowych. Ziarna krzemionki są najczęściej ostrokrawędziste (ryc. 5). Następnym powszechnie występującym składnikiem jest żelazo (ryc. 6) oraz jego tlenki (ryc. 1). Kształt cząstek żelaza jest ostrokrawędzisty lub kulisty. W badanych próbkach zaobserwowano również licznie występującą fazę glinokrzemianową zawierającą do kilku procent wagowych potasu, żelaza, wapnia, magnezu i sodu, rzadziej tytanu, miedzi, cynku oraz baru.

Bardzo licznie występują kuliste formy szkliwa z różną zawartością kationów Mg, Ca, Fe, Ti, Zn, Cr, Mn, którego pochodzenie związane jest ze spalaniem paliw kopalnych (ryc. 7).

Wśród składników pobocznych wyróżniono: siarczki (żelaza, ołowiu, cynku), skalenie, łyszczyki oraz fosforany ziem rzadkich (w tym ksenotym i monacyt).

Zaobserwowano również obecność materii organicznej, która zbudowana jest niemal w 100% z pierwiastka węgla pochodzącego ze spalania paliw kopalnych (Jelonek, Fabiańska 2007).

## **Podsumowanie**

Na podstawie przeprowadzonych obserwacji stwierdzono znaczne różnice składu mineralnego pyłów atmosferycznych zależne od pory roku. W sezonie letnim dominującymi składnikami w badanych próbkach są kwarc, skalenie, amfibole, łyszczyki, ksenotym, monacyt. Składniki te są najprawdopodobniej pochodzenia naturalnego, co można powiązać z własnościami litologicznymi obszaru, na którym umieszczono kolektory. Jeśli chodzi o sezon zimowy, oprócz kwarcu dominują składniki o charakterze antropogenicznym, takie jak: metaliczne żelazo, amorficzne glinokrzemiany, sadza, koksiki. Podwyższona koncentracja tlenków żelaza oraz nie do końca spalona materia organiczna pochodzą prawdopodobnie z niskotemperaturowego spalania paliw kopalnych.

Powyższe badania są obecnie kontynuowane między innymi pod kątem dyfrakcji rentgenowskiej (XRD), analizy metodą chromatografii jonowej stężenia anionów i kationów w laboratorium chemicznym na Wydziale Nauk o Ziemi w Uniwersytecie Śląskim.

W następnej kolejności planuje się kontynuowanie badań pyłów atmosferycznych w sezonie lato/zima 2008 r. Idzie za

tym możliwość porównania i zestawienia wyników badań z rokiem 2006 (lato/zima), który z uwagi na nie rozpoczęty sezon narciarski, wynikający z deficytu pokrywy śnieżnej na trasach narciarskich, będzie bardzo dobrym punktem odniesienia do roku 2007 oraz do nadchodzącego sezonu zimowego 2008.

Długofalowe badania pozwolą ponadto określić najwyższe zanieczyszczenia w skali roku ze wskazaniem na miesiące, w których te czynniki osiągają maksymalne wartości. Uzyskanie takich informacji warunkuje rozwiązanie zarówno problemu ograniczenia emisji zanieczyszczeń, jak i ich ewentualnego usuwania. Z tego względu poznanie zależności pomiędzy warunkami powstawania zagrożenia a ich wpływem na ekosystem, może mieć duże znaczenie praktyczne dla terenów objętych szczególną ochroną oraz dla ewentualnych inwestorów.

**Podziękowania:** pragnę podziękować Dyrekcji Karkonoskiego Parku Narodowego, którą reprezentuje Pan dr inż. Andrzej Raj, a szczególnie Panu mgr. Arturowi Pałuckiemu za zaangażowanie, współpracę oraz niezmierną życzliwość, z jaką spotykam się podczas moich działań związanych z przedstawionymi badaniami.

## SUMMARY

### **Jelonek I. Preliminary research of examination of atmospheric dust in the Karkonosze National Park.**

Chrońmy Przyrodę Ojczystą (64), 5: 103–115, 2008.

Studies conducted to date were primarily focused on chemical research (acid anion and heavy metal cation content), examining the physical properties (optics and radiation) of the suspended aerosol particles, analysing pollution transportation routes, and the influence of acid rain on the Karkonosze National Park ecosystem. However, no research was done in order to determine the chemical compounds or phases containing ions whose concentration is analysed. Identifying the phases present in the dust will enable the researchers to determine the values of such physical properties as reactivity (ability to transform and react with gases or other aerosols in the atmosphere), and solubility, which concentrates the deposition and migration of

metals in the environment. Moreover, it will help specify the chemical composition of the organic matter extracts from the snow mantle, by means of gas chromatography combined with mass spectrometry (GC-MS) (Jelonek, Fabiańska 2007). The scientific studies are accompanied by quantitative and qualitative monitoring. Such action, along with an ongoing result analysis, will allow for direct reaction to environmental threat, as well as appropriate planning and implementation of long-term reconstruction programmes for protected ecosystems, in the sense of restoring their original functions, and counteracting changes harmful to the environment.

## **PIŚMIENNICTWO**

- Docekery D.W., Pope C. 1994. Acute Respiratory Effects of Particulate Air Pollution. *Ann. Rev. of Pub. Health*, 15: 107–132.
- Li X.Y., Brown D., Smity S., MacNee W., Donaldson K. 1999. Short-term Inflammatory Response Following Intratracheal Instillation of Fine and Ultrafine Carbon Black In Rats., *Inhal. Tox.* 11: 709–731.
- Jelonek I., Fabiańska M. 2007. GC-MS in characterisation of organic pollution in atmospheric precipitation (the Szrenica range, Poland). XXXI Sympozjum Chromatograficzne na temat: „Chromatograficzne metody badań związków organicznych”, organizowane przez Polską Akademię Nauki oraz Uniwersytet Śląski, 4–6.06.2007r., Szczyrk, Polska.
- Just J. 1969. Metody sanitarnego badania powietrza atmosferycznego, *Biuletyn Służby Sanitarno-Epidemiologicznej Województwa Katowickiego* 1 (54): 1–54.
- Klein C. 1993. Minerals, and Dust World (Health Effects of Mineral Dusts, chapter 2), Mineralogical Society of America. *Reviews in Mineralogy*, Vol. 28: 7–59.
- Kucowski J., Laudyn D., Przekwas M. 1993. Energetyka a ochrona środowiska. WNT, Warszawa.
- MacNee W., Donaldson K. 2000. Exacerbations of COPD Environmental Mechanisms. *Chest* 117: 309S–397S.
- Maneck A. 1976. Aeromineralogy – mineralogy of atmospheric dusts. *Mineralogia Polonica* 7, 2: 91–97.

- Manecki A. 1999. Aeromineralogia – mineralogia pyłów atmosferycznych (klasyfikacja, metody analityczne, zastosowanie). PTM – Prace Spec. 15, Kraków: 89–94.
- Mapa Turystyczna 2004. Karkonoski Park Narodowy skala 1:35 000. Opracowanie PLAN<sup>®</sup>, ISBN 83-88049-74-7.
- Obserdorster G. 1996. Significance of Particle Parameters in the Evaluation of Exposure- Dose-Response Relationships of Inhaled Particles. *Inhal. Toxicol.* 8: 73–89.
- Osunsanya T., Prescott G., Seaton A. 2000. Acute Respiratory Effect of Particles: Mass or Numer? *Occup. Environ. Med.* 58: 154–159.
- Pope C.A., Thun M.J., Namboodiri M.M., Dockery D.W., Evans J.S., Speizer F.E., Heath C.W. 1995. Particulate Air Pollution as a Predictor of Mortality in a Prospective Study in US Adults. *AM. J. Respir. Crit. Care Med.* 151: 669–674.
- Wichmann H.-E., Spix C., Tuch T., Wölke G., Peters A., Heinrich J., Kreyling W.G., Heyder J. 2000. Daily Mortality and Fine and Ultrafine Particles in Erfurt, Germany. Part I, Role of Particle Number and Particle Mass, Health Effects Institute, Report 98, Cambridge, MA.