



POLITECHNIKA GDAŃSKA
WYDZIAŁ CHEMICZNY

KATEDRA CHEMII ANALITYCZNEJ

mgr inż. Kamila Klimaszewska

**Osady atmosferyczne
jako wskaźnik oceny stopnia zanieczyszczenia powietrza atmosferycznego**

PRACA DOKTORSKA

*Promotor pracy:
prof. dr hab. inż. Jacek Namieśnik*

GDAŃSK 2007

Składam serdeczne podziękowania

Panu prof. dr hab. inż. JACKOWI NAMIEŚNIKOWI
za nieocenione rady, wyrozumiałość, zaufanie i poczucie humoru

Pani dr inż. ŻANECIE POLKOWSKIEJ
za życzliwość, troskliwą opiekę, poświęcony czas przy wykonywaniu badań i redagowaniu pracy

Pragnę podziękować

Panom dr MARKOWI BŁASIOWI i dr MIECZYŚLAWOWI SOBIKOWI
z Zakładu Meteorologii i Klimatologii Uniwersytetu Wrocławskiego,
którzy przybliżyli mi zagadnienia z zakresu meteorologii i klimatologii

Panu prof. COSTELOWI SÂRBU
z Katedry Chemii Analitycznej Wydziału Chemii i Inżynierii Chemicznej Uniwersytetu Babeş-Bolyai w Cluj-Napoca w Rumunii za pomoc w zgłębianiu wiedzy z chemometrii

Dziękuję również za owocną współpracę:

Pani dr hab. inż. BARBARZE WALNEJ
ze Stacji Ekologicznej Jezioro Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu,
Panu dr inż. PIOTROWI KONIECZCE i pani dr inż. BOŻENIE ZABIEGALE
z Katedry Chemii Analitycznej Wydziału Chemicznego Politechniki Gdańskiej,
Panu dr inż. STANISŁAWOWI MAŁKOWI
z Wydziału Leśnego Akademii Rolniczej w Krakowie,
Panu mgr KAMIŁOWI NOWIŃSKIEMU
z Wydziału Biologii, Geografii i Oceanologii Uniwersytetu Gdańskiego
Pan mgr DARIUSZOWI LECHOWI i dr PIOTROWI PASŁAWSKIEMU
z Centralnego Laboratorium Geologicznego Państwowego Instytutu Geologicznego w Warszawie

Dziękuję także

PRACOWNIKOM I DOKTORANTOM
Katedry Chemii Analitycznej za stworzenie przyjaznej i niezapomnianej atmosfery pracy

DYPLOMANTOM
mgr inż. LIDII GNIOTA, mgr inż. AGNIESZCIE GRABIŃSKIEJ,
mgr inż. ANNIE ŁOPUSIEWICZ, mgr inż. MAŁGORZACIE PILARCZYK,
mgr inż. MAGDALENIE PUZIO, mgr inż. BARBARZE TYSIĄK,
mgr inż. SYLWII WIŚNIEWSKIEJ, mgr inż. PIOTROWI WOŁOSZYKOWI
za pomoc przy pobieraniu próbek

Podziękowania kieruję także do

MINISTERSTWA NAUKI I SZKOLNICTWA WYŻSZEGO
za przyznanie środków finansowych na wykonanie części badań

Szczególnie dziękuję

RODZICOM i MOJEMU MĘŻOWI
za cierpliwość, wsparcie duchowe i wiarę we mnie

SPIS TREŚCI

SPIS SKRÓTÓW I AKRONIMÓW -----	3
WSTĘP -----	6
I. CZĘŚĆ TEORETYCZNA -----	8
1. MECHANIZMY USUWANIA ZANIECZYSZCZEŃ Z ATMOSFERY -----	10
1.1. TRANSPORT MAS POWIETRZA I DYFUZJA TURBULENCYJNA -----	10
1.2. PROCESY FIZYKOCHEMICZNE ZACHODZĄCE W ATMOSFERZE -----	11
1.3. DEPOZYCJA SUCHA -----	14
1.4. DEPOZYCJA MOKRA -----	15
1.5. DEPOZYCJA MGIELNA -----	17
2. KLASYFIKACJA HYDROMETEORÓW, WARUNKI POWSTAWANIA I MORFOLOGIA OSADÓW ATMOSFERYCZNYCH -----	18
2.1. ROSA -----	19
2.2. SZRON -----	21
2.3. SADŹ -----	22
2.4. OSAD CIEKŁY -----	23
3. ZNACZENIE OSADÓW ATMOSFERYCZNYCH I DEPOZYCJI MGIELNEJ DLA EKOSYSTEMÓW -----	23
4. PROBLEMY ANALITYKI PRÓBEK OSADÓW ATMOSFERYCZNYCH -----	25
4.1. POBIERANIE PRÓBEK OSADÓW ATMOSFERYCZNYCH I DEPOZYCJI MGIELNEJ -----	27
5. DANE LITERATUROWE NA TEMAT SKŁADU CHEMICZNEGO PRÓBEK OSADÓW ATMOSFERYCZNYCH I DEPOZYCJI MGIELNEJ -----	33
II. CEL PRACY -----	38
III. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA -----	41
1. ODCZYNNIKI, WZORCE, MATERIAŁY ODNIESIENIA I APARATURA POMIAROWA -----	41
2. METODYKI OZNACZANIA WYBRANYCH SKŁADNIKÓW W ZEBRANYCH PRÓBKACH OSADÓW ATMOSFERYCZNYCH -----	43
2.1. TECHNIKI ZBIERANIA PRÓBEK OSADÓW I OPADÓW ATMOSFERYCZNYCH -----	44
2.2. TECHNIKI OZNACZANIA POSZCZEGÓLNYCH ANALITÓW ORAZ PARAMETRÓW FIZYKOCHEMICZNYCH W ZEBRANYCH PRÓBKACH OSADÓW I OPADÓW ATMOSFERYCZNYCH -----	51
2.3. WALIDACJA PROCEDURY OZNACZANIA ANIONÓW I KATIONÓW Z WYKORZYSTANIEM TECHNIKI CHROMATOGRAFII JONOWEJ -----	52
2.4. PORÓWNANIE TECHNIK SŁUŻĄCYCH DO OZNACZANIA ZAWARTOŚCI OKREŚLONYCH ANALITÓW W PRÓBKACH OSADÓW ATMOSFERYCZNYCH -----	54

3. WYNIKI I ICH OMÓWIENIE -----	61
3.1. CHEMIZM RÓŻNYCH FORM OSADÓW ATMOSFERYCZNYCH -----	61
3.1.1. SKŁAD CHEMICZNY ZEBRANYCH PRÓBEK ROSY -----	62
3.1.2. SKŁAD CHEMICZNY ZEBRANYCH PRÓBEK SZRONU -----	77
3.1.3. SKŁAD CHEMICZNY ZEBRANYCH PRÓBEK SADZI -----	87
3.1.4. SKŁAD CHEMICZNY ZEBRANYCH PRÓBEK OSADU CIEKŁEGO -----	96
3.1.5. PORÓWNANIE SKŁADU CHEMICZNEGO RÓŻNYCH FORM DEPOZYCJI MOKREJ --	104
3.2. WPLYW WARUNKÓW METEOROLOGICZNYCH NA CHEMIZM RÓŻNYCH FORM OSADÓW ATMOSFERYCZNYCH -----	116
3.2.1. WPLYW WARUNKÓW METEOROLOGICZNYCH NA CHEMIZM PRÓBEK ROSY -----	118
3.2.2. WPLYW WARUNKÓW METEOROLOGICZNYCH NA CHEMIZM PRÓBEK SZRONU -	127
3.2.3. WPLYW WARUNKÓW METEOROLOGICZNYCH NA CHEMIZM PRÓBEK OSADU CIEKŁEGO -----	131
3.2.4. PORÓWNANIE SKŁADU CHEMICZNEGO RÓŻNYCH FORM OSADÓW ATMOSFERYCZNYCH W ZALEŻNOŚCI OD PANUJĄCYCH WARUNKÓW METEOROLOGICZNYCH -----	133
3.3. WYKORZYSTANIE CHEMOMETRII NA ETAPIE OPRACOWANIA WIELOPARAMETROWYCH ZBIORÓW DANYCH POMIAROWYCH UZYSKANYCH W TRAKCIE BADAŃ ANALITYCZNYCH PRÓBEK OSADÓW ATMOSFERYCZNYCH -----	134
3.3.1. ZASTOSOWANIE ANALIZY DYSKRYMINACYJNEJ DO KLASYFIKACJI ZEBRANYCH PRÓBEK ROSY -----	136
3.3.2. WYKORZYSTANIE ALGORYTMÓW FPCA-1 I FPCA-O I KLASYCZNEJ TECHNIKI PCA NA ETAPIE OCENY ZBIORÓW DANYCH POMIAROWYCH UZYSKANYCH W TRAKCIE ANALIZY ZEBRANYCH PRÓBEK SADZI -----	139
4. WNIOSKI I PODSUMOWANIE -----	142
IV. STRESZCZENIE W JĘZYKU POLSKIM -----	145
V. STRESZCZENIE W JĘZYKU ANGIELSKIM -----	147
VI. DOROBEK NAUKOWY -----	149
VII. LITERATURA -----	156

SPIS SKRÓTÓW I AKRONIMÓW

Skrót /akronim	Termin angielski	Termin polski
1	2	3
	<i>below-cloud scavenging</i>	wymywanie podchmurowe
	<i>Caltech Rotating Arm Collector</i>	nazwa handlowa próbnika
	<i>cross contamination</i>	zanieczyszczenia krzyżowe
	<i>cutoff</i>	średnica odcięcia
	<i>dry deposition</i>	sucha depozycja
	<i>High-Volume Fog Sampler</i>	nazwa handlowa próbnika
	<i>in-cloud scavenging, rain-out scavenging</i>	absorpcja gazów oraz dyfuzyjne i inercyjne zderzenie aerozoli z cząstkami hydrometeorów
	<i>Rotating Screen Sampler</i>	nazwa handlowa próbnika
	<i>seeder - feeder effect</i>	efekt chmura „siewca” - chmura „żywiciel”
	<i>String Screen Sampler</i>	nazwa handlowa próbnika
	<i>wall memory effect</i>	efekt pamięci ścianki
	<i>wash - out</i>	wymywanie podchmurowe
	<i>wet deposition</i>	mokra depozycja
A		antycyklonalna cyrkulacja atmosferyczna
AA		antycyklonalna centralna cyrkulacja atmosferyczna
AAS	<i>Atomic Absorption Spectrometry</i>	spektrometria absorpcji atomowej
AMC/WPI	<i>Appalachian Mountain Club/Worcester Polytechnic Institute</i>	nazwa handlowa próbnika
AP *		antycyklonalna przejściowa cyrkulacja atmosferyczna
AP *		potencjał kwasowości
ASRC	<i>Atmospheric Science Research Center</i>	nazwa handlowa próbnika
AV	<i>Aerovironment Rotating Rod Collector</i>	nazwa handlowa próbnika
C		cyklonalna cyrkulacja atmosferyczna
CA	<i>Cluster Analysis</i>	analiza skupień
C_{aniony}		stężenie anionów
CASCC	<i>Caltech Active Strand Cloud Water Collector</i>	nazwa handlowa próbnika
CC		cyklonalna centralna cyrkulacja atmosferyczna
CHRCC	<i>Caltech Heated Rod Cloudwater Collector</i>	nazwa handlowa próbnika
C_{kationy}		stężenie kationów
CP		cyklonalna przejściowa cyrkulacja atmosferyczna
CPM	<i>cloth plate method</i>	metoda płyty z tkaniną
CRAC	<i>Caltech Rotating Arm Collector</i>	nazwa handlowa próbnika
CSU	<i>5-Stage Collector</i>	nazwa handlowa próbnika
CV	<i>coefficient of variation</i>	współczynnik zmienności
CWP	<i>Active Cloud Water Collector</i>	nazwa handlowa próbnika
d		średnica
D		całkowita zawartość zanieczyszczeń
DA	<i>Discriminant Analysis</i>	analiza funkcji dyskryminacyjnej
DNPH	<i>2,4-dinitrophenylhydrazine</i>	2,4-dinitrofenylohydrazyna
DOC	<i>Dissolved Organic Carbon</i>	rozpuszczony węgiel organiczny
E		wschodni kierunek cyrkulacji
ENE		wschodnio-północno-wschodni kierunek cyrkulacji
ESE		wschodnio-południowo-wschodni kierunek cyrkulacji
f		częstość występowania danego składnika w próbce
f		stopień swobody
FA	<i>Factor Analysis</i>	analiza czynnikowa
FAAS	<i>Flame Atomic Absorption Spectrometry</i>	plamieniowa spektrometria absorpcji atomowej
FAES	<i>Flame Atomic Emission Spectrometry</i>	plamieniowa spektrometria emisji atomowej
FPCA-1	<i>Fuzzy First Principal Component Analysis</i>	analiza głównych składowych z rozmytą pierwszą składową
FPCA-o	<i>Orthogonal Fuzzy Principal Component Analysis</i>	ortogonalna rozmyta analiza głównych składowych

SPIS SKRÓTÓW I AKRONIMÓW

1	2	3
GC-MS	<i>Gas Chromatography With Mass Spectrometry</i>	chromatografia gazowa w połączeniu ze spektrometrią mas
GC-NPD	<i>Gas Chromatography With Nitrogen/Phosphorus Detector</i>	chromatografia gazowa w połączeniu z detektorem azotowo-fosforowym
HPLC	<i>High Performance Liquid Chromatography</i>	wysokosprawna chromatografia cieczowa
HPLC-UV	<i>High Performance Liquid Chromatography With UV Detector</i>	wysokosprawna chromatografia cieczowa z detektorem UV
h ν		kwant promieniowania o częstotliwości ν
HVFS	<i>High-Volume Fog Sampler</i>	nazwa handlowa próbnika
IC	<i>Ion Chromatography</i>	chromatografia jonowa
ICP-AES	<i>Induced Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry</i>	spektrometria emisji atomowej ze wzbudzeniem w indukowanej plazmie
ICP-ES	<i>Induced Coupled Plasma Emission Spectrometry</i>	spektrometria emisyjna ze wzbudzeniem w indukowanej plazmie
ITP	<i>Isotachopheresis</i>	izotachoforeza
LOD	<i>limit of detection</i>	granica wykrywalności, $LOD = (3,3 \cdot b) / s$, gdzie b - współczynnik kierunkowy krzywej kalibracyjnej, s - odchylenie standardowe wyrazu wolnego uzyskanej krzywej kalibracyjnej
LOQ	<i>limit of quantification</i>	granica oznaczalności, $LOQ = 3 \cdot LOD$
loss Mg ²⁺		ubytek stężenia jonów magnezu
LWC	<i>Liquid Water Content</i>	wodność chmury, mgły
N *		ilość próbek
N *		północny kierunek cyrkulacji
NE		północno-wschodni kierunek cyrkulacji
NNE		północno-północno-wschodni kierunek cyrkulacji
nss SO ₄ ²⁻		stężenie jonów siarczanowych nie pochodzących z wody morskiej
NNW		północno-północno-zachodni kierunek cyrkulacji
NP		potencjał neutralizacji (<i>obojętności</i>)
nss Ca ²⁺		stężenie jonów wapniowych nie pochodzących z wody morskiej
n.o.		nie oznaczano
nw		nie wykryto (<i>poniżej granicy oznaczalności stosowanej procedury analitycznej</i>)
NW		kierunek cyrkulacji północno-zachodni
max		wartość maksymalna
min		wartość minimalna
P		poziom ufności
PA *		arktyczna masa powietrzna
PA *		przejściowa antycyklonalna cyrkulacja atmosferyczna
pAi		hipotetyczne pH wody opadu atmosferycznego
PAs		arktyczna przetransformowana masa powietrzna
PAN		Państwowa Akademia Nauk
PC		przejściowa cyklonalna cyrkulacja atmosferyczna
PCA	<i>Principal Component Analysis</i>	analiza głównych składowych
PDI		procentowa różnica bilansu jonowego
PP		przejściowa pośrednia cyrkulacja atmosferyczna
PPk		polarno-kontynentalna masa powietrzna
PPmm		polarno-morska świeża masa powietrzna
PPms		polarno-morska przetransformowana masa powietrzna
PTFE		politetrafluoroetylen
PZk		zwrotnikowo-kontynentalna masa powietrzna
PZM		zwrotnikowo-morska masa powietrzna
R		alkil
R'		rodnik alkilowy

SPIS SKRÓTÓW I AKRONIMÓW

1	2	3
RO [•]		rodnik alkoksylowy
RO ₂ [•]		rodnik peroxyalkilowy
RSS	<i>Rotating Screen Sampler</i>	nazwa handlowa próbnika
S		południowy kierunek cyrkulacji
SE		południowo-wschodni kierunek cyrkulacji
SSE		południowo-południowo-wschodni kierunek cyrkulacji
SSS	<i>String Screen Sampler</i>	nazwa handlowa próbnika
SSW		południowo-południowo-zachodni kierunek cyrkulacji
SW		południowo-zachodni kierunek cyrkulacji
średnia		wartość średnia
T		przejściowa cyrkulacja atmosferyczna
TC	<i>Total Carbon</i>	węgiel całkowity
TFI	<i>Two-Stage Fog Impactor</i>	nazwa handlowa próbnika
TIC *	<i>Total Inorganic Carbon</i>	całkowity węgiel nieorganiczny
TIC *		całkowita zawartość głównych jonów nieorganicznych
TOC	<i>Total Organic Carbon</i>	całkowity węgiel organiczny
VOC	<i>Volatile organic compounds</i>	lotne związki organiczne
W		zachodni kierunek cyrkulacji
WNW		zachodnio-północno-zachodni kierunek cyrkulacji
WPN		Wielkopolski Park Narodowy
WSW		zachodnio-południowo-zachodni kierunek cyrkulacji
λ		lambda Wilksa
λ*		cząstkowa lambda Wilksa

* dla odróżnienia akronimy pisane są z wykorzystaniem różnej czcionki

WSTĘP

Atmosfera stanowi główną drogę rozprzestrzeniania i transportu zanieczyszczeń w postaci gazów, pyłów i aerozoli między poszczególnymi elementami środowiska. Zanieczyszczenia obecne w atmosferze mogą być deponowane zarówno w pobliżu źródła emisji, bądź transportowane poprzez cyrkulację mas powietrza na odległość rzędu dziesiątek, setek czy nawet tysięcy kilometrów, stając się poważnym problemem zarówno na obszarach zurbanizowanych jak i na terenach, na których nie występują przejawy antropopresji.

Zanieczyszczenia emitowane do atmosfery zarówno ze źródeł biogenicznych jak i antropogenicznych, ulegają w niej zjawiskom i przemianom fizycznym, chemicznym (*konwekcja, dyfuzja, reakcje chemiczne i fotochemiczne*) i powracają na powierzchnię ziemi w wyniku procesów:

- wymywania substancji z atmosfery wraz z osadami i opadami atmosferycznymi (*depozycja mokra*);
- depozycji suchej zarówno cząstek stałych jak i składników gazowych.

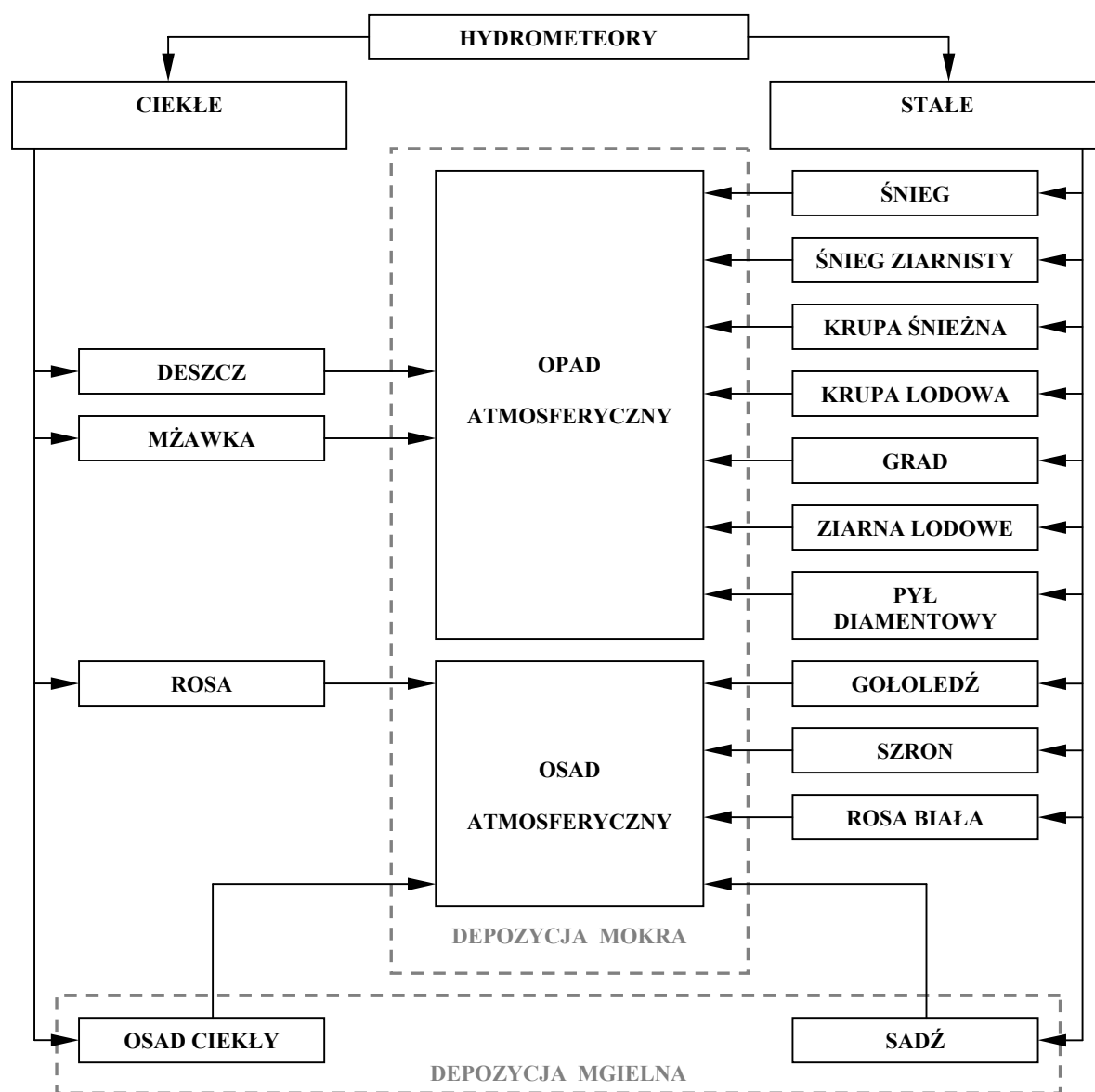
Większy udział w transporcie zanieczyszczeń z atmosfery do powierzchni ziemi ma depozycja mokra.

Produkty kondensacji pary wodnej zawartej w atmosferze (*hydrometeory*), na skutek adiabatyicznego ochładzania się powietrza, opadają na powierzchnię ziemi, unoszą się w powietrzu albo osiadają. Na rysunku 1 przedstawiono schematycznie klasyfikację osadów i opadów atmosferycznych, które można zaobserwować na powierzchni ziemi jako efekt różnych zjawisk meteorologicznych.

Biorąc pod uwagę różnorodność i ilość poszczególnych zanieczyszczeń obecnych w osadach i opadach atmosferycznych, można je traktować jako dogodny materiał do badań w celu oszacowania stopnia zanieczyszczenia powietrza atmosferycznego na danym terenie. Udział poszczególnych składników w różnych formach mokrej depozycji determinowany jest przez ich właściwości oraz warunki meteorologiczne, które decydują o rozproszeniu oraz transformacji niektórych z nich podczas transportu atmosferycznego (*kierunek i prędkość wiatru, częstość i wielkość występowania osadów i opadów atmosferycznych, wysokość i intensywność opadu, stratyfikacja termiczna atmosfery*).

O ile badania opadów atmosferycznych prowadzone są na stosunkowo szeroką skalę również w Polsce, to dopiero od niedawna obserwuje się wzrost zainteresowań analityką próbek osadów atmosferycznych. Jak do tej pory w Polsce poziom zainteresowania tego

typu obiektem badań jako potencjalnym źródłem informacji o stanie atmosfery i procesach w niej zachodzących jest bardzo niski, o czym świadczy znikoma liczba opublikowanych prac.



Rysunek 1. Typy osadów i opadów atmosferycznych

Prace te dotyczą wyłącznie zagadnień morfologii osadów, natomiast brak jest w nich informacji dotyczących ich chemizmu. Wynika to głównie z faktu, że z analityką osadów atmosferycznych związane są różnorodne problemy. Jako najważniejsze należy wymienić:

- konieczność posiadania odpowiednich urządzeń do zbierania próbek;
- sezonowość powstawania osadów i opadów atmosferycznych;
- mała objętość zbieranych próbek;
- złożony skład matrycy próbek.

Wyżej wymienione problemy sprawiają, że tego typu badania stanowią poważne wyzwanie analityczne. Jest to dość zaskakujące, biorąc pod uwagę fakt, że stężenia niektórych zanieczyszczeń w tego rodzaju próbkach mogą być średnio 2-3 razy wyższe niż w próbkach opadów atmosferycznych pobranych na tych samych terenach, a więc łatwiej można uzyskać informacje ilościowe o poziomie zawartości wielu składników śladowych. Z tego też powodu uzyskanie informacji o poziomach stężeń składników śladowych i ultraśladowych w wodzie tworzącej m.in. rosę, szron czy sadz może stać się wartościowym materiałem do uzyskiwania informacji na temat oceny stopnia zanieczyszczenia atmosfery.

I. CZĘŚĆ TEORETYCZNA

Powietrze atmosferyczne jest tym składnikiem nieożywionej części środowiska człowieka, do którego wprowadza się duże ilości zanieczyszczeń należących do różnych klas związków chemicznych. Zanieczyszczenia te, oprócz bezpośredniego wpływu na poszczególne składniki zarówno nieożywionej jak i ożywionej części środowiska, są odpowiedzialne za szereg niekorzystnych efektów wtórnych takich jak:

- zakwaszenie wód powierzchniowych i gleby;
- efekt cieplarniany;
- tworzenie się dziury ozonowej;
- pojawianie się różnych typów smogu (*rysunek 2*).

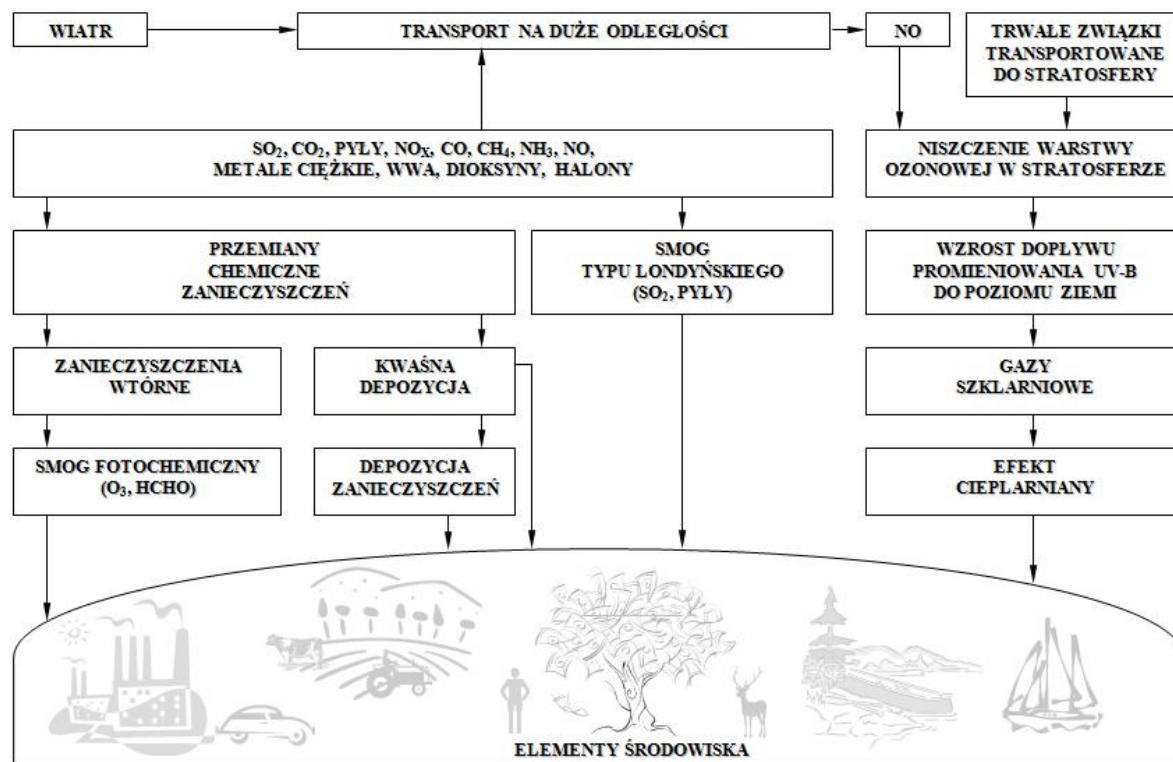
Ze względu na transgraniczny transport zanieczyszczeń problem zanieczyszczenia należy rozpatrywać w różnej skali (*od lokalnej poprzez regionalną aż do skali globalnej*).

Zanieczyszczenia obecne w troposferze podlegają wielu procesom [1-5], a do najważniejszych można zaliczyć¹:

- transport przez wiatr (*spowodowany przemieszczaniem się mas powietrza*) oraz dyfuzję turbulencyjną [6];
- procesy fizykochemiczne pomiędzy zanieczyszczeniami gazowymi, pomiędzy gazami a pyłami i aerozolami (*absorpcja gazów przez aerozole i pyły, kondensacja par i ich adsorpcja przez aerozole i pyły, koagulacja pyłów i aerozoli, reakcje chemiczne*);
- suchą depozycję (*osiadanie zanieczyszczeń na podłożu*);

¹ szczegółowe informacje dotyczące zagadnień związanych z chemią, termodynamiką i dynamiką atmosfery przedstawiono w książce *Fizyka atmosfery* [5]

- mokrą depozycję (wymiwanie zanieczyszczeń z atmosfery wraz z opadami i osadami atmosferycznymi);
- mgielną depozycję (bezpośrednie pochłanianie przez receptor zanieczyszczeń zawartych we mgle i w kropelkach chmur [7, 8]);
- transport do stratosfery trwałych zanieczyszczeń (np. freony, N_2O , CH_4).



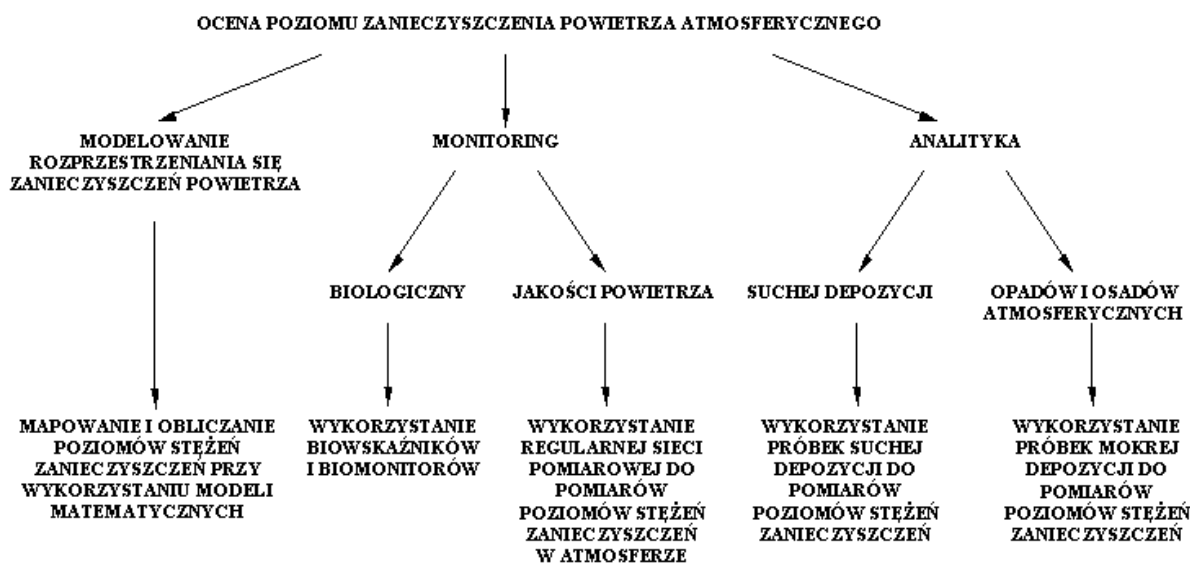
Rysunek 2. Schematyczne przedstawienie przejawów oddziaływania zanieczyszczeń emitowanych do powietrza atmosferycznego na pozostałe elementy środowiska [9]

Przebieg procesów zachodzących w atmosferze jest dość złożony i uzależniony od takich parametrów jak:

- wielkość emisji i rodzaj emitowanych zanieczyszczeń;
- rodzaj źródeł emisji;
- ukształtowanie i pokrycie terenu, nad którym odbywa się transport i rozprzestrzenianie się zanieczyszczeń;
- warunki meteorologiczne panujące na danym terenie tj. prędkość i kierunek wiatru, temperatura powietrza, wielkość i rodzaj opadów atmosferycznych, natężenie promieniowania słonecznego, zachmurzenie, wilgotność powietrza, wielkość pokrywy śnieżnej, typ i kierunek cyrkulacji atmosferycznej, typ masy powietrza.

Każde zanieczyszczenie emitowane do atmosfery zostaje po pewnym czasie z niej usunięte. Stopień zanieczyszczenia atmosfery można określić na podstawie badań

poziomów stężeń poszczególnych zanieczyszczeń w niej obecnych. Na rysunku 3 przedstawiono sposoby uzyskania informacji o stanie powietrza atmosferycznego.



Rysunek 3. Sposoby uzyskania informacji o stanie powietrza atmosferycznego

Niewątpliwie pierwszym etapem działań mających na celu ochronę środowiska jest:

- identyfikacja źródeł emisji oraz oszacowanie zasięgu ich oddziaływania;
- oszacowanie poziomu imisji poszczególnych zanieczyszczeń.

To z kolei świadczy o znaczeniu i roli analizy oraz monitoringu środowiska jako narzędzi do uzyskania informacji o stanie środowiska i procesów w nim zachodzących.

1. Mechanizmy usuwania zanieczyszczeń z atmosfery

1.1. Transport mas powietrza i dyfuzja turbulencyjna

Transport mas powietrza za pośrednictwem wiatru i dyfuzja spowodowana turbulencyjnym ich mieszaniem odgrywają zasadniczą rolę w rozprzestrzenianiu się zanieczyszczeń w powietrzu atmosferycznym [4, 10, 11].

Transport zanieczyszczeń zachodzi w troposferze, szczególnie w jej dolnej części, czyli w warstwie granicznej, jednakże niewielka część zanieczyszczeń przedostaje się do stratosfery. Czas przebywania zanieczyszczeń w atmosferze i odległość, na którą mogą zostać przeniesione po ich emisji do atmosfery zależy od:

- czynników mających wpływ na procesy rozprzestrzeniania się zanieczyszczeń;
- wysokości, na którą zanieczyszczenie jest wyrzucane ze źródeł emisji;

- warunków meteorologicznych (*typ cyrkulacji atmosferycznej, temperatura powietrza, prędkość i kierunek wiatru np. silne wiatry sprzyjają szybkiemu przemieszczaniu zanieczyszczeń w atmosferze, co prowadzi do szybszego obniżenia poziomu stężeń zanieczyszczeń w pobliżu źródeł emisji, duża turbulencja powoduje intensywniejsze mieszanie smugi zanieczyszczeń z otaczającym powietrzem, co umożliwia ich szybsze rozcieńczanie w atmosferze*).

1.2. Procesy fizykochemiczne zachodzące w atmosferze

Zanieczyszczenia obecne w atmosferze podlegają różnorodnym procesom przemian i przy opisie ich stanu należy uwzględnić zarówno parametry termodynamiczne jak i kinetykę poszczególnych procesów [4, 5, 12, 13]. Szybkość reakcji przebiegających w atmosferze zależy nie tylko od rodzaju reagujących zanieczyszczeń i ich stężeń, ale również od obecności w atmosferze katalizatorów reakcji i warunków w jakich przebiega reakcja (*pora roku, temperatura, ciśnienie, zachmurzenie*). Jak do tej pory najlepiej poznane są mechanizmy reakcji homogenicznych zachodzących w fazie gazowej. Natomiast w znacznie mniejszym stopniu znany jest przebieg reakcji, w których biorą również udział składniki fazy ciekłej.

Woda w fazie ciekłej w atmosferze występuje w postaci aerozoli, chmur, mgieł i deszczu [14]. Reakcje chemiczne, które zachodzą w powstających kroplach wody, poprzedzają następujące zjawiska [15, 16]:

- dyfuzja substancji gazowej ze środowiska gazowego na powierzchnię kropli;
- przejście substancji gazowej przez błonkę gaz - roztwór;
- rozpuszczanie się substancji w fazie ciekłej;
- dyfuzja rozpuszczonych substancji z powierzchni kropli do jej wnętrza, po której w przypadku niektórych cząstek może następować dysocjacja lub hydroliza.

Reakcje heterogeniczne, w trakcie których substancje chemiczne przechodzą z jednej fazy do drugiej oraz reakcje zachodzące na powierzchni cząstek stałych (*adsorpcja gazów na powierzchni cząstki stałej, adsorpcja fizyczna, chemisorpcja*) są złożone i wymagają dalszych badań [17-19]. W tabeli 1 przedstawiono najważniejsze reakcje chemiczne wybranych zanieczyszczeń zachodzące w fazie gazowej i ciekłej.

Tabela 1. Podstawowe reakcje chemiczne wybranych zanieczyszczeń zachodzące w powietrzu atmosferycznym

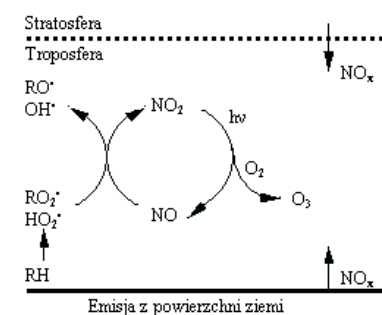
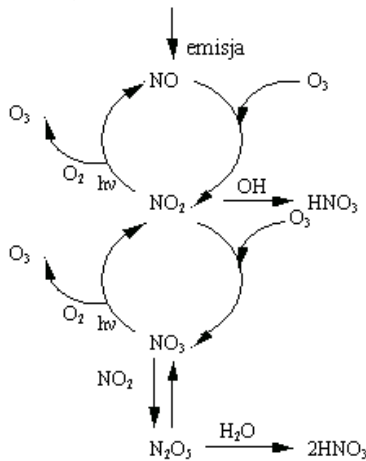
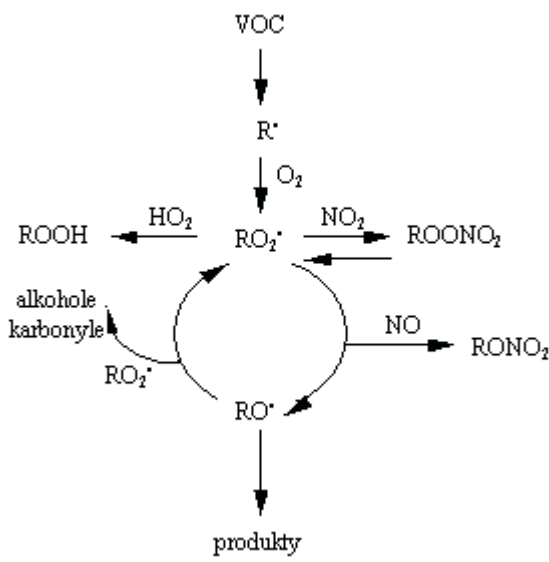
Faza	NO_x	
Gazowa	<p>Powstawanie wolnych rodników - cykl fotochemiczny w układzie NO_2, NO i O_3 [18]</p> $\text{NO}_2 + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_3^\bullet + \text{O}_2 \quad (1)$ $\text{NO}_3^\bullet + h\nu \rightarrow \text{NO} + \text{O}_2 \quad (2)$ $\text{NO}_3^\bullet + h\nu \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O} \quad (3)$ $\text{NO}_3^\bullet + \text{NO} \rightarrow 2\text{NO}_2 \quad (4)$ $\text{HNO}_2 + h\nu \rightarrow \text{OH}^\bullet + \text{NO} \quad (5)$ $\text{HNO}_3 + h\nu \rightarrow \text{OH}^\bullet + \text{NO}_2 \quad (6)$	<p>Proces degradacji węglowodorów [18]</p> 
	<p>Powstawanie HNO_3 [21, 22, 23]</p> $\text{OH}^\bullet + \text{NO}_2 + \text{M} \rightarrow \text{HNO}_3 + \text{M} \quad (7)$ $\text{NO}_3^\bullet + \text{NO}_2 + \text{M} \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_5 + \text{M} \quad (8)$ $\text{N}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{HNO}_3 \quad (9)$ $\text{NH}_3 + \text{HNO}_3 \rightleftharpoons \text{NH}_4\text{NO}_3(\text{s}) \quad (10)$ <p>$\text{M} = \text{N}_2, \text{O}_2$</p> 	<p>Proces degradacji lotnych związków organicznych</p> 
Ciekła	$\text{NO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NO}\cdot\text{H}_2\text{O} \quad (11)$ $\text{NO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NO}_2\cdot\text{H}_2\text{O} \quad (12)$ $2\text{NO}_2\cdot\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{H}^+ + \text{NO}_2^- + \text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \quad (13)$ $\text{NO}\cdot\text{H}_2\text{O} + \text{NO}_2\cdot\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{H}^+ + 2\text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O} \quad (14)$ $\text{NO}_2^- + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_3^- + \text{O}_2 \quad (15)$ $\text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \quad (16)$ $\text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{NO}_3^- + \text{H}_3\text{O}^+ \quad (17)$	

Tabela 1 c. d.

		SO₂	
Gazowa		$\text{OH}^\bullet + \text{SO}_2 + \text{M} \rightarrow \text{HOSO}_2^\bullet + \text{M}$ [25]	(18)
		$\text{HOSO}_2^\bullet + \text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2^\bullet + \text{SO}_3$	(19)
		$\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_{4(\text{aq})}$	(20)

Ciekła		$\text{SO}_{2(\text{g})} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	(21)
		$\text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HSO}_3^-$	(22)
		$\text{HSO}_3^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{SO}_3^{2-}$ [26]	(23)
		$\text{HSO}_3^- + \text{O}_3 \rightarrow \text{HSO}_4^- + \text{O}_2$ [27]	(24)
		$\text{HSO}_4^- + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{SO}_4^{2-}$	(25)
		$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{HSO}_4^- \rightleftharpoons \text{SO}_2\text{OOH}^- + \text{H}_2\text{O}$	(26)
		$\text{SO}_2\text{OOH}^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4$	(27)
		$\text{SO}_3^{2-} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \xrightarrow{\text{Fe}^{3+} \text{Mn}^{2+}} \text{SO}_4^{2-}$ [28]	(28)
		$2\text{NO}_2 + \text{HSO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{H}^+ + 2\text{NO}_2^- + \text{SO}_4^{2-}$ [17]	(29)

		H₂O₂	
Gazowa		$\text{HO}_2^\bullet + \text{HO}_2^\bullet + \text{M} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2 + \text{M}$	(30)
		$\text{H}_2\text{O}_2 + h\nu \rightarrow 2\text{OH}^\bullet$ [19]	(31)
Ciekła			
	Reakcje fotochemiczne [24] zachodzą w obecności bezpośredniego, rozproszonego lub odbitego promieniowania słonecznego [29] przy udziale O_2^- oraz wskutek fotolizy ozonu [17, 30]		

		HCHO	
Gazowa		$\text{HCHO} + h\nu \rightarrow \text{H}^\bullet + \text{HCO}^\bullet$	(32)
		$\text{HCO}^\bullet + \text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2^\bullet + \text{CO}$	(33)
		$\text{NO}_3^\bullet + \text{HCHO} \rightarrow \text{HNO}_3 + \text{HCO}^\bullet$	(34)
Ciekła		$\text{HCHO} + \text{HSO}_3^- \rightarrow \text{HOCH}_2\text{SO}_3^-$	(35)
		$\text{HCHO} + \text{SO}_3^{2-} \rightarrow \text{OCH}_2\text{SO}_3^-$ [31]	(36)
		$\text{HOCH}_2\text{SO}_3^- + \text{OH}^- \rightarrow \text{HCHO} + \text{SO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$	(37)
		$\text{HOCH}_2\text{SO}_3^- + \text{OH}^- + \text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_5^- + \text{HCHO} + \text{H}_2\text{O}$ [32, 33]	(38)

1.3. Depozycja sucha

Transport zanieczyszczeń znajdujących się w atmosferze (*w formie gazów, aerozoli i pyłów*) do powierzchni ziemi, gdzie są absorbowane lub/i adsorbowane przez glebę, roślinność, wodę lub inne materiały pokrywające podłoże nosi nazwę **depozycji suchej** (*ang. dry deposition*) albo opadu suchego i jest uzależniony m.in. od:

- stężenia tych zanieczyszczeń w powietrzu;
- turbulencyjnego i molekularnego transportu zanieczyszczeń w przyziemnej warstwie atmosfery;
- chemicznych i fizycznych właściwości zanieczyszczeń;
- zdolności podłoża do absorpcji zanieczyszczeń z otoczenia [34].

Intensywność procesu suchej depozycji zależy od:

- czynników meteorologicznych (*warunki klimatyczne danego obszaru, pory roku oraz pory dnia kształtowane przez czynniki lokalne i synoptyczne: prędkość i kierunek wiatru, intensywność ruchów turbulencyjnych w atmosferze, która warunkuje szybkość przemieszczania się substancji ku podłożu, obecność warstw z inwersją temperatury powietrza, obecność chmur, rodzaj i intensywność opadów, nasłonecznienie, wilgotność, temperatura i ciśnienie powietrza*);
- parametrów podłoża: cechy powietrzne podłoża (*na powierzchni obojętnej chemicznie absorpcja lub adsorpcja pewnych gazów może nie zachodzić, gładka powierzchnia powoduje odbijanie cząstek, natomiast zwilżone powierzchnie sprzyjają depozycji* [35]), ukształtowanie powierzchni, pokrycie terenu, rodzaj i właściwości podłoża wywierają wpływ na czynniki meteorologiczne (*np. powstawanie lokalnych zakłóceń kierunku i prędkości wiatru w pobliżu przeszkód terenowych tj. skarpy, budynki*);
- pokrycia pokrywy roślinnej (*typ roślinności, stopień otwarcia aparatów szparkowych, stosunek powierzchni części roślin biorących udział w absorpcji zanieczyszczenia do powierzchni terenu*);
- rodzaju substancji podlegającej osiadananiu (*właściwości fizyczne i chemiczne tj. rozpuszczalność i reaktywność zanieczyszczeń gazowych, gęstość, higroskopijność, właściwości elektrostatyczne aerozoli*).

Proces suchego osiadania gazów i cząstek na powierzchni podłoża można podzielić na następujące etapy [36- 39]:

- skierowany pionowo ku powierzchni ziemi transport gazów i cząstek przez przyziemną warstwę turbulencyjną wskutek dyfuzji turbulencyjnej (*strumień zanieczyszczeń ku powierzchni ziemi rośnie wraz ze wzrostem intensywności ruchów turbulencyjnych w atmosferze, w przypadku charakteryzujących się odpowiednią średnicą cząstek ($d > 1 \mu\text{m}$) do zwiększania się strumienia przyczynia się sedymentacja*);
- transport zanieczyszczeń przez laminarną warstwę tuż przy powierzchni ziemi (w przypadku gazów transport zachodzi wskutek dyfuzji molekularnej i zależy od fizycznych właściwości gazów, natomiast w przypadku cząstek aerozolu przebieg tego procesu istotnie zależy od ich średnicy a mianowicie:
 - dla cząstek o stosunkowo małej średnicy ($d < 1 \mu\text{m}$) czynnikiem determinującym są ruchy Browna;
 - dla cząstek o większej średnicy ($d > 1 \mu\text{m}$) czynnikami determinującym są bezwładność i sedymentacja);
- przyjmowanie zanieczyszczeń przez powierzchnię podłoża (*substancje gazowe są absorbowane, natomiast cząstki aerozolu przylegają do powierzchni, pokrycie powierzchni wodą wskutek opadów atmosferycznych zwiększa proces osiadania*).

1.4. Depozycja mokra

Proces przechwytywania zanieczyszczeń atmosferycznych przez chmury i/lub kropelki opadu w formie ciekłej lub stałej (*hydrometeory*), w wyniku którego zanieczyszczenia doprowadzane są do podłoża nosi nazwę **depozycji mokrej** (*ang. wet deposition*) lub wymywania zanieczyszczeń [40]. Wymywanie zanieczyszczeń może zachodzić poprzez [13]:

- absorpcję zanieczyszczeń w chmurach jak również dyfuzyjne i inercyjne zderzanie aerozoli z cząstkami hydrometeorów (*ang. rain-out scavenging albo in-cloud scavenging*), przyczynia się do przenoszenia zaabsorbowanych zanieczyszczeń wraz z chmurą na duże odległości sięgające nawet kilkuset kilometrów;
- pochłanianie zanieczyszczeń przez kropelki deszczu, śniegu, mżawki lub gradu znajdujące się poniżej dolnej podstawy chmur, które polega na absorpcji gazów oraz inercyjnym wychwytywaniu aerozoli o średnicy cząstek $d > 1 \mu\text{m}$ [31] (*wymywanie podchmurowe, ang. wash-out, below-cloud scavenging*), jest to efektywny mechanizm usuwania rozpuszczalnych zanieczyszczeń gazowych

i aerozoli, gdy ich stężenia poniżej chmury są znacznie większe niż stężenia w chmurze;

- nukleację, czyli wymywanie zanieczyszczeń z powietrza na drodze tworzenia się kropeł na powierzchni aerozoli spełniających rolę jąder kondensacji, jest to efektywny mechanizm usuwania zanieczyszczeń w cząstkach opadu i kropelkach chmury [41];
- wymywanie wewnątrzchmurowe związane z występowaniem efektu chmura „siewca” - chmura „żywiciel” (*ang. seeder - feeder effect* [42]), podczas napływu stosunkowo wilgotnej masy powietrza na szczytach grzbietów górskich i izolowanych wzniesieniach dochodzi do formowania się chmur orograficznych (*chmura „żywiciel” - feeder*) przy jednoczesnym występowaniu opadu z chmur wyższego poziomu (*chmura siewca - „seeder”*), zjawisko prowadzi z jednej strony do wzrostu natężenia opadu a z drugiej do wzmożonej depozycji zanieczyszczeń, gdyż w wymywanych kropelkach chmury „żywiciel” (*powstającej w obrębie zanieczyszczonej warstwy granicznej*) stężenie zanieczyszczeń jest kilkakrotnie wyższe niż w kropelkach chmury „siewca” i opadzie atmosferycznym [43; 44].

Na przebieg procesu mokrej depozycji mają wpływ:

- parametry charakteryzujące zanieczyszczenie (*stężenie danego zanieczyszczenia w atmosferze, jego rozpuszczalność, wielkość cząstek w przypadku pyłu*);
- parametry charakteryzujące chmury i opad atmosferyczny (*powstawanie, rodzaj i ilość opadu, czas jego trwania i natężenie opadu, wzajemne oddziaływania: aerozoli i chmur, zanieczyszczeń gazowych i chmur, aerozoli i zanieczyszczeń gazowych*);
- parametry charakteryzujące stan zanieczyszczenia powietrza w obszarze objętym opadem (*obecność cząstek pyłu, które stanowią jądra kondensacji pary wodnej*);
- obecność związków będących katalizatorami przemian chemicznych zanieczyszczeń, które uległy procesowi absorpcji w kropli opadu atmosferycznego;
- parametry meteorologiczne;
- parametry związane z topografią terenu, nad którym występuje opad [45].

Proces wymywania zanieczyszczeń z atmosfery można podzielić na następujące etapy [15, 37]:

- wzajemne wymieszanie się zanieczyszczeń i kropli wody lub kryształków lodu;
- transport do i absorpcja zanieczyszczeń w kropli wody lub kryształkach lodu;
- przeniesienie zanieczyszczeń w procesie depozycji do powierzchni ziemi.

1.5. Depozycja mgielna

Proces bezpośredniego dostarczenia do podłoża zanieczyszczeń zawartych w kropelkach mgły lub chmury (*przez zderzanie się tych kropelek np. z powierzchnią gleby, zbiorników wodnych czy przedmiotów sztucznych*) poprzez osady mgielne (*sadź i osad ciekły*) określany jest terminem **depozycja mgielna**.

Mgła stanowi zawieszinę kropelek wody (*o średnicy cząstek w zakresie od 2 do 50 μm*) znajdującą się w powietrzu, bezpośrednio przy powierzchni ziemi i powstałą w atmosferze w wyniku kondensacji pary wodnej, która unosi się w powietrzu ograniczając widzialność poziomą poniżej 1 km [46]. Pojawieniu się mgły sprzyja proces izobarycznego oziębiania ciepłego powietrza (*mieszanie się ciepłego, wilgotnego powietrza z powietrzem zimniejszym lub też zaleganie wilgotnego, ciepłego powietrza nad oziębionym podłożem*), obecność w powietrzu jąder kondensacji i stan nasycenia powietrza parą wodną (*wilgotność względna osiąga poziom 100 %*). Mgła występuje najczęściej w okresach przejściowych pór roku (*jesień - zima i zima - wiosna*).

Poszczególne typy mgieł można sklasyfikować w zależności od procesu, który prowadzi do osiągnięcia stanu nasycenia powietrza przez parę wodną i jej kondensację jak również biorąc pod uwagę temperaturę, która może przyczyniać się do zmiany stanu skupienia cząstek budujących mgłę i warunkować pojawienie się sadzi bądź osadu ciekłego [47]. Ze względu na sposób ochładzania rozróżnia się dwa główne rodzaje mgły:

- **radiacyjną**, która powstaje podczas bezchmurnej pogody, gdy zimniejsze masy powietrza ochładzają powietrze tuż przy gruncie wskutek przewodnictwa cieplnego (*charakterystyczna dla pogody kształtowanej przez układy antycyklonalne*), występuje na wysokości do 200 m nad zagłębieniami terenu, obszarami podmokłymi i zbiornikami wody;
- **adwekcyjną**, która powstaje wskutek napływu cieplejszych mas powietrza ponad ochłodzoną powierzchnię terenu, występuje na wysokości do 800 metrów [11].

Wydajność powstawania osadów mgielnych zależy od:

- warunków meteorologicznych m.in. częstość występowania mgły, wodność mgły, prędkość wiatru;
- warunków morfologicznych tj. wysokość względna, wysokość bezwzględna, typ formy terenu, odległość i wysokość sąsiednich masywów górskich, szata roślinna.

2. Klasyfikacja hydrometeorów, warunki powstawania i morfologia osadów atmosferycznych

Kondensacja pary wodnej odbywa się w atmosferze na drodze tworzenia się drobnych kropelek o średnicy rzędu kilku mikrometrów i rozpoczyna się w momencie, gdy powietrze osiąga stan nasycenia przez parę wodną. Podczas dalszego obniżania się temperatury nadmiar pary wodnej przechodzący w stan ciekły przyczynia się do powstawania zarodników kropelek chmurowych [48]. Ochładzanie się powietrza poniżej temperatury punktu rosy, prowadzące do powstawania hydrometeorów, może zachodzić w następujących sytuacjach [11]:

- gdy powietrze graniczy z powierzchnią ziemi lub też z powierzchnią szaty roślinnej, a także z różnymi przedmiotami zimnymi, które wychłodziły się na skutek wypromieniowania bądź panujących poprzednio niskich temperatur;
- w wyniku ochłodzenia się wilgotnych mas powietrza, na drodze bezpośredniego wypromieniowania przez nie ciepła;
- jako efekt zmieszania się dwóch mas powietrza nasyconych parą wodną i charakteryzujących się różną temperaturą;
- w procesie adiabatycznego ochładzania powietrza podczas wznoszenia się mas powietrza.

Aby nastąpiła kondensacja pary wodnej, oprócz obniżenia temperatury niezbędne jest jeszcze występowanie w powietrzu cząsteczek stałych, płynnych i gazowych tzw. jąder kondensacji [49], na których osiadają cząsteczki pary wodnej (*cząsteczki soli przenikające do powietrza za pomocą wiatru z powierzchni silnie zasolonych gleb pustynnych i półpustynnych, produkty spalania biomasy, które masowo przedostają się do powietrza podczas pożarów leśnych, palenia się torfowisk lub suchych traw na stepach i sawannach*).

Hydrometeory będące produktami kondensacji lub resublimacji atmosferycznej pary wodnej, składają się ze zbioru cząsteczek wody w stanie ciekłym lub stałym, które opadają lub są unoszone w powietrze, bądź są porywane przez wiatr z powierzchni ziemi lub też są osadzane na przedmiotach, znajdujących się na ziemi lub w atmosferze [50]. Hydrometeory można podzielić na [5, 47]:

- opady ciekłe (*deszcz, mżawka*);
- opady stałe (*śnieg, śnieg ziarnisty, ziarna lodowe, krupy śnieżne i lodowe, grad, pył diamentowy*);
- opady marznące (*marznący deszcz, marznąca mżawka*);

- opady, które wyparowują przed osiągnięciem powierzchni ziemi (*virga*);
- osady atmosferyczne (*rosa, rosa biała, gołoledź, szron, osad ciekły, sadź*);
- formowane i zawieszane w atmosferze (*mgła, zamglenie, mgła lodowa, chmury*);
- cząsteczki wody w fazie ciekłej lub stałej podniesione z podłoża przez wiatr (*zamieć śnieżna wysoka i niska, pył wodny*).

Chociaż podstawowym źródłem wody z atmosfery są opady atmosferyczne, to na całkowity przychód wody z atmosfery składają się także depozycja mgielna i osady atmosferyczne, przy czym, o ile rosa i szron są względnie ważniejsze na terenach nizinnych, o tyle w warunkach górskich przy dużej częstości występowania mgieł, którym towarzyszy duża prędkość wiatru, wzrasta rola osadu ciekłego i sadzi [51].

2.1. Rosa

Rosę stanowi osad kropelek wody na powierzchni przedmiotów zlokalizowanych na ziemi (*rysunek 4*), który powstaje w wyniku bezpośredniej kondensacji pary wodnej z otaczającego powietrza. Najkorzystniejsze warunki dla jej powstawania kształtują się nocą podczas pogody bezchmurnej i przy stałym wietrze lub ciszy, gdyż wówczas przebieg procesu wypromieniowania ciepła zachodzi najbardziej intensywnie [52]. Powstawanie takiego osadu ma miejsce, gdy temperatura powierzchni, na której zachodzi kondensacja pary wodnej jest niższa, bądź równa temperaturze punktu rosy [53]. Początkowo na ochłodzonej powierzchni pojawiają się drobniutkie, termodynamicznie stabilne kropelki, które następnie łączą się ze sobą a szybkość ich powstawania zależy od właściwości hydrofilowych powierzchni i kąta zwilżania powierzchni [54].

A**B**

Rysunek 4. Zdjęcia przedstawiające kropelki rosy:

A - [55], *B* - [56]

W procesie nocnego wypromieniowania ciepła najsilniejszemu ochładzaniu ulega powierzchnia ziemi i górna warstwa gleby. Powstające w glebie różnice prężności pary wodnej zawartej w powietrzu glebowym, wywołują jej przemieszczenie się z głębszych i cieplejszych warstw (*wyższa prężność pary wodnej*) ku powierzchni ziemi. Po osiągnięciu wychłodzonej powierzchni ziemi, para wodna podlega skraplaniu. Formowanie się rosy na ochłodzonej powierzchni zachodzi więc nie tylko kosztem pary wodnej zawartej w przyziemnej warstwie powietrza, lecz również odbywa się przy współdziałaniu pary wodnej przenikającej z powietrza glebowego [11].

Korzystne warunki dla powstawania rosy kształtują się na obszarach o stosunkowo wysokiej wilgotności względnej i bogatej szacie roślinnej. Wynika to z faktu, iż rośliny wyparowując dużo wilgoci wpływają na wzrost wilgotności powietrza, a obecność pokrywy roślinnej zwiększa powierzchnię wypromieniowującą w stosunku do powierzchni gleby pozbawionej pokrycia, co powoduje bardziej intensywną utratę ciepła przez wypromieniowanie, a tym samym sprzyja silniejszemu ochładzaniu. W różnorodnych obniżeniach terenowych tj. kotliny, doliny, wilgotne łąki rosa formuje się częściej i jej ilość bywa obfitsza aniżeli w punktach wyniesionych [11]. Również pod osłoną lasu obserwuje się ją rzadziej niż na terenach otwartych, gdyż korony drzew zatrzymują ciepło wypromieniowane przez powierzchnię gleby leśnej. Rosa powstaje również często na powierzchni koron drzew, które nocą silnie się ochładzają, ponieważ stanowią powierzchnię czynną, tracą bezpośrednio duże ilości ciepła w procesie wypromieniowania [57]. Rosa występuje najczęściej na koniec lata, co związane jest z obecnością w powietrzu jeszcze znacznych ilości pary wodnej, coraz dłuższymi nocami, i w konsekwencji z silniejszym ochładzaniem gleby [57]. Rozróżnia się następujące rodzaje rosy:

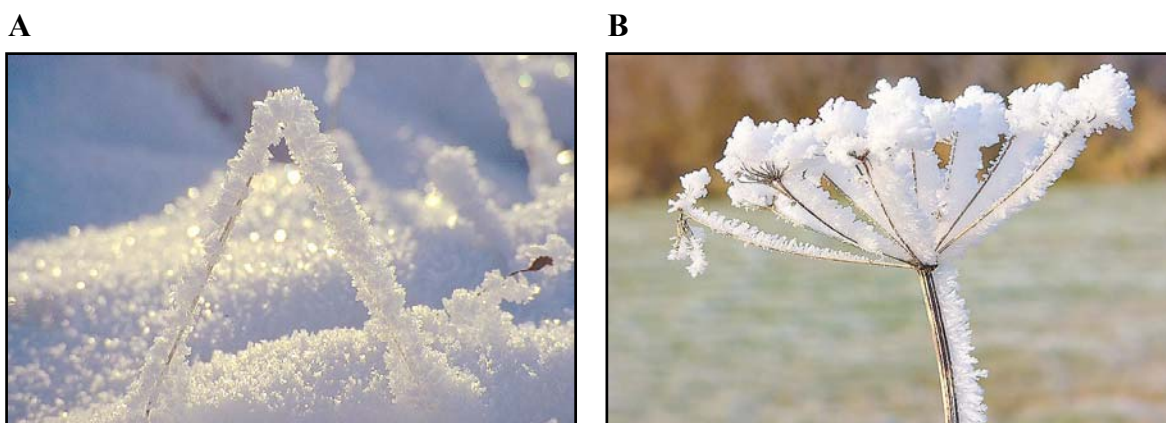
- **właściwą**, która powstaje na powierzchniach wystarczająco wychłodzonych, zwykle przez nocne wypromieniowanie ciepła (*radiacja*), do wywołania na nich bezpośredniej kondensacji pary wodnej z otaczającego powietrza (*osadza się zazwyczaj na powierzchni przedmiotów naziemnych lub znajdujących się w pobliżu gruntu, przy czym głównie na ich powierzchniach poziomych, występuje przeważnie w cieplej części roku, podczas bezwietrznych i bezchmurnych nocy*), błędnie jest utożsamiana z kropelkami wody wydzielanymi przez rośliny (*gutacja*) jak również z osadem kropelek wody wydzielających się z mgły przyziemnej na powierzchniach przedmiotów;
- **adwekcyjną**, która tworzy się na powierzchniach pionowych, wystarczająco chłodnych, do wywołania na nich bezpośredniej kondensacji pary wodnej zawartej

w powietrzu stykającym się z tymi powierzchniami (*pojawia się przeważnie w chłodnej części roku, podczas adwekcji, czyli w tym przypadku poziomego napływu powietrza stosunkowo ciepłego i wilgotnego na obszar, w którym uprzednio zalegało zimne i mroźne powietrze*), błędnie jest utożsamiana z osadem kropelek mgły jak również z rosą powstającą na powierzchniach niektórych przedmiotów pokrytych cienką powłoką substancji higroskopijnych;

- **białą**, czyli osad białych, zamrożonych kropeł rosy, błędnie jest utożsamiana z bezpostaciową formą szronu [49].

2.2. Szron

Szron stanowi osad o wyglądzie krystalicznym (*rysunek 5*), przybierającym najczęściej kształt łusek, igieł, piór lub wachlarzy, którego mechanizm powstawania jest podobny do mechanizmu powstawania rosy, lecz występuje przy ujemnej temperaturze powierzchni, na których się osadza. Warunkiem powstania szronu jest odpowiednia wilgotność, obniżenie temperatury podłoża poniżej temperatury punktu potrójnego dla wody oraz ciśnienia cząstkowego pary wodnej w powietrzu poniżej ciśnienia punktu potrójnego wody [11]. Zachodzi wówczas bezpośrednia zamiana pary wodnej w ciało stałe (*sublimacja*).



Rysunek 5. Zdjęcia przedstawiające wygląd szronu:
A - [58], B - [59]

Największa wydajność procesu osadzania się szronu ma miejsce w nocy podczas bezchmurnej i bezwietrznej pogody. Podczas nocnego wypromieniowania ciepła, powierzchnia ziemi a także i szaty roślinnej ulega ochłodzeniu i jeśli temperatura powierzchni wypromieniowującej osiągnie wartość punktu rosy lub niższą, wówczas

zaczyna się na niej osadzać para wodna. Proces formowania osadu zachodzi również przy współdziałaniu pary wodnej przenikającej z gleby i jest wydajniejszy na obszarach pokrytych ściółką leśną niż na otwartym polu, co ma związek z ograniczeniem przewodnictwa cieplnego przez ściółkę (*korzystne warunki kształtują się na obszarach o bogatej szacie roślinnej i wysokiej wilgotności powietrza*).

2.3. Sadź

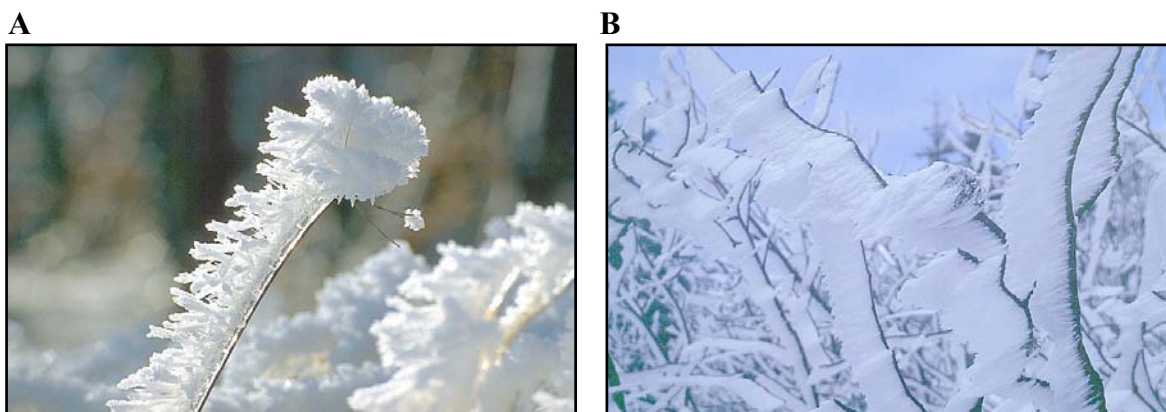
Sadź stanowi osad, który powstaje, gdy przechłodzone, wilgotne powietrze zawierające w sobie drobne kropelki wody (*mgły lub chmury*), napływa na obszar o często jeszcze niższej temperaturze. Występuje w postaci puszystych, białych kryształków, które tworzą się na wyeksponowanych powierzchniach o ostro zakończonych krawędziach np. gałęzie drzew, druty [11]. Kryształki te tworzą długie, łatwo obsypujące się nici. Przechłodzone kropelki mgły, zamarzające przy zetknięciu się z przedmiotami, zapoczątkowują tworzenie się charakterystycznych szczotek lodowych, rozdzielonych pęcherzykami powietrza, ozdobionych niekiedy rozgałęzionymi kryształkami w kierunku, z którego napływa zimne i wilgotne powietrze [47].

Sadź pojawia się w różnych porach doby, w czasie mroźnej pogody, zazwyczaj w czasie mgły będącej następstwem napływu cieplejszych i wilgotniejszych mas powietrza. Powstawanie sadzi jest charakterystyczne dla obszarów górskich, których szczyty omywane są przez chmury.

W zależności od temperatury powietrza struktura sadzi jest mniej lub bardziej delikatna i dlatego wyróżnia się sadź:

- **miękką** (*rysunek 6 A*), czyli kruchy osad składający się z cienkich igiełek lub łusek, łatwo osypujący się, który powstaje podczas bezwietrznych warunków pogodowych na całej powierzchni przedmiotu w temperaturze otaczającego powietrza niższej od -8°C ;
- **twardą** (*rysunek 6 B*), czyli ziarnisty, zazwyczaj biały osad o dużej przyczepności (*krystaliczne formy ziaren lodu rozdzielone pęcherzykami powietrza*), który tworzy się przy temperaturze powietrza w przedziale od -2°C do około -8°C i osadza głównie na powierzchniach przedmiotów wystawionych na działanie wiatru [49];
- **lodową**, czyli twardy, przezroczysty lub biało-szary osad w formie bezkształtnej masy lodowej o strukturze amorficznej lub ziarnistej, powstający z zamarzających

na powierzchni przedmiotów przechłodzonych kropelek mgły w temperaturze od 0°C do około -2°C .



Rysunek 6. Wygląd różnych postaci sadzi:
A - sadź miękka [60], B - sadź twarda [61]

2.4. Osad ciekły

Osad ciekły to osad nieprzechłodzonych kropelek mgły. Tworzy się na zimnych, (*przeważnie pionowych*) powierzchniach (*których temperatura jest wyższa od 0°C*) od strony nawietrznej podczas pochmurnej i wietrznej pogody [51]. Przyczyną powstawania osadu ciekłego nie jest nocne wypromieniowanie, lecz adwekcja stosunkowo ciepłego i wilgotnego powietrza po poprzedzającej chłodnej pogodzie. Intensywność powstawania osadu ciekłego zależy od czasu trwania mgły, jej wodności i prędkości wiatru.

3. Znaczenie osadów atmosferycznych i depozycji mgielnej dla ekosystemów

Rosa odgrywa ważną rolę w równowadze wodnej w środowisku i wzroście roślinności [52]. Wraz z białą rosą stanowi ona część (*od 5 % do 10 %*) opadu rocznego liczonego wraz z rosą, a w okresach posusznych, ilość ta może się nawet niemal zrównywać z ilością wody z opadów atmosferycznych [62]. Ten rodzaj osadu atmosferycznego jest istotnym czynnikiem w gospodarce wodnej roślin, ze względu na to że:

- stanowi rezerwuar, z którego rośliny są zasilane w wodę w okresach posusznych, skraca czas transpiracji (*w ciągu dnia, podczas pogody suchej i gorącej, często obserwuje się więdnienie roślin jako wynik znacznej utraty wilgoci w drodze parowania, w tych warunkach formująca się w nocy rosa oddziałuje na rośliny w sposób orzeźwiający [11]*);

- umożliwia bezpośrednie pobieranie wody przez nadziemne części roślin;
- zmywa kurz z liści;
- odgrywa rolę w redukowaniu strat wody zawartej w glebie przez odparowanie [63];
- wpływa korzystnie na przetrwanie sadzonek, wzrost roślin i plony roślin uprawnych (*zwłaszcza na terenach, gdzie opady rosy mogą przewyższać opady deszczu podczas susz* [64, 65]);
- jest stałym źródłem wody (*choć dostarczane ilości są stosunkowo niewielkie* [52]).

Rosa wpływa na szereg procesów zachodzących zarówno w części nieożywionej środowiska jak i na przebieg procesów życiowych wielu organizmów ze względu na to, że:

- odgrywa główną rolę w zasobach wodnych dla mikroorganizmów, owadów i porostów [66];
- przyczynia się do rozwoju bakterii i infekcji grzybnych, ale stanowi również dobre źródło informacji w kontroli chorób roślin [67];
- zmniejszona prężność pary w pobliżu kropli rosy pozwala na rozpoczęcie procesu fotosyntezy;
- wywiera wpływ na proces wietrzenia skał poprzez umożliwienie spożywania porostów obrastających skały przez ślimaki [68];
- zapobiega powstawaniu silniejszych przymrozków (*wskutek wydzielania się przy jej powstawaniu znacznych ilości ciepła kondensacji*);
- powoduje poprawę wilgotności gleby i kształtowanie się węd.

Na podstawie opublikowanych wyników doświadczeń przeprowadzonych na przestrzeni ostatnich kilkudziesięciu lat może wydawać się, iż szron i sadz wywierają niekorzystny wpływ na roślinność. Badania dotyczące ich oddziaływania na florę wynikały z dążności do wykrycia przyczyn rozległego obumierania lasów na terenach górskich, gdzie w okresie zimowym osady te występują szczególnie obficie. Dlatego też tym zjawiskom atmosferycznym naukowcy przypisują największy udział w niszczeniu obszarów leśnych [69]. Fakt ten wynika z mechanizmu ich powstawania, a gromadzenie zanieczyszczeń występuje tu z większą intensywnością niż w przypadku innych form mokrej depozycji. Szczególnie intensywny przebieg ma depozycja zanieczyszczeń ze źródeł antropogenicznych na obszarze lasów wzdłuż grzbietów górskich. W czasie wiosennych roztopów korzenie drzew są bardziej narażone na ekspozycję roztworów wodnych charakteryzujących się wyższym stężeniem jonów niż ma to miejsce w przypadku roślin otulonych śniegiem i znajdujących się w znacznej odległości od terenów górskich, najbardziej narażonych na negatywny wpływ osadów.

Występowanie szronu czy sadzi przez dłuższy okres czasu można uważać za rodzaj bariery ochronnej dla roślinności przed negatywnym wpływem środowiska [67, 70, 71]. Luźna budowa sadzi umożliwia w ciągu długiego okresu zimowego pochłanianie różnorodnych składników gazowych znajdujących się w powietrzu. Substancje chemiczne zgromadzone w strukturze sadzi podczas wiosennego topnienia są wprowadzane do gleby wraz z wodami roztopowymi [11]. Podczas przymrozków może nastąpić kumulacja soli mineralnych, jak również proces gromadzenia zanieczyszczeń, szczególnie na obszarach, na których występuje duża intensywność procesu emisji zanieczyszczeń do atmosfery [72].

Stałe osady atmosferyczne mają istotne znaczenie dla określonych gałęzi gospodarki (*energetyka, transport lotniczy i samochodowy*) np. przy dostatecznie grubej warstwie osadu powstaje nadmierne obciążenie przewodów energetycznych, stwarzając niebezpieczeństwo ich zerwania [69, 73].

Mgła odgrywa ważną rolę w bilansie promieniowania, gdyż odbija i absorbuje promieniowanie emitowane przez Słońce oraz zmienia właściwości optyczne atmosfery i czas życia chmur, co związane jest z efektem cieplarnianym [74]. Jej występowanie ogranicza widoczność [75], a na obszarach wysoko uprzemysłowionych obserwuje się intensywną, gęstą mgłę zmieszaną m.in. z dymem, spalinami samochodowymi, popiołem, sadzą (*smog typu londyńskiego*). Na terenach suchych mgła stanowi dodatkowe źródło wody wykorzystywanej w gospodarstwach domowych i rolnictwie [76]. Jej występowanie ułatwia proces oczyszczania atmosfery z zanieczyszczeń przenosząc je na powierzchnię ziemi, aczkolwiek zanieczyszczenia te negatywnie wpływają na rośliny, niszcząc je przez skażenie gleby lub bezpośredni kontakt (*np. kwaśna mgła niszcząca lasy*) [77, 78].

Nie łatwo jest jednoznacznie określić znaczenie osadów atmosferycznych i depozycji mgielnej dla ekosystemów, co ma związek z nieregularnością ich występowania oraz różnorodnością form ściśle zależną od warunków meteorologicznych. Z całą pewnością ich rolę należy rozpatrywać indywidualnie dla terenów o charakterystycznym dlań ukształtowaniu, w zależności od stopnia zanieczyszczenia atmosfery. Nie ma natomiast wątpliwości, że efektem występowania osadów atmosferycznych jest możliwość monitorowania stanu zanieczyszczenia środowiska.

4. Problemy analityki próbek osadów atmosferycznych

W tabeli 2 przedstawiono podstawowe problemy i wyzwania związane z analityką próbek osadów atmosferycznych i możliwe sposoby ułatwiające ich rozwiązanie.

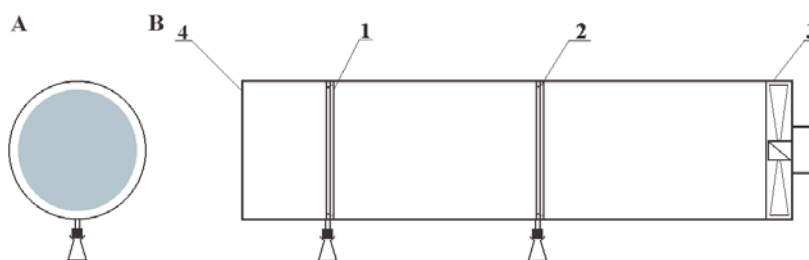
Tabela 2. Problemy i wyzwania związane z analityką próbek osadów atmosferycznych i sposoby prowadzące do ich rozwiązania

Problem	Komentarz	Zalecany sposób postępowania
<ul style="list-style-type: none"> ▪ sezonowość powstawania osadów atmosferycznych 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ roczna liczba dni z rosą w części nizinnej Polski wynosi od 100 do 160, natomiast na terenach górskich od 10 do 30 ▪ roczna liczba dni z mgłą w części nizinnej Polski wynosi od 35 do 310 na terenie górskim [79] ▪ roczną liczbę dni ze szronem szacuje się od 20 (<i>północna część kraju</i>) do 80 (<i>centralna część kraju</i>), przy czym na szczytach górskich nawet mniej niż 10 dni ▪ roczną liczbę dni z sadzią szacuje się od 2 do 10 (<i>centralna część kraju</i>), przy czym na szczytach górskich nawet od 170 do 180 (<i>Tatry, Sudety</i>) 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ dłuższy okres monitorowania
<ul style="list-style-type: none"> ▪ trudny dostęp do próbników o pełnej charakterystyce metrologicznej ▪ wpływ materiałów konstrukcyjnych próbników i sposobu pobierania osadów atmosferycznych na ich skład chemiczny 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ możliwość występowania oddziaływań typu efekt pamięci ścianki (<i>wall memory effect</i>) czy zanieczyszczeń krzyżowych (<i>cross contamination</i>) 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ stosowanie próbników wykonanych z odpowiednich materiałów ▪ nieinwazyjna konserwacja próbki (<i>np. poprzez obniżenie temperatury przechowywania próbki</i>)
<ul style="list-style-type: none"> ▪ mała objętość próbki 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ czynnikami wpływającymi na ilość powstającej rosy są: wysokość n.p.m. (<i>średnia ilość rosy wzrasta o około 0,015 mm na 100 m, niższe nocne temperatury występują na większych wysokościach ułatwiając kondensację pary wodnej</i>), odległość od morza (<i>ze wzrostem odległości od morza następuje spadek ilości rosy</i>) [64] 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ przeprowadzenie operacji derywatywacji analitów ▪ korzystanie z metodyk analitycznych umożliwiających oznaczanie wybranych składników w próbkach o małej objętości
<ul style="list-style-type: none"> ▪ niskie i bardzo niskie poziomy stężenie oznaczanych analitów ▪ specyficzny skład matrycy, możliwość występowania interferencji od innych składników próbki charakteryzujących się podobnymi właściwościami fizykochemicznymi i występującymi w próbce niekiedy na wyższych poziomach stężeń niż anality 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ duża zmienność poziomów stężeń oznaczanych związków zarówno w czasie jak i w przestrzeni, co związane jest to z porą roku i fazą określonego okresu formowania się osadów atmosferycznych 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ zastosowanie właściwych technik przygotowania próbek do analizy i wysokosprawnych technik rozdzielania ▪ stosowanie czułych technik analitycznych
<ul style="list-style-type: none"> ▪ utrudniony dostęp lub brak odpowiednich wzorców i materiałów odniesienia niezbędnych do walidacji stosowanych metodyk analitycznych, kalibracja przyrządów kontrolno-pomiarowych ▪ prawdopodobieństwo obarczenia wyniku końcowego dużą niepewnością pomiaru 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ kłopoty z zapewnieniem odpowiedniego poziomu wiarygodności wyników pomiarowych jako źródła informacji analitycznej 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ przestrzeganie specyficznych wymogów związanych z analityką śladów [80]

4.1. Pobieranie próbek osadów atmosferycznych i depozycji mgielnej

Niezbędnym warunkiem do przeprowadzenia badań analitycznych próbek osadów atmosferycznych jest konieczność posiadania urządzeń do zbierania lub pobierania próbek, które będą spełniały wymogi dobrej praktyki laboratoryjnej. Bardzo ważnym etapem pobierania próbki jest odpowiednie przygotowanie próbnika. Sprowadza się ono przede wszystkim do oczyszczenia jego powierzchni przed etapem pobierania próbek. Procedura czyszczenia obejmuje m.in. mycie za pomocą wody dejonizowanej [81-83] i/lub na przykład płukanie za pomocą acetonu [84]. Powierzchnia naczyń, która będzie w kontakcie ze zbieraną próbką musi być również przemyta wodą z detergentem [85], wodnym roztworem kwasu azotowego [85], wodą destylowaną i na końcu płukana za pomocą wody dejonizowanej [74, 86].

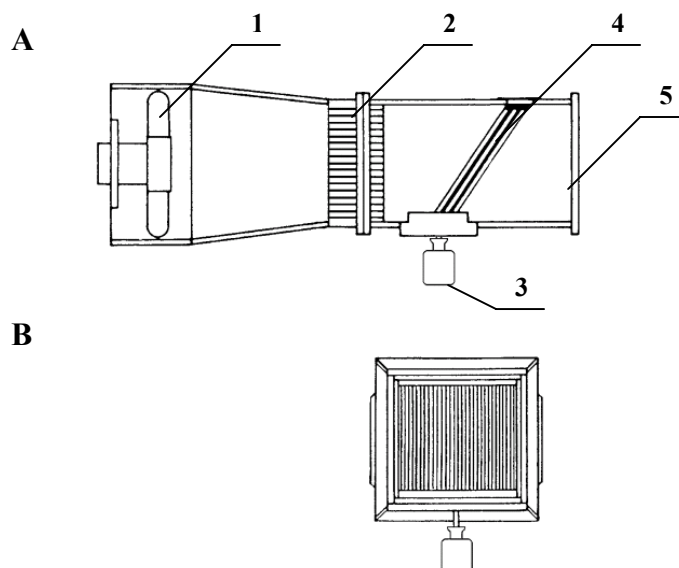
Pobieranie próbek mgły i wody z chmur jest niewątpliwie bardziej skomplikowane niż pobieranie próbek wody opadowej czy sływnej [87 - 90]. Pierwowzorami kolektorów stosowanych do zbierania tych specyficznych próbek ciekłych były próbniki wykorzystywane do ilościowych pomiarów meteorologicznych przychodu wody z chmur i mgły. Techniki zbierania tego typu próbek opierają się na standardowym sposobie pobierania suchych cząstek aerozolu dostosowanym do pobierania próbek ciekłych [91], poprzez określenie kryteriów projektowania tj. krzywe wydajności zbioru, średnica odcięcia (*ang. cutoff*) [92]. Próbniki stosowane do pobierania próbek mgły i wody z chmur można podzielić na dwie podstawowe kategorie ze względu na sposób wychwytywania kropeł wody. W przypadku pobierania próbek w sposób wymuszony przy pomocy wentylatorów (*lub pomp czy innych urządzeń elektrycznych*) ma się do czynienia z próbnikami aktywnymi, natomiast, gdy przepływ kropeł odbywa się na zasadzie swobodnego przepływu (*opadania na powierzchnię zbierającą*) - pasywnymi. W przypadku najprostszyc próbników jako powierzchnię zbierającą wykorzystuje się siatki z tworzyw sztucznych lub ze stali jako ekrany wyłapujące krople mgły (*rysunek 7*).



Rysunek 7. Schemat budowy próbnika ekranowego stosowanego do pobierania próbek mgły [93]:

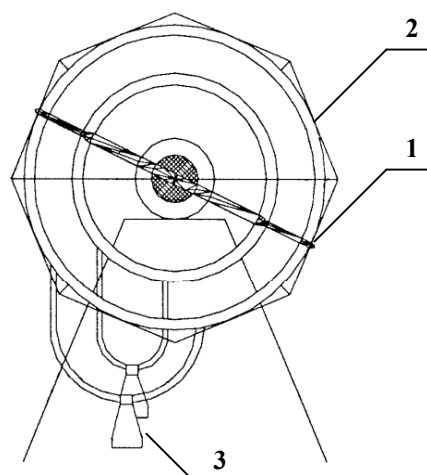
A - widok z przodu, B - widok z boku, 1, 2 - ekran, 3 - wentylator, 4 - wlot

Strunowy kolektor (*ang.* CASCC) skonstruowany na Politechnice Kalifornijskiej, którego schemat budowy przedstawiono na rysunku 8 [82, 94-96] jest przykładem aktywnego kolektora. Strumień powietrza zaciągany przez wentylator kierowany jest na teflonowe struny. Krople mgły i woda z chmur spływają dzięki sile grawitacyjnej i oporowi aerodynamicznemu wzdłuż strun do polietylenowych butli zbierających.



Rysunek 8. Schemat budowy aktywnego strunowego kolektora do pobierania próbek mgły i wody z chmur [97]: *A* - widok z boku, *B* - widok z przodu, 1 - wentylator, 2 - naprowadzanie przepływu, 3 - butelka zbierająca, 4 - ekran strunowy, 5 - wlot

Innym typem próbników są próbniki rotacyjne, którego przykładem może być kolektor, którego schemat budowy przedstawiono na rysunku 9 (*ang.* AV). Krople mgły

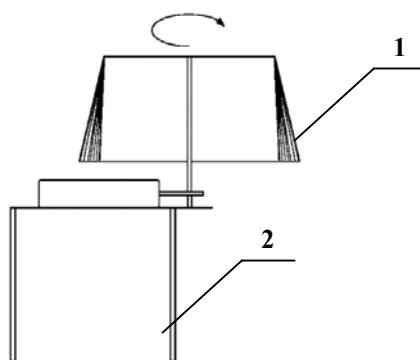


Rysunek 9. Schemat budowy rotacyjnego próbnika do pobierania próbek mgły [98]:
1 - obracający się pręt zbierający krople mgły, 2 - odbieralnik korytowy,
3 - butle odbierające zebraną próbkę

zderzają się z teflonowym, obracającym się drążkiem i są transportowane przy wykorzystaniu siły odśrodkowej do wykonanych z polietylenu koryt spływowych

(w kształcie okręgu), z których próbka trafia do butelek zbierających również wykonanych z polietylenu [98].

Próbnik (*ang.* ASRC), którego schemat budowy przedstawiono na rysunku 10, to typ kolektora pasywnego, który składa się z 150 strun o średnicy 0,41 mm każda, rozciągniętych między dwiema płytami. Próbnik obraca się wokół swojej pionowej osi z prędkością 100 obr./min. Krople mgły w wyniku zderzenia się z wirującymi strunami zbierają się w dolnej części próbnika, na płytce. Gdy próbnik zatrzymuje się, następuje zbieranie wody w wyniku uderzania w struny drewnianym młotkiem. Po zakończeniu pobierania woda z „pułapek” strunowych przenoszona jest do polietylenowych butelek. W tabeli 3 przedstawiono charakterystykę wybranych próbników stosowanych do pobierania próbek mgły i wody z chmur².



Rysunek 10. Schemat budowy strunowego próbnika do pobierania próbek mgły i wody z chmur [98]:

1 - nylonowe struny, 2 - silnik

Znane techniki zbierania próbek rosy pozwalają na ciągłą rejestrację procesu jej formowania się, pomiaru ilości oraz czasu jej trwania i można je podzielić na:

- optyczne, polegające na wizualnej ocenie ilości rosy;
- wolumetryczne, związane z pomiarem ilości zebranej rosy (*np. rosomierz objętościowy, gdzie powierzchnię chwytającą stanowi bibuła filtracyjna o średnicy 9 cm nasycona wodą* [99]).
- grawimetryczne, polegające na określeniu wzrostu wagi powierzchni zbierającej, gdzie wzrost wagi w mg jest proporcjonalny do ilości rosy w mm (*np. metoda płyty z tkaniną - ang. CPM* [64, 68]).

Przykładem urządzenia, którego zasada działania opiera się na technice grawimetrycznej, jest rosograf [65] skonstruowany na zasadzie wagi analitycznej, na ramieniu której jako chwytник rosy znajduje się darń w blaszanym pojemniku. W tabeli 4 przedstawiono charakterystykę wybranych próbników stosowanych do zbierania próbek rosy.

² w celu łatwiejszej identyfikacji próbników podano ich nazwy handlowe

Tabela 3. Podstawowe parametry charakteryzujące próbniki stosowane do zbierania próbek mgły i wody z chmur

Próbnik* (<i>typ</i>)	Charakter powierzchni zbierającej próbniaka (<i>material, wielkość</i>)	Szybkość zbierania [ml/min]	Średnica zbieranych kropeł [μm]	LWC [g/m ³]	Natężenie przepływu strumienia powietrza [m ³ /min]	Uwagi
1	2	3	4	5	6	7
Próbniki aktywne						
<i>TFI</i>			5-12		150-200	możliwość regulowania szybkości wlotu powietrza w zależności od średniej prędkości wiatru [91]
<i>CSU</i>	teflonowa powierzchnia		4,5-29			frakcjonowanie próbki według wielkości kropli [100]
Próbniki aktywne - strunowe						
<i>SSS</i>	teflonowe włókna nawleczone na pręty	50-200 /50-180	3-100	0,1-0,3		struny umieszczone pod kątem 35° [101]
<i>HVFS</i>	czterowarstwowy ekran z teflonowymi włóknami	16,7			4400	wentylator o średnicy 50 cm [84, 102, 103]
<i>CWP</i>	teflonowe struny o d = 0,78 mm					wyklucza krople deszczu o d ≥ 200 μm przy szybkości wiatru ≤ 10 m/s [72, 104, 105]
<i>CASCC</i>	teflonowe struny o d = 508 μm	2	3,5	0,1	24,5	struny umieszczone pod kątem 35° [67, 70, 71, 95, 96, 106-108]
<i>CHRCC</i>	pręty ze stali nierdzewnej	0,44	7,7	0,1	6,3	system grzewczy umożliwia zbieranie próbek w temperaturze poniżej 4,5°C [91, 109]

Tabela 3 c. d.

1	2	3	4	5	6	7
Próbniki rotacyjne						
<i>CRAC</i>	teflonowa powierzchnia		20		5	rotacyjne ramię zewnętrzne obraca się z prędkością 1700 obr./min [110 - 112]
<i>RSS</i>	ekran ze stali nierdzewnej	8,3-16,7		0,024-0,08	160	ekran o d = 50 cm obraca się dookoła osi centralnej z prędkością 720 obr./min [84]
<i>AV</i>	teflonowy drążek					drążek obraca się z prędkością 3450 obr./min [98]
<i>ASRC</i>	wirujące nylonowe struny o d = 0,41 mm rozciągnięte między płytami					próbnik obraca się wokół swojej pionowej osi z prędkością 100 obr./min, istnieje wersja aktywna i pasywna próbnika [113 - 119]
Próbniki pasywne						
<i>Passive Collector</i>	nylonowe struny o d = 0,2 mm rozciągnięte między dyskami					powierzchnia zbierania wynosi 314 m ² [120]
<i>AMC/WPI</i>	teflonowe struny					system przegród, struny umieszczone w głębi próbnika [121]
<i>Passive Sampling System</i>	teflonowe struny o d = 0,3 mm zawieszona na walcowatej konstrukcji	15-25/120				uruchamianie i zamykanie próbnika reguluje czujnik mgły oparty na punkcie rosy i czujnik deszczu [122]

*nazwa handlowa próbnika

Tabela 4. Charakterystyka wybranych próbników stosowanych do zbierania próbek rosy

Rodzaj powierzchni kolektora	Wymiary (mm x mm)	Głębokość tacy kolektora (mm)	Uwagi
teflon*	310 x 307	3	
szklana płyta (<i>Pyrex</i>)	300 x 298	3	
stal nierdzewna	303 x 228	0,5	kolektory umieszczano na 10 cm bloku z pianki polistyrenowej [123]
aluminium	303 x 226	1	
teflon pokryty stalą nierdzewną	303 x 228	0,5	
teflon pokryty aluminium	303 x 226	1	
tworzywo sztuczne	2000 x 2000 2500 x 2500	0,05	krople rosy formują się na powierzchniach nieznacznie skierowanych w dół folii i są zbierane za pomocą strzykawki do butelek o pojemności 100 i 250 cm ³ [124]
szkło	1000 x 1000	1	aby zapewnić formowanie się rosy tył kolektora wykonany jest z aluminium [125]

*teflon - PTFE

Próbniki o najprostszej konstrukcji, stosowane do zbierania próbek szronu i sadzi, stanowią płaskie kolektory wykonane z takich materiałów jak teflon, stal ocynkowana czy też nylonowe druty [126, 127]. Bardzo często szron osadza się na niektórych elementach kolektorów wody z chmur [72, 128]. Podstawowe parametry charakteryzujące wybrane próbniki stosowane do zbierania próbek szronu i sadzi zestawiono w tabeli 5. Szczegółowy przegląd rozwiązań konstrukcyjnych próbników stosowanych do pobierania próbek mgły i wody z chmur, rosy, szronu i sadzi przedstawiono w już opublikowanych pracach [129-131].

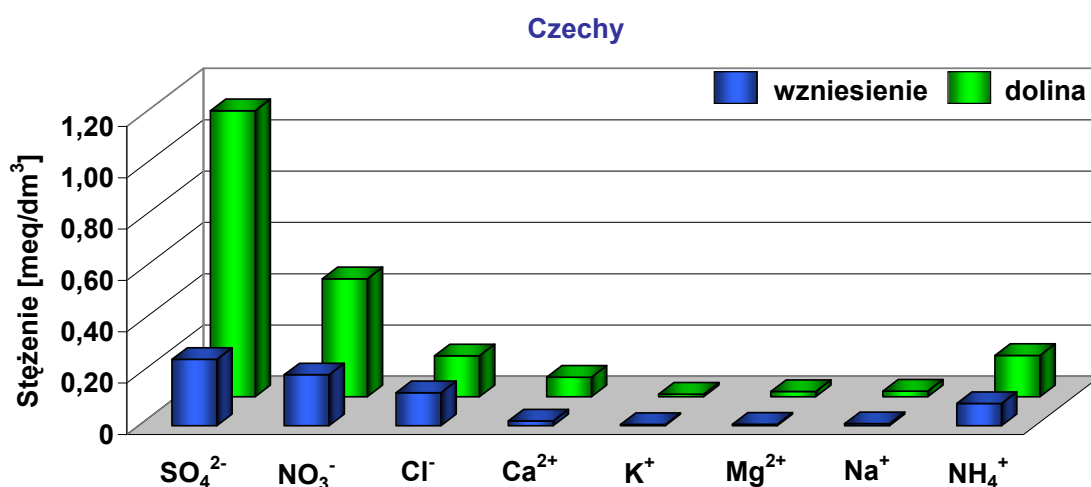
Tabela 5. Charakterystyka wybranych próbników stosowanych do zbierania próbek szronu i sadzi

Rodzaj powierzchni kolektora	Wymiary (cm ²)	Usytuowanie próbniaka w trakcie operacji zbierania próbek (nad poziomem gruntu)	Uwagi
polietylen	400	wysokość 1 m	możliwość zmierzenia wymiarów zgromadzonego osadu oraz dokonanie opisu jego wizualnego wyglądu za pomocą fotografii [67]
polietylen	3600	wysokość 2-3 m	okres gromadzenia osadu wynosi całą dobę [71]
polichlorek winylu	929	wysokość 1 m [70]	
teflon			warstwa teflonu przymocowana za pomocą taśmy dwustronnej do polistyrenowego bloku o grubości 3 cm [132]

5. Dane literaturowe na temat składu chemicznego próbek osadów atmosferycznych i depozycji mgielnej

Udział poszczególnych składników w różnych formach mokrej depozycji determinowany jest przez ich właściwości oraz warunki meteorologiczne, które decydują o rozproszeniu oraz transformacji niektórych z nich podczas transportu atmosferycznego (*kierunek i prędkość napływu mas powietrznych z rejonów, gdzie zlokalizowana jest duża ilość emiterów, częstość i wielkość występowania opadów i osadów atmosferycznych*). Skład chemiczny próbek osadów i opadów atmosferycznych może dostarczyć informacji o pochodzeniu zanieczyszczeń (*źródła lokalne czy też wynik transportu na duże odległości*).

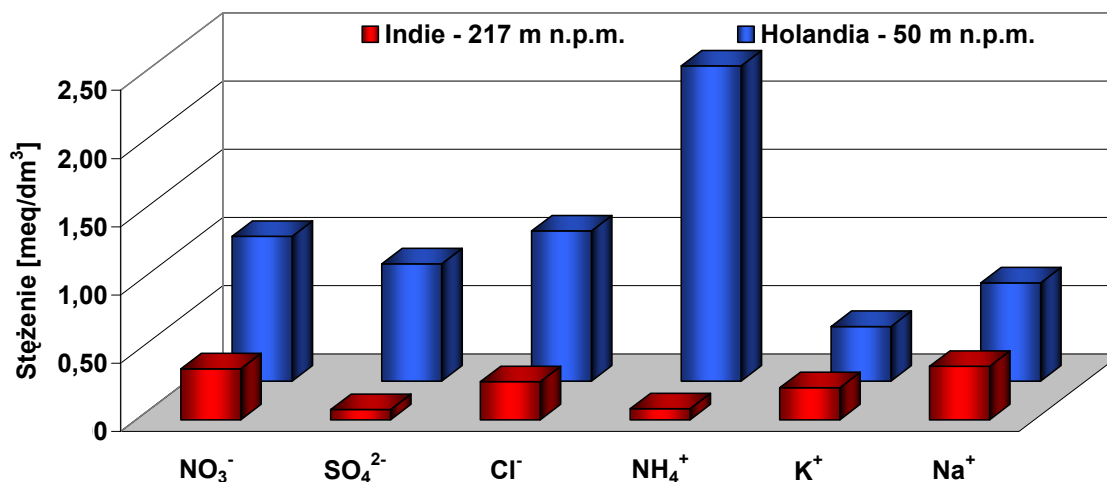
Z danych literaturowych wynika, iż skład chemiczny próbek szronu i sadzi zależy w głównej mierze od kierunku wiatru, a tym samym od stopnia zanieczyszczenia powietrza ze źródeł antropogenicznych. Największe objętości próbek sadzi zebrano z miejsc znajdujących się od strony nawietrznej, które były intensywnie omywane przez wiatr [72, 127, 133]. Na ilość zbieranych próbek osadów istotnie wpływa także rzeźba terenu. Można stwierdzić stosunkowo wysokie stężenia jonów w próbkach osadów zebranych w dolinach, gdzie następuje kumulacja zanieczyszczeń atmosferycznych (*patrz rysunek 11*).



Rysunek 11. Oznaczone stężenia jonów w próbkach sadzi zebranych na terenie Czech podczas napływu mas powietrza znad doliny i znad wzniesień [128]

Badania poziomów stężeń zanieczyszczeń w próbkach mgły i wody z chmur [126, 127, 134 - 145] wykazały, że stężenia zanieczyszczeń w nich zawartych są przeważnie wyższe niż w próbkach różnych form opadu atmosferycznego (*wynika to z faktu wchłaniania zanieczyszczeń z warstwy granicznej*) i przyczyniły się do podjęcia stałego monitoringu tych form mokrej depozycji [57, 146 - 151]. Jak wynika z danych

przedstawionych na rysunku 12 stężenia oznaczanych składników w próbkach wody z mgły maleją wraz ze wzrostem wysokości (n.p.m.) usytuowania punktów zbierania próbek.



Rysunek 12. Oznaczone stężenia wybranych jonów w próbkach mgły zebranych w punktach zlokalizowanych na różnej wysokości (n.p.m.) [75, 104]

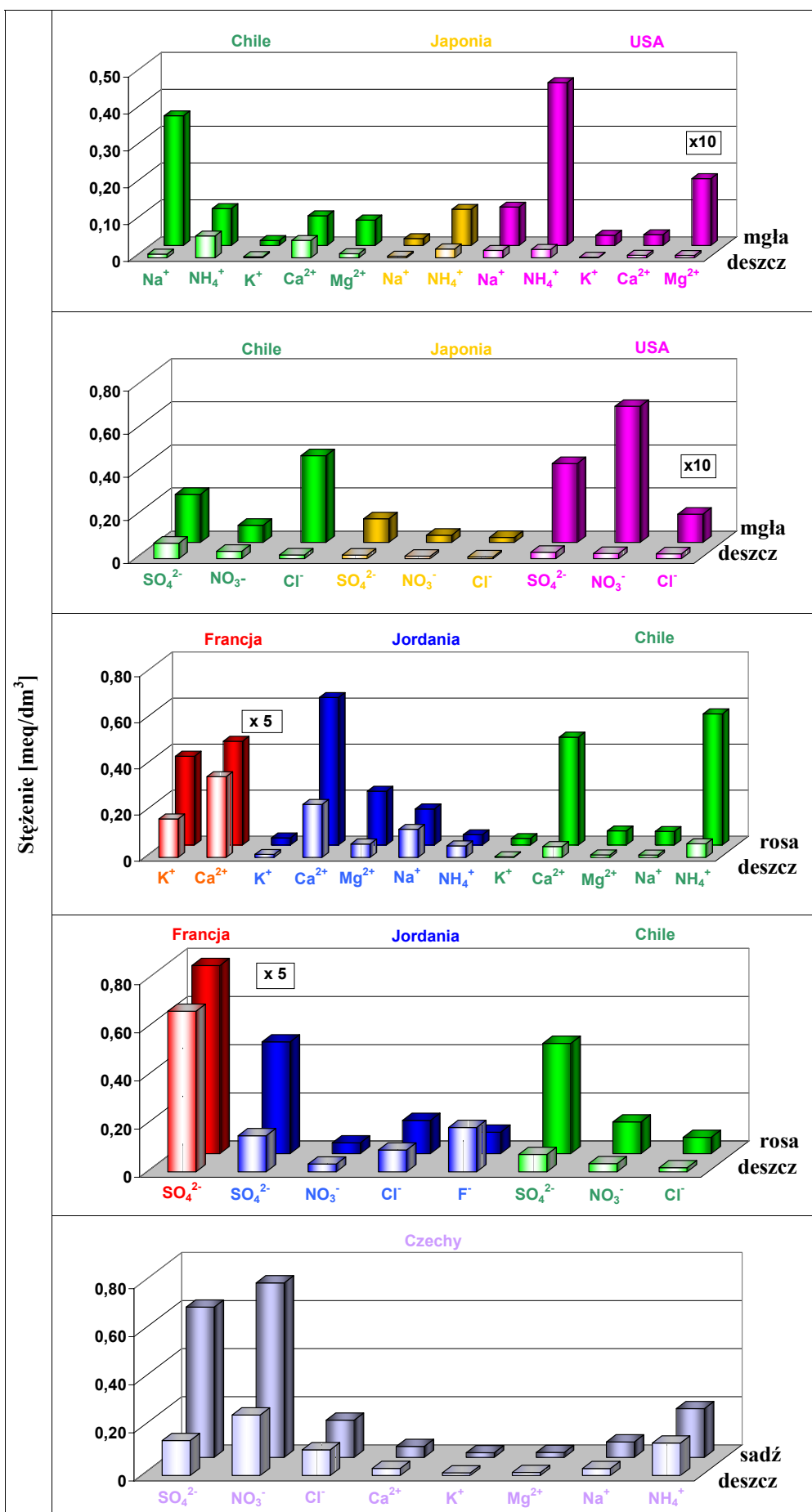
W tabeli 6 zestawiono dane dotyczące poziomów stężeń wybranych związków nieorganicznych i organicznych oznaczonych w próbkach osadów atmosferycznych i depozycji mgielnej. Wyniki badań próbek osadów atmosferycznych potwierdziły fakt, że stężenia niektórych zanieczyszczeń w tego rodzaju próbkach są średnio 2-3 razy większe niż w próbkach opadów atmosferycznych pobranych z tych samych terenów (*rysunek 13*). Kontrola składu jakości wody tworzącej rosę, szron czy sadz, a przede wszystkim oznaczania w niej stężenia składników śladowych i ultraśladowych, może stać się wartościowym wskaźnikiem oceny stopnia zanieczyszczenia atmosfery.

Tabela 6. Oznaczone stężenia związków nieorganicznych i organicznych w zebranych próbkach osadów atmosferycznych i depozycji mgielnej

Forma osadu atmosferycznego	Nazwa handlowa próbника / rodzaj powierzchni próbника	Anality	Zakres stężeń [mg/dm ³]	Technika oznaczeń końcowych
1	2	3	4	5
Woda z mgły	<i>CRAC</i> [111, 110, 152, 153]	NO ₃ ⁻	0,37-490	IC
		SO ₄ ²⁻	2,59-99,8	
		Cl ⁻	0,67-195	
		NH ₄ ⁺	0,77-51,5	kolorymetria
		Ca ²⁺	0,60-39,0	AAS
		K ⁺	0,080-5,77	
		Mg ²⁺	0,11-41,2	
		Na ⁺	0,23-139	
		pH	1,94-6,17	pH-metr
		formaldehyd	0,50-2,30	HPLC-UV
		acetaldehyd	0,0070-0,17	
		benzaldehyd	0,080-0,32	
	<i>CASCC</i> [95, 107, 154 - 158]	NO ₃ ⁻	4,72-1792	IC
		SO ₄ ²⁻	0,013-1196	
		Cl ⁻	0,0027-86,5	
		NH ₄ ⁺	0,38-464	kolorymetria
		Na ⁺	0,21-44,5	AAS; ICP-AES
		K ⁺	0,23-2,67	
		Al	14,0-903 µg/dm ³	AAS
		Ni	0,80-42,8	
		Pb	3,40-61,4	
		Cd	0,30-8,70	
		Cu	2,50-56,8	
		Sb	0,80-5,70	
		Se	1,10-11,5	
		pH	2,33-7,43	pH-metr
		przewodnictwo	17,0-452 µS/cm	konduktometr
		fenantren	0,028-0,17 µg/dm ³	GC-MS
		fluoranten	0,0020-0,095	
		piren	0,013-0,29	
	<i>ASRC</i> [57, 86, 159, 160]	NO ₃ ⁻	0,22-23,1	IC; HPLC
		SO ₄ ²⁻	<0,50-36,4	
		F ⁻	<0,10-1,48	IC
		Cl ⁻	<0,10-27,9	IC; HPLC
		Ca ²⁺	<0,10-11,1	IC; FAAS
		K ⁺	<0,080-0,93	IC; HPLC
		Mg ²⁺	0,020-1,79	IC; FAAS
		Na ⁺	0,080-15,7	IC; HPLC
		NH ₄ ⁺	0,32-3,19	
		B	<0,070-0,22	ICP-ES
		Cd	<0,0020	
		Cr	<0,010	
		Cu	<0,010	
		Fe	<0,020-0,86	
		Mn	<0,0030-0,24	
		Ni	<0,010	
		Pb	<0,030-0,27	
		Zn	<0,010-1,03	
		pH	3,46-6,69	pH-metr
	<i>HVFS</i> [102, 103]	diazynon	0,15-4,80 µg/dm ³	GC-NPD;GC-MS
		malation	0,14-8,70	
		metidation	0,036-0,22	
		chlorotalonil	4000-17000	
		endosulfan	<500-10000	
		trójfluralina	<100-1000	

Tabela 6 c. d.

1	2	3	4	5
	<i>CWP</i> [72, 104, 105]	NO ₃ ⁻ SO ₄ ²⁻ F ⁻ Cl ⁻ Ca ²⁺ Na ⁺ K ⁺ Mg ²⁺ NH ₄ ⁺ pH	0,25-284 0,53-163 0,020-0,67 0,60-24,7 0,020-16,0 0,090-8,33 0,12-19,5 0,060-5,50 0,054-80,5 2,41-6,36	
		przewodnictwo	23,2-854 μS/cm	
Sadź	<i>CWP</i> [72]	NO ₃ ⁻ SO ₄ ²⁻ F ⁻ Cl ⁻ Zn ²⁺ Mn ²⁺ Mg ²⁺ Na ⁺ K ⁺ Ca ²⁺ NH ₄ ⁺ Fe ²⁺ Al ³⁺ Sr ²⁺ pH	0,30-17,9 0,70-48,8 0,020-0,98 1,47-28,6 0,010-1,49 0,0050-0,18 0,020-1,56 0,070-17,6 0,10-9,14 0,060-7,38 0,020-12,5 0,020-0,57 0,020-1,29 0,030-0,050 3,47-6,87	
		przewodnictwo	6,65-252 μS/cm	
	ekranowy pasywny kolektor / polichlorek winylu [70]	SO ₄ ²⁺ Cl ⁻ Na ⁺ K ⁺ Mg ²⁺ Ca ²⁺ NH ₄ ⁺ NO ₃ ⁻ pH	0,88 0,65 0,29 0,14 0,060 0,21 0,31 0,77 5,69	
Rosa	polietylen [161]	SO ₄ ²⁻ Cl ⁻ Ca ²⁺ K ⁺ pH	nw-375 nw-2275 nw-90,0 nw-30,0 4,40-7,30	
	teflon [162]	NO ₂ ⁻ NO ₃ ⁻ SO ₄ ²⁻ Cl ⁻ NH ₄ ⁺ Ca ²⁺ K ⁺ Mg ²⁺ Na ⁺ pH	2,16-8,14 5,77-14,8 8,50-43,2 0,99-3,05 7,54-13,5 5,68-14,1 0,27-3,12 0,69-2,83 0,34-2,94 5,40-6,60	elektroforeza kapilarna spektrometria FAES pH-metr



Rysunek 13. Oznaczone stężenia jonów w próbkach mokrej depozycji zebranych na różnych terenach [112, 125, 128, 161- 163]

II. CEL PRACY

Dynamika atmosfery powoduje, iż stanowi ona główną drogę rozprzestrzeniania zanieczyszczeń i ich transportu w postaci pyłów, gazów i aerozoli między poszczególnymi elementami środowiska. Zanieczyszczenia te, w zależności od swoich właściwości oraz panujących na danym terenie warunków meteorologicznych, ulegają rozproszeniu oraz transformacji podczas transportu atmosferycznego i powracają na powierzchnię ziemi (*niekiedy w bardzo dużej odległości od źródeł emisji*) wraz z osadami i opadami atmosferycznymi. Ilość i skład zanieczyszczeń zawartych w próbkach różnych form depozycji mokrej zależy od:

- stopnia zanieczyszczenia powietrza, a zatem od rodzaju i liczby zakładów przemysłowych na danym terenie, rodzaju nawierzchni ulic, intensywności ruchu samochodowego;
- warunków meteorologicznych tj. ruchu mas powietrza, charakteru i kierunku cyrkulacji atmosferycznej, wysokości i intensywności opadu;
- stratyfikacji termicznej atmosfery.

Poziom zainteresowania osadami atmosferycznymi, jako potencjalnymi źródłami informacji o stanie atmosfery i procesach w niej zachodzących, jest w naszym kraju stosunkowo niski. Świadczy o tym znikoma liczba opublikowanych prac, które dotyczą przede wszystkim zagadnień morfologii osadów, natomiast brak jest w nich szczegółowych informacji o badaniach analitycznych. Znaczenie osadów jest istotne tym bardziej, że stężenia zawartych w nich zanieczyszczeń są kilkakrotnie wyższe niż w opadach atmosferycznych, co potwierdzają dane literaturowe. Można wyrazić przekonanie, że biorąc pod uwagę różnorodność i ilość poszczególnych transportowanych składników, osady atmosferyczne mogą być traktowane jako dogodny materiał do badań w celu uzyskania informacji o stopniu zanieczyszczenia atmosfery.

Celem badań, realizowanych w ramach pracy doktorskiej, jest określenie poziomu stężeń szeregu toksycznych składników śladowych obecnych w próbkach osadów atmosferycznych zbieranych na terenie wytypowanych aglomeracji miejskich wyraźnie różniących się pod względem położenia geograficznego (*szerokość geograficzna, wysokość nad poziomem morza, odmienne warunki klimatyczne*) jak również poziomu antropopresji.

Program badawczy będzie realizowany przez interdyscyplinarny zespół złożony z pracowników następujących jednostek:

- Katedra Chemii Analitycznej Wydziału Chemicznego Politechniki Gdańskiej;
- Zakład Meteorologii i Klimatologii Uniwersytetu Wrocławskiego;
- Wydział Biologii, Geografii i Oceanologii Uniwersytetu Gdańskiego;
- Wydział Leśny Akademii Rolniczej w Krakowie;
- Stacja Ekologiczna Jezioro Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu;
- Centralne Laboratorium Chemiczne Państwowego Instytutu Geologicznego w Warszawie.

Realizację tak zaplanowanego projektu badawczego umożliwić ma ocena przydatności stosowanych już w praktyce metodyk analitycznych, służących do oznaczania wybranych zanieczyszczeń w próbkach o małej objętości i charakteryzujących się złożonym składem matrycy. W celu zapewnienia i kontroli jakości uzyskiwanych wyników, zakres wykonywanych prac obejmować będzie przeprowadzenie procesu walidacji metodyki oznaczania wybranych jonów z wykorzystaniem techniki chromatografii jonowej (*analiza próbek certyfikowanych materiałów odniesienia, uczestnictwo w porównaniu międzylaboratoryjnym*).

Przeprowadzone studia literaturowe stanowić będą podstawę do wyboru odpowiednich urządzeń (*zgodnie z zasadami dobrej praktyki laboratoryjnej*) do zbierania próbek osadów atmosferycznych [129 - 131].

Biorąc pod uwagę aspekty typowo chemiczne planowane badania będą obejmowały oznaczanie takich składników i parametrów fizykochemicznych jak:

- odczyn pH;
- przewodnictwo elektrolityczne;
- aniony i kationy (F^- , Cl^- , Br^- , NO_2^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+});
- nadtlenek wodoru;
- metale (Li, Be, Bi, B, As, Se, Rb, Sr, Al, V, Cr, Fe, Mn, Co, Ni, Cu, Mo, Ag, Cd, Sn, Sb, Cs, Ba, Pb, Zn, Tl, U);
- formaldehyd;
- suma zawartości fenoli;
- sumaryczne wskaźniki stopnia zanieczyszczenia środowiska (*TC, TIC, TOC*).

Przeprowadzone badania umożliwią:

- uzyskanie informacji jakościowych i ilościowych dotyczących zanieczyszczenia powietrza obszarów o różnym stopniu urbanizacji na podstawie analizy próbek rosy, szronu, sadzi i osadu ciekłego zebranych z różnych, oddalonych od siebie miejsc;
- zbadanie wpływu czynników meteorologicznych (*tj. masy powietrza, charakter i kierunek cyrkulacji atmosferycznej, poziomy gradient ciśnienia*) na chemizm poszczególnych form mokrej depozycji;
- przeprowadzenie porównania jakości osadów i opadów atmosferycznych dla poszczególnych obszarów naszego kraju z danymi literaturowymi;
- uzyskanie informacji o drogach transportu szerokiej grupy ksenobiotyków w środowisku i ich wpływie na biotę.

Zintegrowane podejście, polegające na jednoczesnym wykorzystaniu danych pomiarowych oraz informacji meteorologicznych i klimatycznych, pozwoli na pogłębioną analizę stanu środowiska. Zastosowanie technik chemometrycznych, na etapie obróbki wieloparametrowych zbiorów danych pomiarowych, pozwoli na uzyskanie dodatkowych informacji o istniejących współzależnościach pomiędzy zawartością poszczególnych analitów i wartością parametrów fizykochemicznych a miejscem pobierania poszczególnych typów osadów atmosferycznych.

III. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

1. Odczynniki, wzorce, materiały odniesienia i aparatura pomiarowa

W trakcie badań stosowano odczynniki, wzorce i materiały odniesienia, których charakterystykę przedstawiono w tabeli 7, natomiast w tabeli 8 zestawiono podstawowe informacje o wykorzystanych urządzeniach kontrolno-pomiarowych.

Tabela 7. Stosowane odczynniki, wzorce i materiały odniesienia

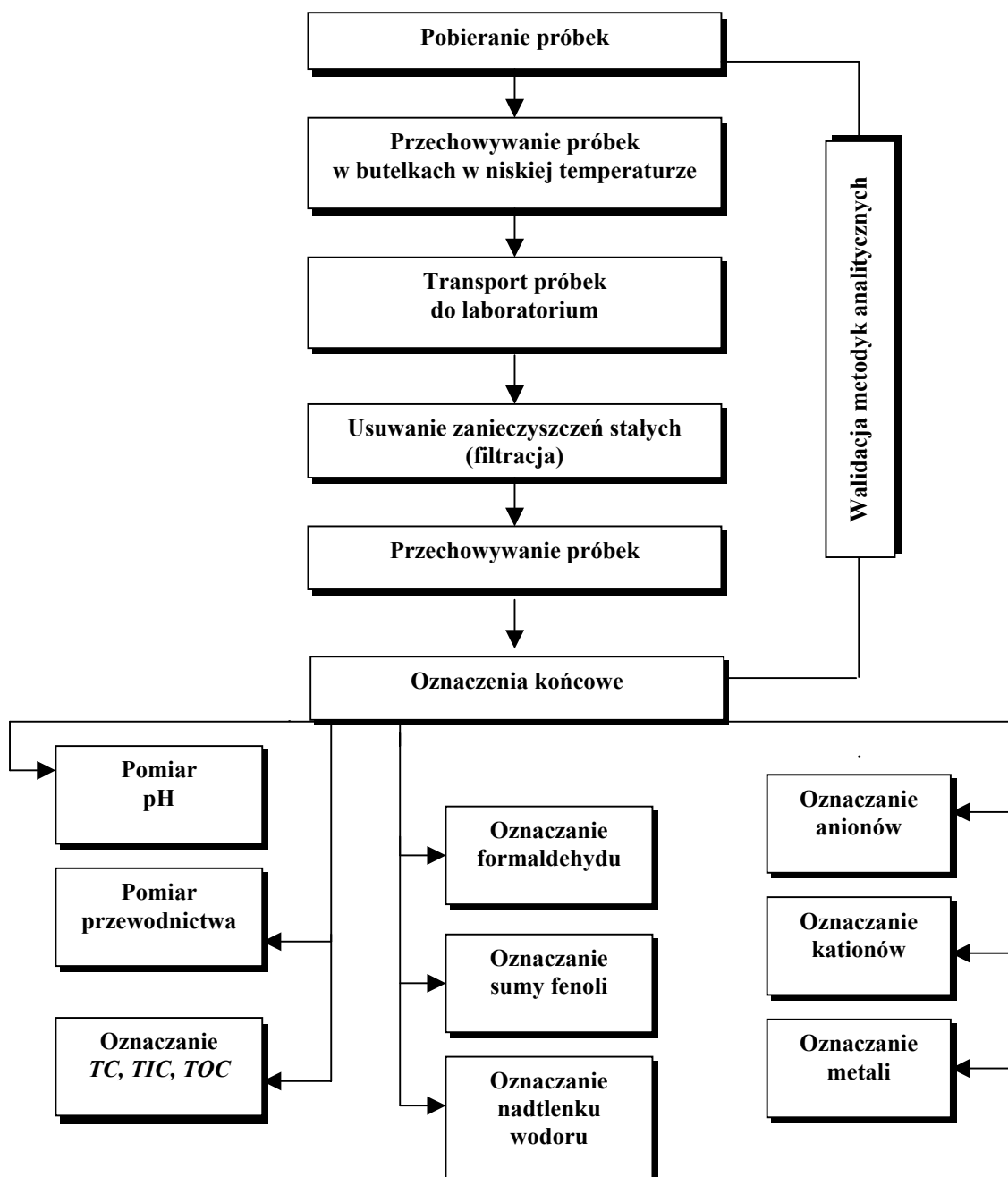
	Woda dejonizowana (<i>zawartość TOC</i> : 1-3 ppb C)	Millipore, USA
	Chloran (VII) magnezu	GFS Chemicals, USA
	Roztwór anodowy Roztwór katodowy	UIC INC Coulometrics, USA
Odczynniki	Odczynniki do spektrofotometrycznego oznaczania formaldehydu Odczynniki do spektrofotometrycznego oznaczania nadtlenu wodoru Odczynniki do spektrofotometrycznego oznaczania fenoli Roztwory buforowe pH 4,01; 7,00; 9,00 (25°C) Certi PUR®	MERCK, Niemcy
	Roztwory wzorcowe KCl: 1M, 12,90 mS/cm (25°C); 0,01M, 1,41 mS/cm (25°C)	Elmetron, Polska
	BisTrisPropan β-alanina	Sigma Aldrich, USA
	HCl Kwas cytrynowy	POCH, Polska
	NaHCO ₃ Na ₂ CO ₃	MERCK, Niemcy
	CH ₃ SO ₃ H	Sigma Aldrich, USA
Wzorce	Magnez (<i>azotan magnezu</i>), 1000±2 mg/dm ³	MERCK, Niemcy
	Lit (<i>azotan litu</i>), 997±5 mg/dm ³	
	Wapń (<i>azotan wapniowy</i>), 998±2 mg/dm ³	
	Bromki (<i>bromek sodowy</i>), 1001±2 mg/dm ³	
	Sód (<i>azotan sodowy</i>), 1001±5 mg/dm ³	
	Potas (<i>azotan potasowy</i>), 996±5 mg/dm ³	
	Amon (<i>chlerek amonowy</i>), 1001±2 mg/dm ³	
	Azotyny (<i>azotyn sodowy</i>), 1001±5 mg/dm ³	
	Azotany (<i>azotan sodowy</i>), 1004±5 mg/dm ³	
	Chlorki (<i>chlerek sodowy</i>), 1000±2 mg/dm ³	
Siarczany (<i>siarczan sodowy</i>), 1002±2 mg/dm ³		
Fosforany (<i>diwodorofosforan potasowy</i>), 1002±2 mg/dm ³		
Fluorki (<i>fluorek sodowy</i>), 1001±2 mg/dm ³		
Materiały odniesienia	Analytical Reference Material; Rain-97, Lot.:903; Exp. Date: 10/2004	National Water Research Institute, Environment Canada
	Reference Material No 409, Major Elements in Rain Water (<i>high contents</i>); Sample No 0742 (BCR 409)	Institute for Reference Materials and Measurements, Belgium

Tabela 8. Aparatura wykorzystana w trakcie badań analitycznych zebranych próbek osadów atmosferycznych

Pomiar / Parametr	Aparatura pomiarowa
pH	<ul style="list-style-type: none"> ▪ urządzenie do wytwarzania czystej wody Mili-Q, Millipore Corporation, USA ▪ mikrokomputerowy pH-metr/jonometr (CI-316), ELMETRON, Polska ▪ elektroda typu ESAgP-301W - ogniwo pomiarowe złożone z półogniwa szklanego i nasyconego półogniwa chlorosrebrnego
przewodnictwo elektrolityczne	<ul style="list-style-type: none"> ▪ wodoszczelny przyrząd wielofunkcyjny (CX-401), ELMETRON, Polska ▪ czujnik konduktometryczny typu CD-2-układ dwóch elektrod platynowych w postaci pierścieni
TC	<ul style="list-style-type: none"> ▪ kulometr CM 5014 CO₂, UIC INC, COULOMETRICS USA ▪ moduł do oznaczania węgla całkowitego - CM 5300 Furnace Apparatus Version 1,0 ▪ wysokotemperaturowa mineralizacja 950°C, gaz nośny - O₂, natężenie przepływu 100 ml/min
TIC	<ul style="list-style-type: none"> ▪ kulometr CM 5014 CO₂, UIC INC, COULOMETRICS USA ▪ moduł do oznaczania węgla nieorganicznego - CM 5130 Acidification Module ▪ temperatura 100°C, gaz nośny - powietrze, natężenie przepływu 100 ml/min
formaldehyd	<ul style="list-style-type: none"> ▪ spektrofotometr Spectroquant VEGA 400, MERCK, Niemcy ▪ testy kuwetowe Spectroquant® nr. 1.14678.0001, długość fali 585 nm ▪ chromatograf HPLC-DAD, Agilent 1100 ▪ kolumna LiChrospher RP-18e (5 µm, 250 x 4 mm) ▪ elucja gradientowa 55 % - 85 % metanol / woda, 20 min ▪ detekcja UV 360 nm
suma fenoli	<ul style="list-style-type: none"> ▪ spektrofotometr Spectroquant VEGA 400, MERCK, Niemcy ▪ testy kuwetowe Spectroquant® nr. 1.00856.0001, długość fali 495 nm
nadtlenek wodoru	<ul style="list-style-type: none"> ▪ spektrofotometr SQ 118, MERCK, Niemcy ▪ testy kuwetowe Spectroquant® nr. 1.14731.0001, długość fali 405 nm
kationy	<ul style="list-style-type: none"> ▪ chromatograf jonowy DX 500 IC system, Dionex Corporation, USA ▪ kolumna IonPac® CS12A (2 x 250 mm) ▪ eluent 20 mM CH₃SO₃H, natężenie przepływu 0,25 ml/min, ciśnienie 720 PSI ▪ detekcja konduktometryczna, supresor CSRS®-ULTRA, 2 mm ▪ objętość próbki wprowadzanej do kolumny 2,5 µl, czas analizy 15 min
aniony	<ul style="list-style-type: none"> ▪ chromatograf jonowy DX 500 IC system, Dionex Corporation, USA ▪ kolumna IonPac® AS9-HC (2 x 250 mm) ▪ eluent 9,0 mM Na₂CO₃, natężenie przepływu 0,25 ml/min, ciśnienie 1310 PSI ▪ detekcja konduktometryczna, supresor ASRS®-ULTRA, 2 mm ▪ objętość próbki wprowadzanej do kolumny 7,5 µl, czas analizy 25 min ▪ izotachografiegraf ItaChrom EA 101, Villa Labeco s.r.l., Spisska Nova Ves, Słowacja ▪ elektrolit terminujący: 5*10⁻³ M kwas cytrynowy ▪ teflonowa kolumna wstępnego rozdzielania: 90 mm, średnica 0,8 mm (<i>elektrolit wiodący</i>: 8*10⁻³ M HCl, 3,8*10⁻³ M BisTrisPropan, 1,5*10⁻³ M β-alanina, 0,1 % hydroksyetylenoceluloza, pH = 3,68) ▪ teflonowa kolumna analityczna: 160 mm, średnica 0,3 mm (<i>elektrolit wiodący</i>: 2*10⁻³ M HCl, 1,5*10⁻³ M β-alanina, 0,1 % hydroksyetylenoceluloza, pH = 3,54)
metale	<ul style="list-style-type: none"> ▪ spektrometr mas z plazmą wzbudzoną indukcyjnie, Elan DRC, PerkinElmer, USA ▪ układ wprowadzania próbek: szybkość pobierania roztworu ~ 1 ml/min, nebulizator krzyżowy, komora mgielna <i>Scott double-pass</i> – nietermostatowana ▪ plazma: gaz nebulizera Ar - 0,98 l/min, gaz plazmowy Ar - 15 l/min, moc 1200 W ▪ pomiar: tryb skanowania <i>peak hopping</i>, czas zatrzymania - 100 ms, liczba odczytów/powtórzenie - 10, ilość powtórzeń - 3, całkowity czas analizy ~ 100 s

2. Metodyki oznaczania wybranych składników w zebranych próbkach osadów atmosferycznych

Na rysunku 14 przedstawiono ogólny schemat postępowania analitycznego z zebranymi próbkami osadów atmosferycznych w celu oznaczenia w nich zawartości poszczególnych składników śladowych.



Rysunek 14. Schemat procedur analitycznych wykorzystanych do analizy zebranych próbek osadów atmosferycznych

2.1. Techniki zbierania próbek osadów i opadów atmosferycznych

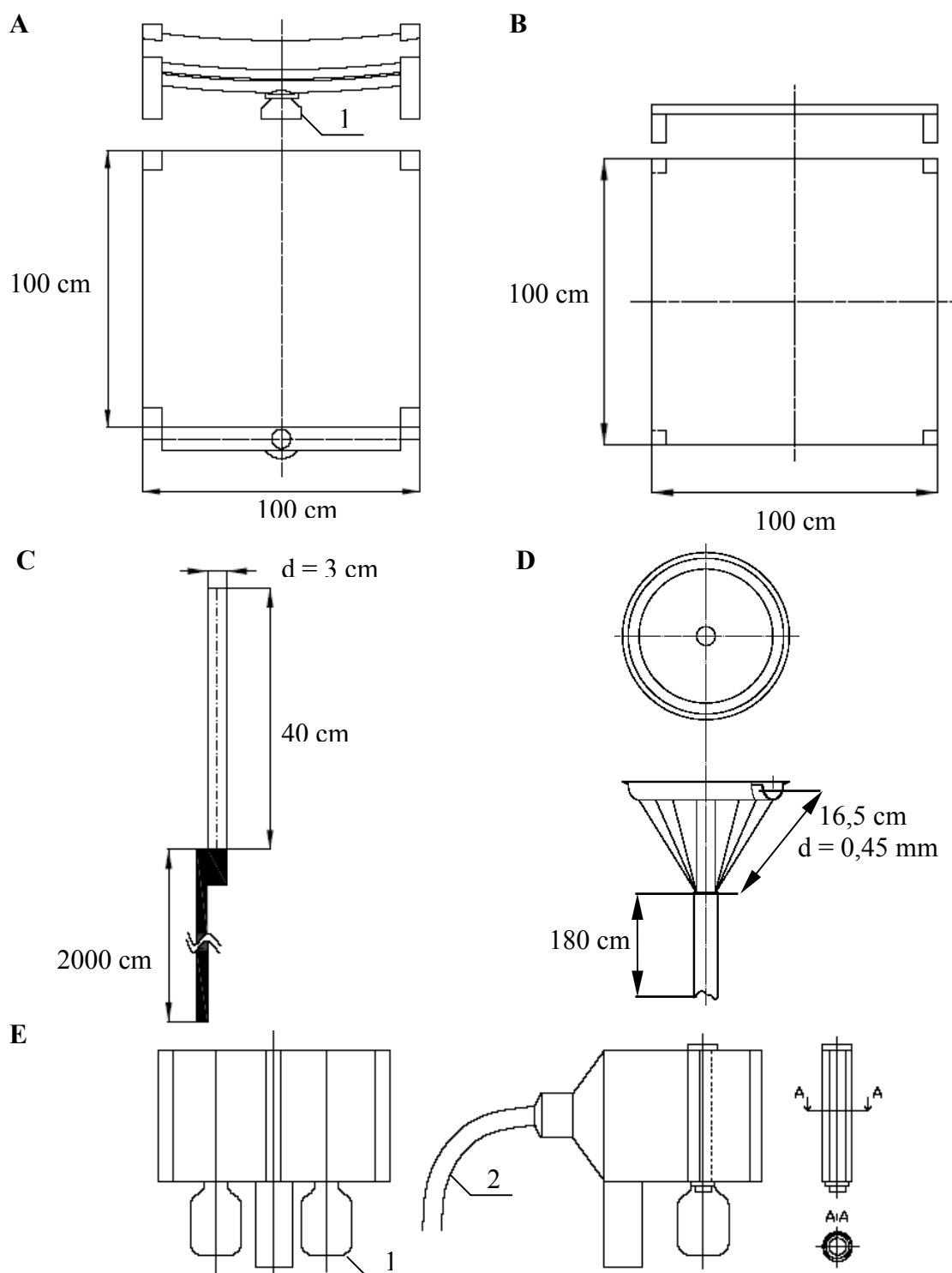
Sposoby zbierania próbek

Aby osiągnąć wiarygodne informacje dotyczące ilości i jakości zanieczyszczeń obecnych w próbkach osadów i opadów atmosferycznych oraz depozycji mgielnej niezbędne są specyficzne urządzenia do ich zbierania. W tabeli 9 zestawiono podstawowe informacje dotyczące stosowanych próbników i kolektorów.

Tabela 9. Informacje dotyczące kolektorów wykorzystywanych do zbierania próbek depozycji mokrej

Rodzaj próbki	Opis próbnika (kolektora)	Wymiary próbnika	Rysunek
rosa deszcz	<ul style="list-style-type: none"> powierzchnia kondensacji: polietylenowa folia zamocowana na drewnianym stelażu [161] umieszczenie próbnika pod kątem 30 stopni do poziomu sprzyja spływaniu kropelek do rynny zbierającej aby zwiększyć wydajność zbioru powierzchnię zbierającą odizolowano od podłoża warstwą styropianu 	100 cm x 100 cm	15 A
śnieg	<ul style="list-style-type: none"> warstwa powierzchniowa śniegu 	50 cm x 70 cm	
szron	<ul style="list-style-type: none"> powierzchnia kondensacji: polietylenowa folia zamocowana na drewnianym stelażu 	100 cm x 100 cm	15 B
sadź	<ul style="list-style-type: none"> pasywny kolektor osadu stałego; duralu-miniowy pręt umieszczony na wysokości 2 m 	długość 40 cm d = 3 cm	15 C
osad ciekły	<ul style="list-style-type: none"> pasywny kolektor osadu ciekłego umieszczony na wysokości 180 cm [51] aby rozgraniczyć osad ciekły od opadu atmosferycznego zastosowano: zadaszenie, wąską rynienkę zbierającą ściekający opad, „ścianę żyłek” (rozciągniętych w kształt odwróconego stożka) ustawiono pod kątem 60° 	130 żyłek o długości 16,5 cm i d = 0,45 mm każda, całkowita powierzchnia recepcyjna 90 cm ²	15 D
	<ul style="list-style-type: none"> aktywny kolektor mgły NES 210 		15 E

Powierzchnie wszystkich kolektorów (przed etapem zbierania próbek) oczyszczano codziennie przy użyciu środków czyszczących, przemywano za pomocą wody dejonizowanej i wycierano do sucha w celu wyeliminowania pozostałości suchej depozycji. Aby zminimalizować niebezpieczeństwo zmiany składu zebranych próbek w wyniku zarówno procesów fizycznych i fizykochemicznych (adsorpcja powierzchniowa, odparowanie, odgazowanie), jak i reakcji (chemicznych, biochemicznych, fotochemicznych) próbki natychmiast po zebraniu przewożono do laboratorium. Próbek nie poddawano procesowi konserwacji przy pomocy odczynników chemicznych, a w celu usunięcia zanieczyszczeń stałych próbki poddawano filtracji (0,45 µm, Millex[®]-HV). Do czasu analizy próbki przechowywano w lodówce w temperaturze 4°C.



Rysunek 15. Schematy budowy próbników do zbierania próbek:
A-rosy, deszczu, B-szronu, C-sadzi, D i E-osadu ciekłego; 1-butla zbierająca, 2-podłączenie do wentylatora

Miejsca zbierania próbek osadów atmosferycznych

W tabeli 10 przedstawiono charakterystykę miejsc zbierania próbek osadów i opadów atmosferycznych, natomiast na rysunku 16 przedstawiono lokalizację punktów zbierania próbek.

Tabela 10. Charakterystyka miejsc zbierania próbek osadów i opadów atmosferycznych

rosa	szron	sadź	osad ciekły	śnieg	deszcz	Lokalizacja	Dane geograficzne	Wysokość [m n.p.m.]	Typ terenu	Ukształtowanie terenu	Opis miejsca zbierania próbek	Źródła zanieczyszczeń
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
x						Gdynia	54° 29" N 18° 32" E	37	miejski	nizinny	<ul style="list-style-type: none"> ▪ skrzyżowanie ulicy Zwycięstwa i Stryjskiej (<i>duże natężenie ruchu samochodowego</i>) w centrum miasta; ▪ sąsiedztwo zabudowy mieszkaniowej; ▪ 1,5 km od linii wybrzeża Zatoki Gdańskiej; ▪ 253 500 mieszkańców 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ duża aglomeracja o wysokim stopniu urbanizacji; ▪ infrastruktura drogowa; ▪ porty, stocznie; ▪ „niska” emisja z budynków ogrzewanych przy pomocy węgla i oleju w okresie grzewczym
x				x		Sopot	54° 27" N 18° 34" E	5	miejski	nizinny	<ul style="list-style-type: none"> ▪ skrzyżowanie ulicy Powstańców Warszawy i Mokwy w centrum miasta; ▪ sąsiedztwo zabudowy mieszkaniowej; ▪ 200 m od linii wybrzeża Zatoki Gdańskiej; ▪ 40 500 mieszkańców 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ duża aglomeracja o wysokim stopniu urbanizacji; ▪ infrastruktura drogowa; ▪ porty, stocznie, rafineria; ▪ spalanie węgla i oleju w piecach mieszkaniowych podczas sezonu grzewczego
x				x	x	Gdańsk	54° 20" N 18° 36" E	74	podmiejski	łagodne wzniesienia	<ul style="list-style-type: none"> ▪ ulica Rejenta; ▪ 200 m od ulicy Armii Krajowej, głównej drogi łączącej Gdańsk z obwodnicą Trójmiasta; ▪ 3 km WSW od centrum miasta; ▪ 8 km od linii wybrzeża Zatoki Gdańskiej; ▪ 460 000 mieszkańców 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ duża aglomeracja o wysokim stopniu urbanizacji; ▪ infrastruktura drogowa; ▪ porty, stocznie, rafineria; ▪ produkcja nawozów fosforowych; ▪ „niska” emisja z budynków ogrzewanych za pomocą węgla podczas sezonu grzewczego

Tabela 10 c. d.

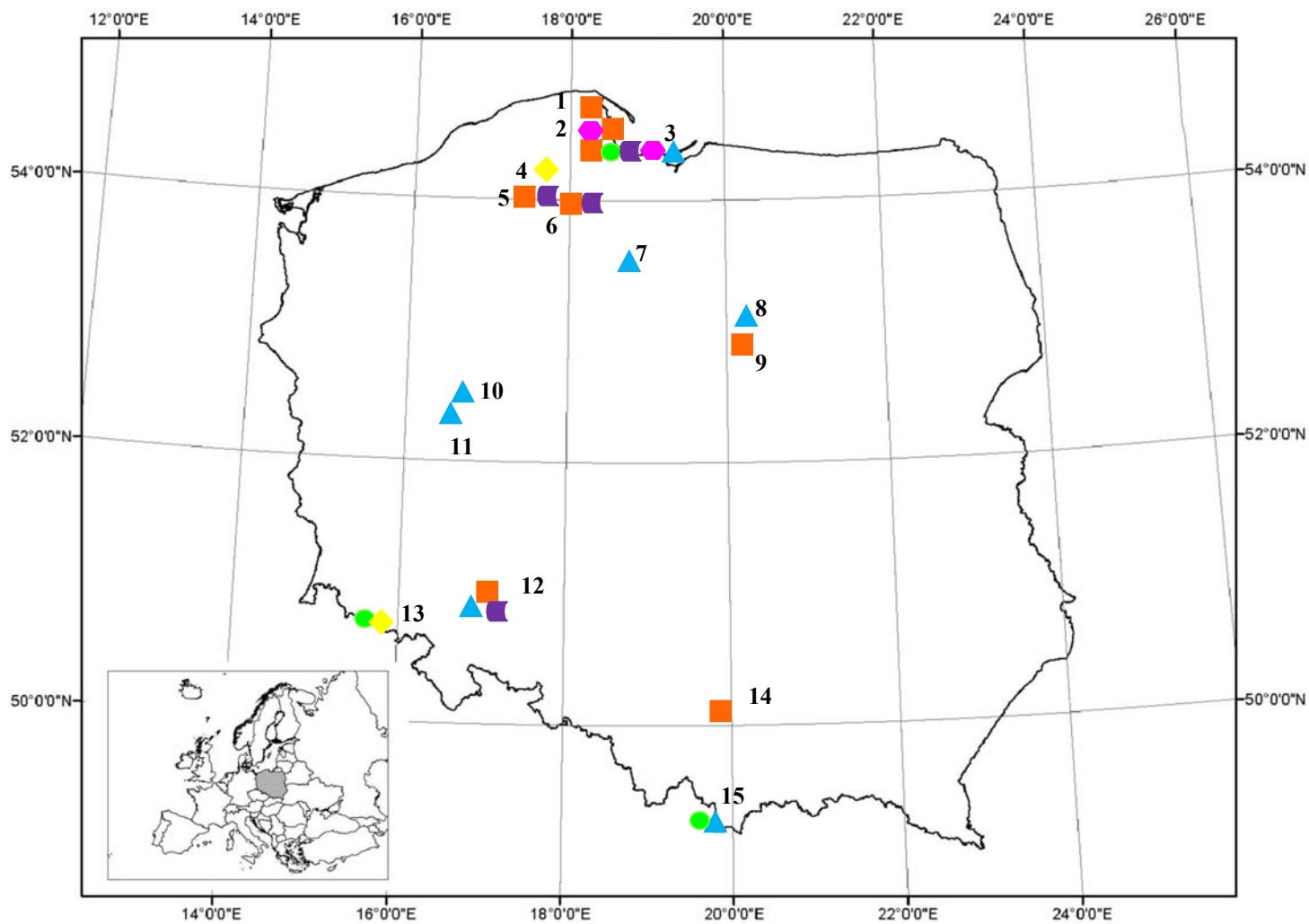
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
x					x	Bytów	54° 10" N 17° 30" E	147	miejski	nizinny	<ul style="list-style-type: none"> ▪ peryferie miasta; ▪ tylko zabudowa domków jednorodzinnych; ▪ 26 000 mieszkańców 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ brak znaczących źródeł emisji zanieczyszczeń w sąsiedztwie; ▪ infrastruktura drogowa; ▪ znacząca rola „niskiej” emisji z budynków ogrzewanych za pomocą węgla i drewna; ▪ nieintensywne rolnictwo
x					x	Dziemiany	54° 00" N 17° 46" E	166	rolniczy, bliskość jeziora i lasów	pagórkowaty	<ul style="list-style-type: none"> ▪ wieś położona w Wdzydzkim Parku Krajobrazowym; ▪ sąsiedztwo lasu; ▪ 70 km SW od Trójmiasta i linii wybrzeża Morza Bałtyckiego; ▪ 1 600 mieszkańców 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ brak znaczących źródeł emisji zanieczyszczeń w sąsiedztwie; ▪ mała rola infrastruktury drogowej; ▪ znacząca rola „niskiej” emisji z budynków ogrzewanych za pomocą węgla i drewna; ▪ nieintensywne rolnictwo
x						Mława	53° 08" N 20° 21" E	142	miejski	nizinny	<ul style="list-style-type: none"> ▪ peryferie miasta; ▪ zabudowa mieszkaniowa wielorodzinna (<i>bloki</i>); ▪ 30 000 mieszkańców 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ infrastruktura drogowa; ▪ znacząca rola „niskiej” emisji z budynków ogrzewanych za pomocą węgla i drewna; ▪ rolnictwo - duża emisja NH₃
x	x				x	Wrocław	51° 07" N 17° 05" E	116	rolniczy	nizinny	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Obserwatorium Meteorologiczne Zakładu Meteorologii i Klimatologii Uniwersytetu Wrocławskiego; ▪ sąsiedztwo domków jednorodzinnych na obrzeżu miasta; ▪ bliskość rzeki Odry, Parku Szczytnickiego; ▪ 4 km od centrum Wrocławia, 640 000 mieszkańców 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ teren uprzemysłowiony; ▪ infrastruktura drogowa; ▪ przemysł m.in.: ciepłownie i elektrownie; ▪ emisja z budynków ogrzewanych za pomocą węgla podczas sezonu grzewczego
x						Kraków	50° 07" N 19° 55" E	225	podmiejski	nizinny	<ul style="list-style-type: none"> ▪ wieś Zielonki; ▪ sąsiedztwo działek i budynków jednorodzinnych; ▪ 14,5 km N od centrum Krakowa, 757 500 mieszkańców 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ uprzemysłowiona aglomeracja miejska; ▪ infrastruktura drogowa; ▪ znacząca emisja SO₂ (z <i>elektrowni</i>); ▪ spalanie węgla, drewna i oleju w piecach mieszkaniowych podczas sezonu grzewczego, systemy grzewcze mieszkań

Tabela 10 c. d.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
	x	x		x	x	Gdańsk - Wrzeszcz	54° 22" N 18° 36" E	13	podmiejski	nizinny	<ul style="list-style-type: none"> ▪ skrzyżowanie ulicy Miszewskiego i Grunwaldzkiej; ▪ główna droga łącząca Gdańsk Wrzeszcz i Gdańsk Śródmieście; ▪ 3,8 km NW od centrum Gdańska i 4 km E od linii wybrzeża Zatoki Gdańskiej; ▪ 460 000 mieszkańców 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ duża aglomeracja o wysokim stopniu urbanizacji; ▪ infrastruktura drogowa; ▪ porty, stocznie, rafineria; ▪ „niska” emisja z budynków ogrzewanych za pomocą węgla podczas sezonu grzewczego
	x	x		x	x	Gdańsk - Suchanino	54° 21" N 18° 36" E	74	podmiejski	delikatne zbocze	<ul style="list-style-type: none"> ▪ teren z niskimi budynkami mieszkalnymi w pobliżu ulicy Schuberta; ▪ 3,5 km W od centrum Gdańska; ▪ 460 000 mieszkańców 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ duża aglomeracja o wysokim stopniu urbanizacji; ▪ porty, stocznie, rafineria; ▪ „niska” emisja z budynków ogrzewanych za pomocą węgla podczas sezonu grzewczego
	x	x		x	x	Gdańsk - Chelm	54° 20" N 18° 36" E	71	podmiejski	delikatne zbocze	<ul style="list-style-type: none"> ▪ skrzyżowanie ulicy Armii Krajowej (główniej drogi łączącej Gdańsk z obwodnicą Trójmiasta) i Łostowickiej; ▪ 5 km WSW od centrum Gdańska i 10 km NE od linii wybrzeża Zatoki Gdańskiej; ▪ 460 000 mieszkańców 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ duża aglomeracja o wysokim stopniu urbanizacji; ▪ porty, stocznie, rafineria; ▪ infrastruktura drogowa
	x					Grudziądz	53° 29" N 18° 46" E	38	miejski	nizinny	<ul style="list-style-type: none"> ▪ główne skrzyżowanie w centrum miasta; ▪ 99 000 mieszkańców 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ aglomeracja miejska; ▪ infrastruktura drogowa; ▪ „niska” emisja z budynków ogrzewanych za pomocą węgla podczas sezonu grzewczego ▪ rolnictwo - emisja NH₃ (nawożenie)
	x					Działdowo	53° 14" N 20° 10" E	153	rolniczy	nizinny	<ul style="list-style-type: none"> ▪ bliskość drogi; ▪ 2 km od wsi; ▪ 22 000 mieszkańców 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ infrastruktura drogowa; ▪ „niska” emisja z budynków ogrzewanych za pomocą węgla podczas sezonu grzewczego ▪ rolnictwo - emisja NH₃
	x					Poznań	52° 24" N 16° 55" E	85	miejski	nizinny	<ul style="list-style-type: none"> ▪ główne skrzyżowanie w centrum miasta; ▪ 574 000 mieszkańców 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ aglomeracja miejska; ▪ infrastruktura drogowa

Tabela 10 c. d.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
	x					Jeziory	52° 16" N 16° 48" E	82	rolniczy	nizinny	<ul style="list-style-type: none"> Stacja Ekologiczna Jeziory Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza mieszcząca się w WPN; 17 km SSW od dużej miejskiej aglomeracji (<i>Poznań</i>); bliskość lasu liściastego i jeziora Góreckiego; teren niezamieszkały 	<ul style="list-style-type: none"> sąsiedztwo aglomeracji (<i>Poznań</i>); infrastruktura drogowa dookoła WPN; „niska” emisja pochodząca z gospodarstw domowych mieszczących się w dwóch wsiach położonych niedaleko WPN: Stęszew (5 km WNW) i Mosina (5 km SE); rolnictwo (<i>uprawa ziemniaka, nawozy fosforowe</i>), emisja NH₃
		x	x			Szrenica	50° 48" N 15° 31" E	1330	grzbiet góry	wypukły	<ul style="list-style-type: none"> Stacja Meteorologiczna Uniwersytetu Wrocławskiego zlokalizowana w zachodniej części Karkonoszy; najwyższy szczyt Sudetów; teren niezamieszkały 	<ul style="list-style-type: none"> zanieczyszczenia pochodzące ze spalania węgla (<i>bogatego w związki siarki</i>) w przygranicznym rejonie uprzemysłowionym Polski, Niemiec i Czech; zanieczyszczenia przemysłu ciężkiego przenoszone po nawietrznej stronie gór wraz z wiatrami zachodnimi na odległość wielu kilometrów; depozycja zanieczyszczeń obserwowana w wypukłej części terenu po nawietrznej stronie masywu górskiego - duża rola depozycji mgielnej
	x	x				Zakopane	49° 17" N 19° 58" E	911	podmiejski	delikatne zbocze	<ul style="list-style-type: none"> południowa część Zakopanego; trasy narciarskie; teren zamieszkały, budynki jednorodzinne; 28 000 mieszkańców 	<ul style="list-style-type: none"> aglomeracja miejska; infrastruktura drogowa; „niska” emisja z budynków ogrzewanych za pomocą węgla podczas sezonu grzewczego
			x			Borucino	54° 15" N 17° 58" E	186	rolniczy, bliskość jeziora	pagórkowaty	<ul style="list-style-type: none"> Stacja Meteorologiczna Uniwersytetu Gdańskiego zlokalizowana pomiędzy jeziorem Raduńskim Górnym i Raduńskim Dolnym; 45 km WSW od Trójmiasta i linii wybrzeża Morza Bałtyckiego; bliskość lasu sosnowego; w pobliżu wieś licząca 270 mieszkańców 	<ul style="list-style-type: none"> mała rola infrastruktury drogowej; brak znaczących źródeł zanieczyszczeń w sąsiedztwie; „niska” emisja z budynków ogrzewanych za pomocą węgla i drewna podczas sezonu grzewczego; nieintensywne rolnictwo



Rysunek 16. Lokalizacje punktów zbierania próbek osadów i opadów atmosferycznych:

1 - Gdynia, 2 - Sopot, 3 - Gdańsk, 4 - Borucino, 5 - Bytów, 6 - Dziemiany, 7 - Grudziądz, 8 - Działdowo, 9 - Mława, 10 - Poznań, 11 - Jeziory,
 12 - Wrocław, 13 - Szrenica, 14 - Kraków, 15 - Zakopane

■ rosa ▲ szron ● sadź ◆ osad ciekły ■ deszcz ◆ śnieg

2.2. Techniki oznaczania poszczególnych analitów oraz parametrów fizykochemicznych w zebranych próbkach osadów i opadów atmosferycznych

W tabeli 11 zestawiono zakresy oznaczalności poszczególnych technik stosowanych podczas badań zebranych próbek osadów atmosferycznych.

Tabela 11. Zakresy oznaczalności wykorzystanych technik analitycznych

Analit / mierzony parametr	Wymagana ilość próbki [ml]	Technika pomiarowa	Zakres oznaczania [mg/dm ³]	Granica wykrywalności	Precyzja [%]
pH	3	phmetria	0 ÷ 14		
przewodnictwo elektrolityczne	3	konduktometria	0 ÷ 100 mS/cm		
TC	0,2	kulometria		0,10 mg C/dm ³	2
TIC	2,0			0,10 mg C/dm ³	2
suma fenoli	10	spektrofotometria	0,10 ÷ 2,50	0,0010 mg/dm ³	5
H ₂ O ₂	10		1,50 ÷ 20,0	0,10 mg/dm ³	5
HCHO	3		0,010 ÷ 9,00	0,010 mg/dm ³	5
	2	chromatografia HPLC z detekcją UV		0,40 µg/dm ³	4
kationy	2	chromatografia jonowa	0,010 ÷ 50,0	0,010 mg/dm ³	1
aniony	2		0,010 ÷ 50,0	Br ⁻ , F ⁻ , Cl ⁻ , NO ₃ ⁻ , SO ₄ ²⁻ = 0,01 mg/dm ³ ; NO ₂ ⁻ = 0,05 mg/dm ³ ; PO ₄ ³⁻ = 0,04 mg/dm ³	1
	4	izotachoforeza	0,13 ÷ 50,0	F ⁻ = 0,25 mg/dm ³ ; Cl ⁻ = 7,30 mg/dm ³ ; NO ₂ ⁻ = 0,13 mg/dm ³ ; NO ₃ ⁻ = 0,68 mg/dm ³ ; PO ₄ ³⁻ = 0,25 mg/dm ³ ; SO ₄ ²⁻ = 0,55 mg/dm ³	3
metale*	2,5	spektrometria mas z plazmą wzbudzoną indukcyjnie	0,0040 µg/dm ³ ÷ 100 mg/dm ³	Be, U = 0,0040 µg/dm ³ ; Cs = 0,0090 µg/dm ³ ; Sb, Pb = 0,010 µg/dm ³ ; Co, Se, Tl = 0,04 µg/dm ³ ; Li, Rb, Mo, Cd, Bi = 0,050 µg/dm ³ ; As, Ag = 0,090 µg/dm ³ ; V, Cr, Mn, Cu, Sn = 0,10 µg/dm ³ ; Ni, Ba = 0,20 µg/dm ³ ; B, Zn, Sr = 0,50 µg/dm ³ ; Fe = 1,00 µg/dm ³ ; Al = 2,00 µg/dm ³	2

* oznaczenia metali przeprowadzono w Centralnym Laboratorium Chemicznym Państwowego Instytutu Geologicznego w Warszawie

2.3. Walidacja procedury oznaczania anionów i kationów z wykorzystaniem techniki chromatografii jonowej

Walidacja wykorzystanych procedur analitycznych odgrywa kluczową rolę dla zapewnienia odpowiedniego poziomu kontroli i zapewnienia jakości uzyskanych wyników analitycznych tak, aby stanowiły one źródło wiarygodnych informacji [164].

Zakres prac obejmował przeprowadzenie procesu walidacji metodyki oznaczania poszczególnych jonów w zebranych próbkach osadów atmosferycznych z wykorzystaniem techniki chromatografii jonowej.

Wyznaczenie podstawowych parametrów walidacyjnych

W trakcie procesu walidacji wyznaczono podstawowe parametry walidacyjne, które zestawiono w tabeli 12. Sposoby wyznaczenia poszczególnych parametrów walidacyjnych zostały przedstawione poniżej, w spisie akronimów oraz w specjalistycznej literaturze [164, 165].

Tabela 12. Powtarzalność i precyzja pośrednia wyników oznaczeń jonów w próbkach roztworów wzorcowych z wykorzystaniem techniki chromatografii jonowej

Wyznaczony parametr Stężenie [mg/dm ³]	LOD	LOQ	Powtarzalność [%]			Precyzja pośrednia [%]		
			2	5	10	2	5	10
Li ⁺	0,011	0,033	0,56	1,03	1,11	14,8	4,17	2,32
Na ⁺	0,011	0,033	1,35	1,12	1,00	5,75	12,2	13,3
NH ₄ ⁺	0,011	0,033	1,16	0,84	1,40	9,20	5,12	3,95
K ⁺	0,011	0,033	1,70	2,24	1,81	8,26	2,07	2,87
Mg ²⁺	0,011	0,033	2,64	3,07	4,57	28,1	18,8	29,0
Ca ²⁺	0,011	0,033	1,44	1,44	1,75	5,97	9,15	6,89
F ⁻	0,011	0,033	3,03	2,00	1,85	6,00	5,23	2,95
Cl ⁻	0,0090	0,027	1,85	2,44	1,40	9,03	2,47	4,36
NO ₂ ⁻	0,055	0,16	3,33	2,91	1,73	5,66	3,20	5,10
Br ⁻	0,011	0,033	3,36	2,21	1,85	9,70	3,00	2,23
NO ₃ ⁻	0,014	0,042	2,30	2,55	1,85	31,3	6,65	4,92
PO ₄ ³⁻	0,041	0,12	3,79	4,37	1,68	14,2	4,75	6,40
SO ₄ ²⁻	0,016	0,048	3,42	3,42	1,13	7,87	11,3	5,94

W celu wyznaczenia powtarzalności stosowanej metodyki analitycznej przeprowadzono pomiary zawartości kationów oraz anionów w próbkach roztworów wzorcowych, w których anality występują odpowiednio na poziomach stężeń 2 mg/dm³, 5 mg/dm³ oraz 10 mg/dm³. Powtarzalność wyznaczono w oparciu o wyznaczone wartości współczynników zmienności (CV) dla trzech serii oznaczeń próbek (*każda seria składała*

się z 7 niezależnie przygotowanych próbek, które analizowano w ciągu jednego dnia). Precyzję pośrednią obliczono jako współczynnik zmienności dla wszystkich wyników (3 serie po 7 wyników - 21 pomiarów).

Wykorzystanie certyfikowanych materiałów odniesienia na etapie walidacji procedury analitycznej

W procesie walidacji wykorzystano próbki dwóch materiałów odniesienia w celu określenia dokładności procedury analitycznej. Wyniki uzyskane w trakcie badań próbek materiałów odniesienia zawierają się w przedziale niepewności podanym przez producenta (tabela 13).

Tabela 13. Wyniki oznaczeń zawartości analitów [mg/dm³] w próbkach certyfikowanych materiałów odniesienia

Material odniesienia	Analytical Reference Material Rain-97		Reference Material No 409 (BCR-409)		
	Oznaczony składnik	Wartość oznaczona	Wartość podana w certyfikacie	Wartość oznaczona	Wartość podana w certyfikacie
Amoniak (N)		0,200 ± 0,068	0,18 ± 0,028	1,49 ± 0,41	1,484 ± 0,044
Wapń		2,89 ± 0,52	2,64 ± 0,247	0,670 ± 0,043	0,62 ± 0,012
Magnez		1,03 ± 0,38	0,934 ± 0,0879	0,330 ± 0,086	0,2948 ± 0,0053
Sód		0,310 ± 0,038	0,276 ± 0,0437	1,880 ± 0,069	1,9066 ± 0,038
Potas		0,180 ± 0,043	0,153 ± 0,0385	0,170 ± 0,042	0,1657 ± 0,0050
Chlorki		0,640 ± 0,045	0,526 ± 0,0942	3,910 ± 0,035	4,000 ± 0,080
Azotany (N)		2,260 ± 0,075	2,09 ± 0,196	1,090 ± 0,075	1,094 ± 0,020
Siarczany		5,740 ± 0,046	5,28 ± 0,730	5,140 ± 0,036	5,11 ± 0,15

Porównanie międzylaboratoryjne

Wyniki badań międzylaboratoryjnych są cennym źródłem informacji dla biorących w nich udział laboratoriów, gdyż pozwalają na uzyskanie jednoznacznej odpowiedzi na temat jakości otrzymywanych wyników. W zależności od uzyskanych wyników, udział w badaniach międzylaboratoryjnych może być argumentem potwierdzającym wysokie kompetencje laboratorium w zakresie danych oznaczeń, lub - o ile jest to konieczne - może być narzędziem ułatwiającym krytyczną analizę ewentualnych problemów.

Centrum Badań Ekologicznych PAN w Dziekanowie Leśnym pod patronatem Stowarzyszenia RefMat oraz przy udziale firmy LGC Promochem Sp. z o. o zorganizowało porównanie międzylaboratoryjne pod nazwą „Wody naturalne 4” w celu dokonania oceny biegłości laboratoriów w wykonywaniu analiz kationów w próbkach wód naturalnych dostarczonych przez organizatora (oznaczonych jako Woda 1 i Woda 2). Wszystkie wyniki

zostały opracowane zgodnie z wymaganiami propozycji normy ISO/DIS 13528:2000 „*Statistical methods for use in proficiency testing by interlaboratory comparisons*” [166].

Na rysunkach 17 i 18 przedstawiono wartości parametru Z dla każdego z laboratoriów uczestniczących w porównaniu międzylaboratoryjnym obliczoną na podstawie zależności opisanej wzorem:

$$Z = (x - X) / S \quad (39)$$

gdzie:

x - wynik (*wartość średnia*) dla danego parametru, uzyskany przez konkretne laboratorium;

X - wartość odniesienia dla danego parametru, wyznaczona w oparciu o metodę iteracji;

S - wielkość opisująca odchylenie standardowe wartości odniesienia.

Jeśli:

$|Z| \leq 2$ to wynik uznaje się za zgodny z wartością odniesienia;

$2 < |Z| \leq 3$ to wynik wątpliwy;

$|Z| > 3$ - wynik uznaje się za niezgodny z wartością odniesienia.

Analizując przedstawione dane można stwierdzić, że siedem spośród ośmiu wyników uzyskanych przez Katedrę Chemii Analitycznej (*kod laboratorium - 23*) mieściło się w przedziale niepewności dla wartości odniesienia.

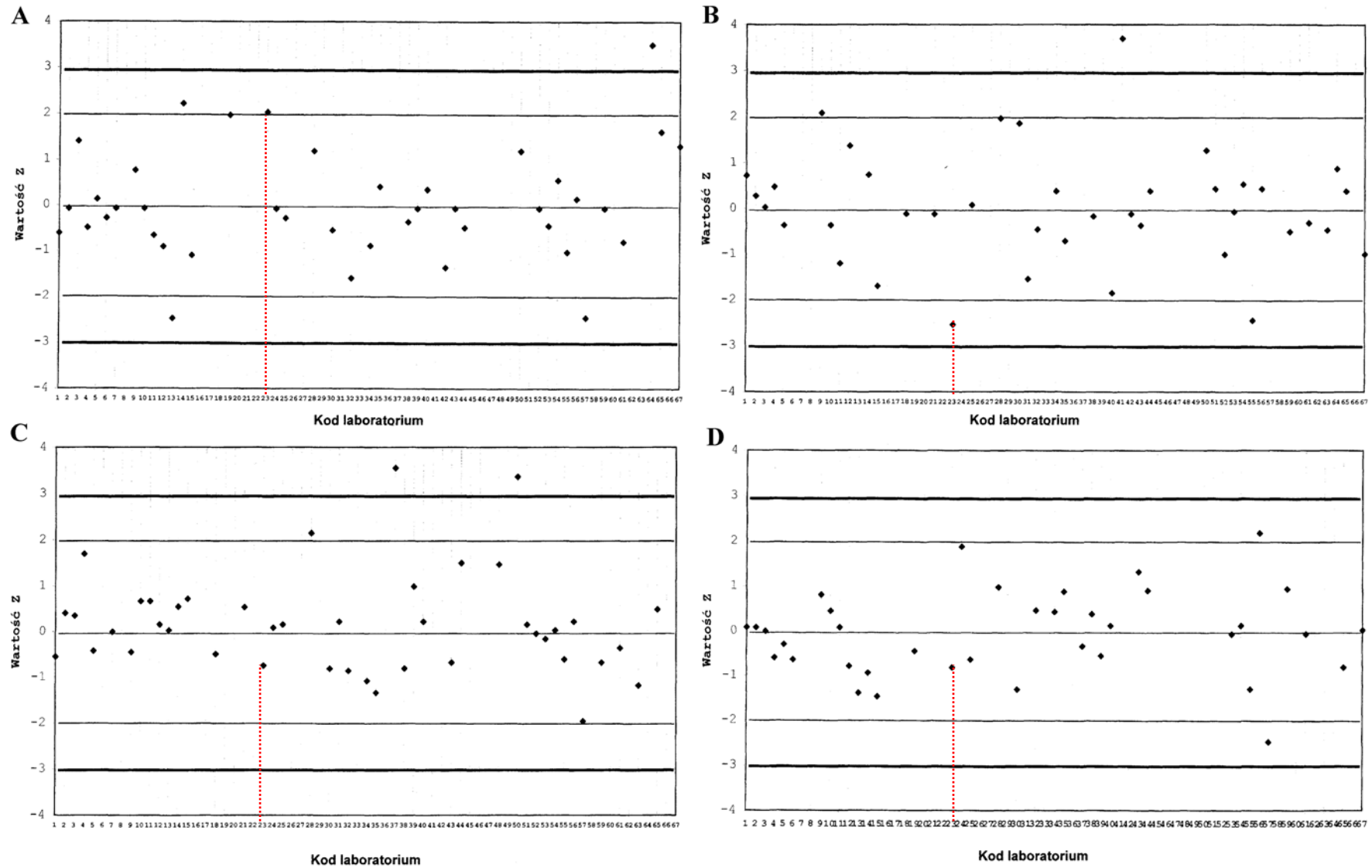
2.4. Porównanie technik służących do oznaczania zawartości określonych analitów w próbkach osadów atmosferycznych

Porównanie techniki chromatografii jonowej i izotachoforezy

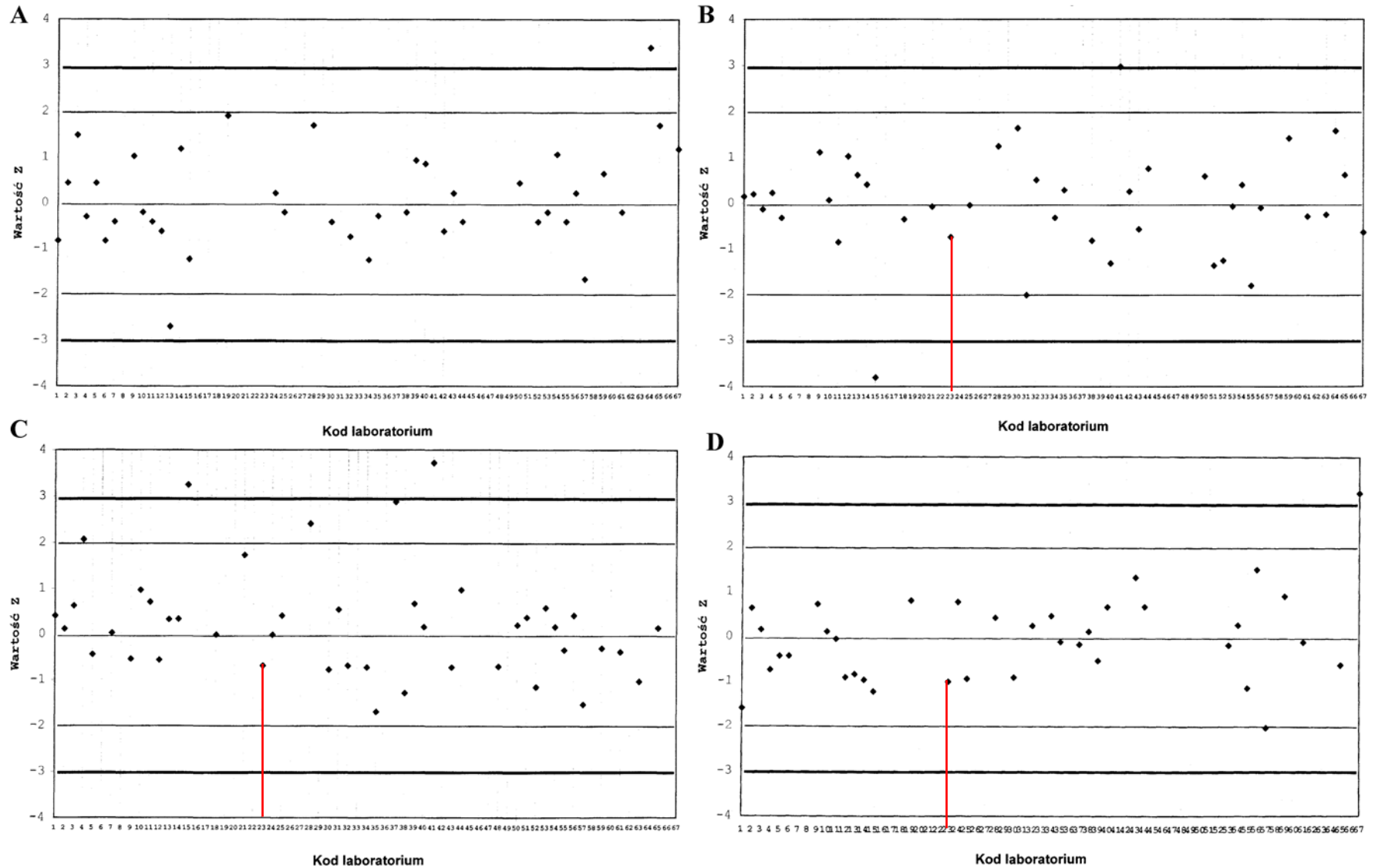
Aby ocenić przydatność i zakres stosowalności technik chromatografii jonowej i izotachoforezy do oznaczania anionów w próbkach osadów atmosferycznych oraz jednocześnie ułatwić wybór odpowiedniej z nich, techniki te porównano biorąc pod uwagę takie parametry jak:

- wartości wyznaczonych parametrów walidacyjnych;
- koszt aparatury;
- czaso- i pracochłonność toku postępowania.

W tabeli 14 zestawiono parametry krzywych kalibracyjnych, wyznaczone wartości granic wykrywalności i oznaczalności oraz liniowość obu technik. Przy wyborze zakresu stężeń analitów w próbkach roztworów wzorcowych niezbędnych do sporządzenia



Rysunek 17. Wartości liczbowe parametru Z obliczone dla zbiorów wyników oznaczeń poszczególnych analitów w próbce Wody 1: A - magnez, B - potas, C - sód, D - wapń (cienkie linie ciągłe - zakres wartości parametru $Z \pm 2$, grube linie ciągłe - zakres wartości parametru $Z \pm 3$)



Rysunek 18. Wartości liczbowe parametru Z obliczone dla zbiorów wyników oznaczeń poszczególnych analitów w próbce Wody 2: A - magnez, B - potas, C - sól, D - wapń (cienkie linie ciągłe - zakres wartości parametru $Z \pm 2$, grube linie ciągłe - zakres wartości parametru $Z \pm 3$)

Tabela 14. Parametry krzywych kalibracyjnych, wyznaczonych wartości granic wykrywalności i granic oznaczalności oraz zakresu liniowości dla technik IC i ITP wykorzystanych do oznaczania zawartości wybranych analitów w zebranych próbkach osadów atmosferycznych

Analit	IC				ITP				LOQ _{ITP} / LOQ _{IC}
	Liniowość [mg/dm ³]	Współczynnik regresji r	LOD [mg/dm ³]	LOQ	Liniowość [mg/dm ³]	Współczynnik regresji r	LOD [mg/dm ³]	LOQ	
F ⁻	0,50-1,50 0,033-0,10	r = 0,998 r = 0,996	0,011	0,033	0,74-1,50	r = 0,904	0,25	0,75	16
Cl ⁻	20,0-90,0 0,030-0,10	r = 1,000 r = 0,990	0,0090	0,027	22,0-90,0	r = 0,995	7,30	21,9	733
NO ₂ ⁻	0,50-2,00 0,16-0,50	r = 0,990 r = 0,996	0,055	0,16	0,39-2,00	r = 0,991	0,13	0,39	2
NO ₃ ⁻	10,0-40,0 0,040-0,10	r = 1,000 r = 0,993	0,014	0,042	2,10-40,0	r = 0,992	0,68	2,04	53
PO ₄ ³⁻	1,00-2,00 0,12-0,20	r = 0,984 r = 0,998	0,041	0,12	0,76-2,00	r = 0,984	0,25	0,75	6
SO ₄ ²⁻	25,0-125 0,046-0,10	r = 1,000 r = 0,990	0,016	0,048	1,60-125	r = 0,999	0,55	1,65	33

krzywych kalibracyjnych kierowano się wytycznymi zawartymi w normie STN 75 7430 [167]. Na podstawie wartości współczynnika regresji wyznaczonych zarówno dla techniki IC jak i techniki ITP można stwierdzić, że krzywe kalibracyjne (*wyznaczone na podstawie analizy serii próbek roztworów wzorcowych o różnej zawartości analitów*) dla obu technik pomiarowych mają charakter liniowy dla podanych zakresów stężeń analitów.

W tabeli 15 przedstawiono informacje dotyczące oszacowania powtarzalności obu technik zastosowanych do oznaczania anionów zarówno w próbkach roztworów wzorcowych jak i próbkach rzeczywistych. Z danych uzyskanych w trakcie procesu walidacji wynika, że wartości liczbowe współczynników zmienności (CV [%]), obliczone dla poszczególnych serii pomiarowych (*miara powtarzalności*) w trakcie oznaczania jonów chlorkowych, azotynowych i siarczanowych są na tym samym poziomie dla każdej z technik.

Oszacowano także wartość rozszerzonej niepewności, czyli wielkość określającą przedział wokół uzyskanego wyniku analizy, w którym można, na określonym poziomie istotności oczekiwać wystąpienia wartości oczekiwanej. Na wartość rozszerzonej niepewności składa się niepewność związana z etapem kalibracji oraz niepewność związana z powtarzalnością. Wysokie wartości niepewności w przypadku stosowania techniki izotachoforezy do oznaczania jonów chlorkowych na poziomie stężeń 20 mg/dm³ i jonów fluorkowych - 1 mg/dm³ wynikają z wartości granic oznaczalności tej techniki.

Wyniki uzyskane w trakcie badań próbek materiałów odniesienia zawierają się w przedziale niepewności podanym przez producenta (*tabela 16*).

Tabela 15. Powtarzalność i oszacowana niepewność oznaczania analitów (w próbkach roztworów wzorcowych i próbkach rzeczywistych) w przypadku stosowania technik IC oraz ITP

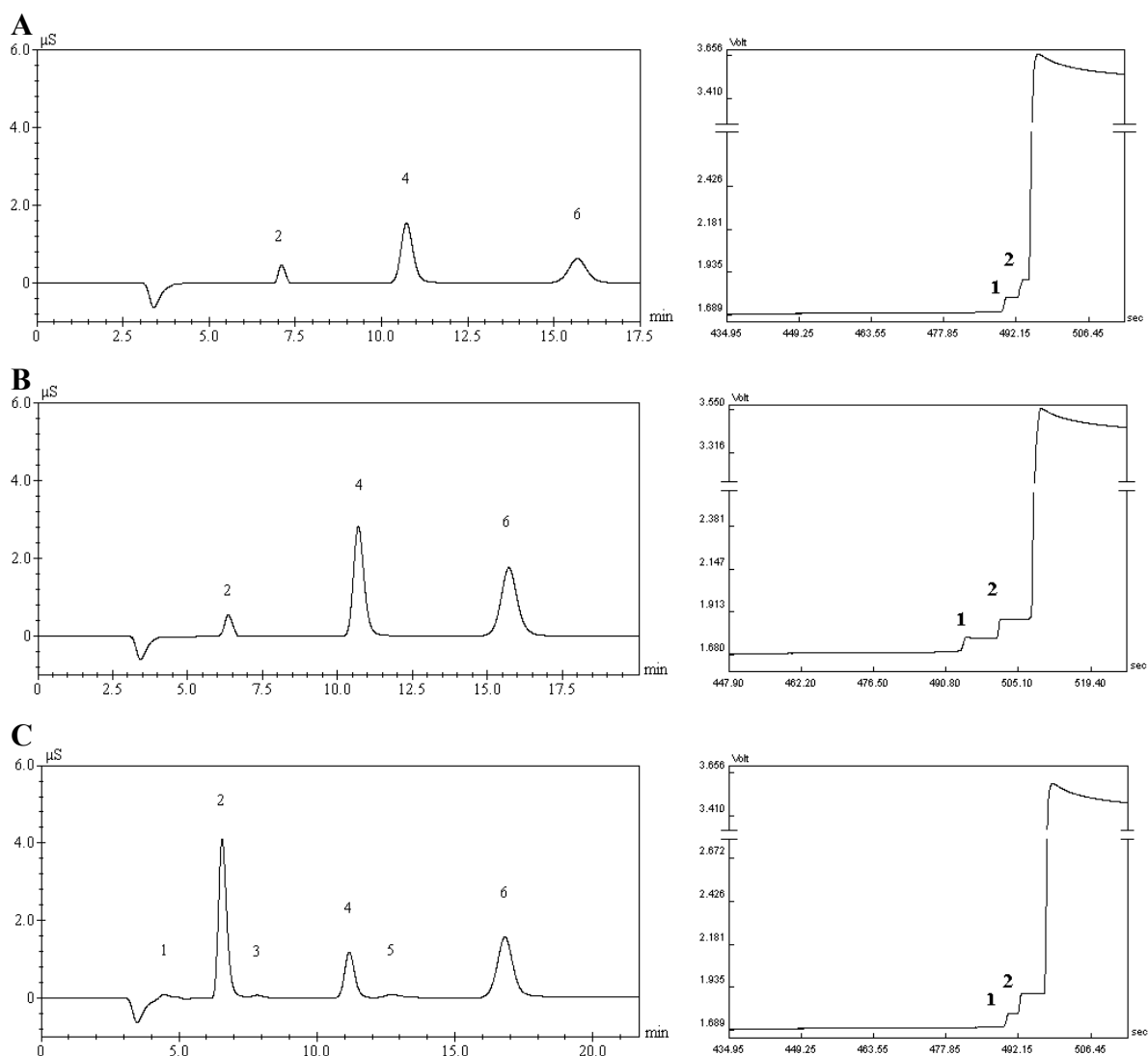
Roztwory wzorcowe								
Jony	Stężenie [mg/dm ³]	Chromatografia jonowa		Izotachoforeza		CV _{ITP} /CV _{IC}	U _{ITP} / U _{IC}	
		Powtarzalność* [%]	Niepewność [%]	Powtarzalność* [%]	Niepewność [%]			
Cl ⁻	20,0	0,32	4,10	0,53	21,0	1,70	5,10	
	40,0	0,15	1,80	0,19	9,20	1,30	5,10	
	60,0	0,15	1,20	0,15	5,90	1,00	4,90	
	75,0	0,12	1,00	0,32	5,00	2,70	5,00	
	90,0	0,060	0,90	0,15	4,50	2,50	5,00	
F ⁻	1,00	1,21	4,30	7,82	29,0	6,50	6,70	
	1,25	3,12	4,90	4,98	23,0	1,60	4,70	
	1,50	0,59	3,10	4,05	21,0	6,90	6,80	
NO ₂ ⁻	0,50	3,53	25,0	7,01	24,0	2,00	1,00	
	1,00	2,73	11,0	6,56	12,0	2,40	1,10	
	1,50	1,81	7,60	3,38	7,60	1,90	1,00	
	2,00	1,88	6,60	2,12	6,10	1,10	0,90	
NO ₃ ⁻	10,0	0,71	4,20	1,39	22,0	2,00	5,20	
	20,0	0,32	1,80	2,08	9,90	6,50	5,50	
	30,0	0,14	1,20	0,59	6,40	4,20	5,30	
	40,0	0,070	1,00	0,77	5,60	11,0	5,60	
PO ₄ ³⁻	1,00	0,74	9,80	4,04	19,0	5,50	1,90	
	1,50	4,88	7,90	3,32	11,0	0,68	1,40	
	2,00	2,44	5,70	2,32	9,80	0,95	1,70	
SO ₄ ²⁻	25,0	0,55	4,30	1,14	9,80	2,10	2,30	
	50,0	0,37	2,00	1,02	4,50	2,80	2,20	
	75,0	0,32	1,30	0,52	2,90	1,60	2,20	
	100	0,27	1,00	0,32	2,20	1,20	2,20	
	125	0,44	1,00	0,45	2,00	1,00	2,00	
Próbki rzeczywiste								
	IC	ITP	0,40	0,80	-	-	-	-
Cl ⁻	4,88	<LOQ						
NO ₃ ⁻	13,3	22,1	0,67	1,20	0,93	13,3	1,40	11,0
PO ₄ ³⁻	0,57	0,53	2,62	5,20	7,39	37,4	2,80	7,20
SO ₄ ²⁻	14,3	13,6	0,31	0,70	1,98	18,9	6,40	27,0

* wartość powtarzalności dla każdej z technik obliczono jako średnią arytmetyczną współczynników zmienności CV dla 2 serii pomiarowych po 3 wyniki dla każdego ze stężeń

Na rysunku 19 przedstawiono przykładowe chromatogramy i izotachoforegramy, uzyskane w trakcie analizy próbek rosy, sadzi oraz osadu ciekłego, obrazujące wyniki oznaczeń anionów otrzymanych przy zastosowaniu obu technik analitycznych, natomiast w tabeli 17 zamieszczono wyniki oznaczeń zawartości analitów.

Tabela 16. Oznaczone zawartości analitów [mg/dm³] w próbkach certyfikowanego materiału odniesienia

Jony	IC	Odzysk [%]	ITP	Odzysk [%]	Analytical Reference Material Rain-97
Chlorki	0,640 ± 0,045	122	<LOQ	-	0,526 ± 0,0942
Azotany (N)	2,263 ± 0,075	108	<LOQ	-	2,09 ± 0,196
Siarczany	5,744 ± 0,046	109	6,6 ± 2,7	125	5,28 ± 0,730
Reference Material No 409					
Chlorki	3,909 ± 0,035	97,5	<LOQ	-	4,000 ± 0,080
Azotany (N)	1,093 ± 0,075	100	<LOQ	-	1,094 ± 0,020
Siarczany	5,136 ± 0,036	101	5,6 ± 2,7	110	5,11 ± 0,15



Rysunek 19. Przykładowe chromatogramy i izotachoforegramy uzyskane w trakcie analizy próbek rzeczywistych w celu oznaczenia anionów z wykorzystaniem technik IC oraz ITP w zebranych próbkach: *A - rosy, B - sadzi, C - osadu ciekłego*

Tabela 17. Oznaczone stężenia poszczególnych anionów w zebranych próbkach osadów atmosferycznych (*dane do rysunku 19*)

Jony			Jony			Jony		
		Stężenie [mg/dm ³]			Stężenie [mg/dm ³]			Stężenie [mg/dm ³]
Rosa			Sadź IC			Osad ciekły		
1	F ⁻	<LOQ	1	F ⁻	<LOQ	1	F ⁻	0,23
2	Cl ⁻	0,99	2	Cl ⁻	1,01	2	Cl ⁻	6,89
3	NO ₂ ⁻	<LOQ	3	NO ₂ ⁻	<LOQ	3	NO ₂ ⁻	0,24
4	NO ₃ ⁻	5,74	4	NO ₃ ⁻	10,6	4	NO ₃ ⁻	4,65
5	PO ₄ ³⁻	<LOQ	5	PO ₄ ³⁻	<LOQ	5	PO ₄ ³⁻	0,54
6	SO ₄ ²⁻	2,96	6	SO ₄ ²⁻	8,39	6	SO ₄ ²⁻	7,92
ITP								
1	NO ₃ ⁻	16,4	1	NO ₃ ⁻	21,7	1	NO ₃ ⁻	15,7
2	SO ₄ ²⁻	3,41	2	SO ₄ ²⁻	9,91	2	SO ₄ ²⁻	9,71

Na podstawie uzyskanych wyników oznaczeń anionów w próbkach rzeczywistych można stwierdzić, że zastosowanie techniki IC umożliwia wykrycie i oznaczenie szerszego spektrum anionów. Wynika to głównie z niskich granic oznaczalności jakimi charakteryzuje się ta technika (*w przypadku oznaczania poszczególnych anionów*).

Porównując obie techniki pod względem czaso- i pracochłonności nie zauważa się większych różnic. Całkowity czas analizy dla IC wynosi 15 - 20 minut, natomiast dla ITP: 25 - 30 minut, przy czym w przypadku IC wymagane jest wstępne przygotowanie próbki (*filtracja*).

Szczegółowe informacje dotyczące porównania technik chromatografii jonowej i izotachoforezy wykorzystywanych do oznaczenia zawartości anionów w próbkach osadów atmosferycznych przedstawiono w pracy wysłanej do redakcji *Analytical Letters* [168].

Porównanie technik spektrofotometrycznej i HPLC (z detekcją UV) wykorzystywanych do oznaczenia zawartości formaldehydu w zebranych próbkach osadów atmosferycznych

Formaldehyd oznaczono stosując technikę fotometryczną, która oparta jest na wykorzystaniu barwnej reakcji formaldehydu z kwasem chromotropowym w roztworze zakwaszonym kwasem siarkowym. W wyniku reakcji powstaje fioletowy barwnik, którego stężenie mierzy się fotometrycznie. Intensywność barwy roztworu badanego informuje o stężeniu formaldehydu [169]. Jako metodę odniesienia zastosowano technikę HPLC z detekcją UV, która wymaga przeprowadzenia aldehydów w pochodne hydrazyny [170 - 175]. Jako odczynnik derywatyzujący zastosowano 2,4-dinitrofenylohydrazynę (DNPH). W tabeli 18 zestawiono parametry krzywych kalibracyjnych, wartości liczbowe granic wykrywalności i granic oznaczalności oraz precyzję wyników oznaczeń (*oszacowaną w trakcie badań porównawczych*).

Tabela 18. Parametry krzywych kalibracyjnych, wyznaczonych wartości granic wykrywalności i granic oznaczalności oraz precyzja wyników uzyskiwanych w przypadku stosowania HPLC i fotometrii do oznaczania zawartości formaldehydu w zebranych próbkach osadów atmosferycznych

Technika	Równanie krzywych kalibracyjnych	r	Liczba serii	LOD	LOQ	Precyzja [%]
Fotometria	$y = 1,23 x + 0,010$	0,996	7	0,010 mg/dm ³	0,030 mg/dm ³	5
HPLC	$y = 151 x + 90,7$	0,992	3	0,40 µg/dm ³	1,20 µg/dm ³	4
HPLC / fotometria (roztwory wzorcowe)	$y = 0,0070 x - 0,41$	0,996	3			
HPLC / fotometria (próbki rzeczywiste)	$y = 0,0020 x - 0,0020$	0,974	3			

3. Wyniki i ich omówienie

3.1. Chemizm różnych form osadów atmosferycznych

Stężenia poszczególnych anionów i kationów w badanych próbkach osadów i opadów atmosferycznych wyrażono stosując jednostkę **meq/dm³**. Choć jest to jednostka niezgodna z obowiązującym układem SI, to jednak jest nadal powszechnie stosowana w badaniach z zakresu chemii atmosfery [162, 176-178]. Celem przeliczenia³ oznaczonych stężeń poszczególnych jonów na milirównoważniki było ujednoczenie zmiennych i przekształcenie ich w nowe zmienne, których najważniejszą cechą jest brak wpływu rodzaju jonu i jego stężenia. W celu dokładnego poznania chemizmu próbek osadów atmosferycznych wyznaczono także następujące parametry:

- **procentowa różnica bilansu jonowego - PDI** [179]

$$PDI = (C_{\text{aniony}} - C_{\text{kationy}}) / (C_{\text{aniony}} + C_{\text{kationy}}) \cdot 100; \text{ dopuszczalna wartość}$$

$$PDI \leq 20 \% [180]$$

- **całkowita zawartość głównych jonów nieorganicznych - TIC** [181]

$$TIC = \sum [SO_4^{2-}, NO_3^-, Cl^-, H^+, NH_4^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Na^+, K^+]$$

- **stężenie jonów siarczanowych nie pochodzących z wody morskiej - nss SO₄²⁻**

$$nss SO_4^{2-} = [SO_4^{2-}] - (SO_4^{2-}/Na^+)_{\text{woda morska}} \cdot [Na^+], \text{ gdzie } (SO_4^{2-}/Na^+)_{\text{woda morska}} \text{ to}$$

stosunek stężenia jonów siarczanowych do stężenia jonów sodowych w wodzie morskiej, który wynosi 0,12 [118]

- **stężenie jonów wapniowych nie pochodzących z wody morskiej - nss Ca²⁺**

$$nss Ca^{2+} = [Ca^{2+}] - (Ca^{2+}/Na^+)_{\text{woda morska}} \cdot [Na^+], \text{ gdzie } (Ca^{2+}/Na^+)_{\text{woda morska}} \text{ to}$$

stosunek stężenia jonów wapniowych do stężenia jonów sodowych w wodzie morskiej, który wynosi 0,044 [118]

- **stężenie ubytku magnezu - loss Mg²⁺** = $(Mg^{2+}/Na^+)_{\text{woda morska}} \cdot [Na^+] - [Mg^{2+}]$,
gdzie $(Mg^{2+}/Na^+)_{\text{woda morska}}$ to stosunek stężenia jonów magnezowych do stężenia jonów sodowych w wodzie morskiej, który wynosi 0,23 [182]

- **potencjał kwasowości - AP** [183], gdzie $AP = [nss SO_4^{2-}] + [NO_3^-]$

- **potencjał neutralizacji (obojętności) - NP** [183], gdzie $NP = [NH_4^+] + [nss Ca^{2+}]$

- **hipotetyczne pH wody opadu atmosferycznego - pAi** [183]

$$pAi = -\log ([nss SO_4^{2-}] + [NO_3^-])$$

³ meq F⁻ = mg F⁻/19; meq NO₂⁻ = mg NO₂⁻/46; meq NO₃⁻ = mg NO₃⁻/62; meq Cl⁻ = mg Cl⁻/35,5; meq SO₄²⁻ = mg SO₄²⁻/48; meq PO₄³⁻ = mg PO₄³⁻/32; meq K⁺ = mg K⁺/39; meq Na⁺ = mg Na⁺/23; meq Ca²⁺ = mg Ca²⁺/20; meq Mg²⁺ = mg Mg²⁺/12; meq NH₄⁺ = mg NH₄⁺/18

3.1.1. Skład chemiczny zebranych próbek rosy

Próbki rosy były zbierane na terenie ośmiu stacji pomiarowych w cyklu dobowym w okresie od sierpnia 2004 do listopada 2006 roku. W zależności od położenia miejsc zbierania próbek oraz charakteru tła emisji zanieczyszczeń dokonano podziału na stacje:

- **rolnicze**, zlokalizowane w otoczeniu terenów użytkowanych rolniczo i w odległości kilkudziesięciu kilometrów od miast (*Wrocław - Obserwatorium Meteorologiczne, Dziemiany*);
- **miejskie w strefie wybrzeża**, gdzie zbieranie próbek odbywało się na terenie aglomeracji Trójmiasta przy bezpośrednim sąsiedztwie Morza Bałtyckiego (*Gdańsk, Sopot, Gdynia*);
- **miejskie poza strefą wybrzeża**, obejmujące stanowiska, w których skład chemiczny osadów będzie w istotny sposób obciążony wpływem miasta, charakteryzujące się wzmożoną komunikacją, przemysłem, istotną rolą niskiej emisji (*Bytów, Mława, Kraków*).

W tabeli 19 przedstawiono uzyskane wyniki oznaczeń zawartości poszczególnych analitów w zebranych próbkach rosy [184]. W tabeli podano wartość minimalną, maksymalną i średnią (*uwzględniono wyniki powyżej granicy oznaczalności danej procedury*), ilość próbek (*N*), częstość występowania danego składnika w próbce (*f* - *wyrażona w procentach*), stosunki stężeń wybranych analitów oraz wartości liczbowe parametrów chemicznych wyznaczonych dla tych próbek.

Natomiast na rysunku 20 przedstawiono procentowy udział poszczególnych jonów w całkowitej zawartości jonów obecnych w badanych próbkach rosy, zebranych zarówno na terenach miejskich w strefie wybrzeża jak również poza nią oraz na terenach rolniczych. Dla wszystkich próbek rosy, bez względu na specyfikę otoczenia stanowisk pomiarowych, charakterystyczny był bardzo niewielki udział jonów NO_3^- w całkowitej zawartości jonów. Należy to tłumaczyć tym, że rosa powstaje w nocnej części doby, w trakcie której natężenie transportu samochodowego jest znacznie mniejsze (*dwu-, trzykrotnie*) niż w dziennej części doby. Tlenki azotu (NO_x) charakteryzują się bardzo szybkim tempem zmian form występowania w atmosferze, stąd też przy braku stałego dopływu tego rodzaju zanieczyszczenia w warunkach nocnych, przekłada się to na ich mniejsze stężenie w próbkach rosy. We wszystkich próbkach rosy, zebranych na terenie poszczególnych stacji pomiarowych, stwierdzono również wyraźnie podwyższony udział jonu Ca^{2+} , którego udział mieścił się w zakresie od 20 do 30 % sumarycznej zawartości jonów.

Tabela 19 c. d.

	1	2	3	4	5	6	7	8	10	11
F⁻ [meq/dm³]	max	0,10	0,056	0,020	0,042	0,039	0,062	0,22	0,25	
	średnia	0,018	0,012	0,010	0,016	0,021	0,011	0,036	0,015	
	min	0,0016	0,0016	0,0016	0,00053	0,0042	0,0016	0,0042	0,00053	
	f (%)	76,9	71,0	100	91,9	100	100	100	83,0	
Cl⁻ [meq/dm³]	max	1,14	1,71	1,00	0,97	0,84	0,77	0,23	0,34	
	średnia	0,45	0,55	0,54	0,20	0,23	0,26	0,13	0,067	
	min	0,065	0,062	0,27	0,027	0,052	0,059	0,065	0,0037	
	f (%)	100	100	100	100	100	100	100	100	
NO₂⁻ [meq/dm³]	max	0,070	0,21	0,052	0,31	0,16	0,049	0,13	0,048	
	średnia	0,030	0,035	0,028	0,054	0,052	0,023	0,012	0,014	
	min	0,0041	0,0035	0,0048	0,0024	0,0072	0,0071	0,0015	0,0028	
	f (%)	76,9	67,7	55,0	83,8	47,4	51,7	81,8	100	
NO₃⁻ [meq/dm³]	max	0,72	0,47	0,54	0,81	0,34	0,51	1,74	0,50	
	średnia	0,16	0,12	0,12	0,15	0,12	0,18	0,12	0,062	
	min	0,0066	0,026	0,032	0,00097	0,0082	0,012	0,013	0,015	
	f (%)	100	100	100	100	94,7	96,6	100	100	
PO₄³⁻ [meq/dm³]	max	0,40	0,47	0,090	0,057	0,12	0,13	0,24	0,12	
	średnia	0,092	0,10	0,031	0,020	0,049	0,044	0,034	0,019	
	min	0,0091	0,0044	0,0073	0,0075	0,0059	0,012	0,0047	0,0028	
	f (%)	61,5	74,2	75,0	32,4	63,2	69,0	51,5	26,4	
SO₄²⁻ [meq/dm³]	max	1,40	1,94	0,87	4,46	3,77	1,71	1,22	1,07	
	średnia	0,72	0,48	0,40	0,95	1,37	0,68	0,40	0,25	
	min	0,067	0,030	0,15	0,11	0,34	0,30	0,030	0,065	
	f (%)	100	100	100	100	100	100	100	100	
SO₄²⁻ + NO₃⁻ [meq/dm³]	max	1,91	2,41	0,95	5,10	3,98	2,16	2,51	1,58	
	średnia	0,88	0,60	0,52	1,10	1,49	0,85	0,52	0,31	
	min	0,12	0,091	0,19	0,18	0,38	0,42	0,048	0,082	
NH₄⁺ + H⁺ [meq/dm³]	max	0,45	1,18	0,42	0,60	0,59	0,70	0,84	0,82	
	średnia	0,059	0,080	0,27	0,33	0,29	0,35	0,26	0,15	
	min	6,31•10 ⁻⁵	4,47•10 ⁻⁵	0,085	0,15	0,067	0,10	0,085	0,041	
Cl⁻ / Na⁺	max	8,42	6,55	10,9	4,18	3,91	57,6	4,63	7,02	
	średnia	2,29	2,48	4,92	1,64	1,98	3,88	2,15	1,86	
	min	0,32	0,80	1,68	0,21	0,83	0,67	0,086	0,059	
SO₄²⁻ / Na⁺	max	17,3	8,61	8,55	14,6	29,0	287	14,5	24,5	
	średnia	3,94	2,56	3,64	6,72	13,7	15,0	5,99	7,20	
	min	1,04	0,25	0,93	1,56	5,52	1,48	0,91	2,18	
K⁺ / Na⁺	max	4,12	3,81	1,16	1,45	3,44	6,23	2,86	2,50	
	średnia	1,01	0,70	0,77	0,68	1,35	0,83	0,75	1,21	
	min	0,065	0,13	0,52	0,14	0,49	0,26	0,093	0,30	

Tabela 19 c. d.

1	2	3	4	5	6	7	8	10	11
Ca²⁺ / Na⁺	max	16,5	14,4	18,8	12,3	24,1	279	17,6	30,5
	średnia	4,57	4,45	6,65	4,81	12,5	14,4	4,38	5,41
	min	1,01	0,55	1,36	0,75	2,42	2,12	0,12	0,87
Mg²⁺ / Na⁺	max	8,99	2,37	2,36	1,52	6,53	40,5	1,27	2,08
	średnia	1,54	0,88	0,63	0,40	2,66	1,97	0,33	0,70
	min	0,090	0,20	0,12	0,086	0,19	0,14	0,048	0,033
NO₃⁻ / SO₄²⁻	max	0,83	2,08	2,95	0,86	0,30	1,67	2,25	0,88
	średnia	0,27	0,39	0,39	0,24	0,099	0,33	0,26	0,27
	min	0,029	0,086	0,069	0,0024	0,013	0,022	0,013	0,068
NH₄⁺ / (NO₃⁻ + SO₄²⁻)	max	0,24	1,80	1,13	1,06	0,66	0,84	1,76	0,87
	średnia	0,18	0,48	0,59	0,51	0,26	0,44	0,64	0,50
	min	0,14	0,16	0,099	0,094	0,031	0,20	0,15	0,20
Σ kationów [meq/dm³]	max	3,12	4,48	2,08	4,57	6,02	3,81	2,99	1,99
	średnia	1,66	1,51	1,32	1,37	2,14	1,35	0,72	0,42
	min	0,20	0,32	0,37	0,27	0,51	0,61	0,16	0,12
Σ anionów [meq/dm³]	max	3,01	3,76	1,71	5,53	4,86	3,06	3,21	1,79
	średnia	1,42	1,27	1,11	1,36	1,79	1,16	0,71	0,41
	min	0,19	0,29	0,51	0,25	0,46	0,54	0,15	0,13
Σ anionów / Σ kationów	max	0,99	0,99	1,39	1,21	0,94	1,06	1,28	1,31
	średnia	0,86	0,85	0,87	0,97	0,85	0,87	0,97	0,99
	min	0,80	0,80	0,80	0,88	0,80	0,80	0,86	0,85
TIC [meq/dm³]	max	6,13	8,24	3,77	10,1	10,9	6,87	6,20	3,79
	średnia	3,08	2,77	2,43	2,73	3,93	2,51	1,43	0,83
	min	0,39	0,62	0,88	0,52	0,97	1,18	0,32	0,27
PDI [%]	max	11,1	11,1	16,3	9,51	10,8	11,1	12,4	13,4
	średnia	7,48	8,13	9,11	4,12	8,18	7,15	4,43	4,25
	min	0,65	0,49	0,84	0,019	2,84	0,19	0,22	0,34
pAi	max	3,92	4,07	3,74	3,76	3,42	3,38	4,36	4,10
	średnia	3,19	3,37	3,33	3,15	2,88	3,11	3,39	3,60
	min	2,73	2,63	3,03	2,30	2,40	2,67	2,60	2,81
AP [meq/dm³]	max	1,86	2,34	0,93	5,05	3,95	2,12	2,50	1,56
	średnia	0,84	0,56	0,50	1,08	1,47	0,83	0,50	0,30
	min	0,12	0,086	0,18	0,17	0,38	0,42	0,044	0,079
NP [meq/dm³]	max	2,05	2,85	1,67	3,26	4,54	2,81	2,62	1,65
	średnia	0,93	0,81	1,02	1,06	1,61	1,03	0,53	0,31
	min	0,13	0,19	0,28	0,22	0,37	0,46	0,11	0,090
NP / AP	max	1,83	3,09	2,88	1,46	1,32	1,59	2,51	1,73
	średnia	1,07	1,55	2,05	1,11	1,08	1,23	1,19	1,05
	min	0,71	0,86	1,34	0,65	0,93	0,95	0,23	0,65

Tabela 19 c. d.

	1	2	3	4	5	6	7	8	10	11
loss Mg²⁺ [meq/dm³]	max				0,017	0,019		0,0069	0,17	0,011
	średnia		0,062	0,014	0,011	0,0045	0,0026	0,0037	0,023	0,0049
	min				0,0023	0,00027		0,0015	0,00037	0,0018
nss SO₄²⁻ meq/dm³]	max	1,38	1,87	0,85	4,41	3,74	1,67	1,11	1,06	
	średnia	0,67	0,44	0,39	0,93	1,36	0,66	0,38	0,24	
	min	0,065	0,024	0,14	0,11	0,34	0,28	0,026	0,062	
nss Ca²⁺ [meq/dm³]	max	1,80	2,46	1,39	2,78	4,42	2,14	1,77	0,84	
	średnia	0,87	0,73	0,75	0,73	1,32	0,67	0,27	0,16	
	min	0,13	0,082	0,15	0,036	0,15	0,15	0,026	0,029	
NH₄⁺ / nss Ca²⁺	max	0,28	1,80	1,08	5,24	1,53	2,03	6,63	3,78	
	średnia	0,21	0,64	0,48	1,22	0,40	0,66	1,55	1,14	
	min	0,16	0,16	0,061	0,17	0,027	0,17	0,48	0,26	
nss SO₄²⁻ / nss Ca²⁺	max	1,31	1,97	0,96	3,64	2,27	3,02	14,9	3,98	
	średnia	0,87	0,67	0,57	1,63	1,19	1,13	2,16	1,75	
	min	0,37	0,13	0,23	0,68	0,85	0,46	0,43	0,53	
NO₃⁻ / nss SO₄²⁻	max	0,85	2,57	3,39	0,89	0,31	1,82	2,29	0,90	
	średnia	0,28	0,45	0,42	0,25	0,10	0,34	0,27	0,28	
	min	0,031	0,092	0,071	0,0024	0,013	0,022	0,015	0,069	
NH₄⁺ / nss SO₄²⁻	max	0,39	2,19	1,70	1,69	0,70	1,20	3,24	1,08	
	średnia	0,24	0,71	0,84	0,68	0,29	0,58	0,84	0,64	
	min	0,15	0,21	0,15	0,11	0,033	0,22	0,17	0,23	
N [mg/dm³]	max	0,18	0,17	0,12	0,22	0,077	0,11	0,40	0,12	
	średnia	0,044	0,035	0,031	0,048	0,035	0,044	0,030	0,018	
	min	0,0015	0,0059	0,0072	0,00095	0,011	0,0057	0,0037	0,0053	
S [mg/dm³]	max	0,47	0,65	0,29	1,49	1,26	0,57	0,41	0,36	
	średnia	0,24	0,16	0,13	0,32	0,46	0,23	0,13	0,082	
	min	0,022	0,0099	0,049	0,038	0,11	0,10	0,0099	0,022	
N / S	max	0,62	1,41	2,00	0,63	0,28	1,13	1,53	0,82	
	średnia	0,22	0,30	0,31	0,21	0,095	0,24	0,20	0,25	
	min	0,020	0,085	0,047	0,0038	0,027	0,036	0,0090	0,065	
TIC [mg C/dm³]	max	30,7	23,6	23,4	22,7	48,0	19,0	25,0	12,4	
	średnia	16,5	11,9	14,5	9,82	21,6	9,18	11,8	5,03	
	min	3,55	3,33	1,57	2,60	1,41	2,09	5,60	2,55	
	f (%)	100 (10)*	100 (24)*	100 (20)*	100 (36)*	100 (19)*	100 (29)*	100 (33)*	100 (53)*	

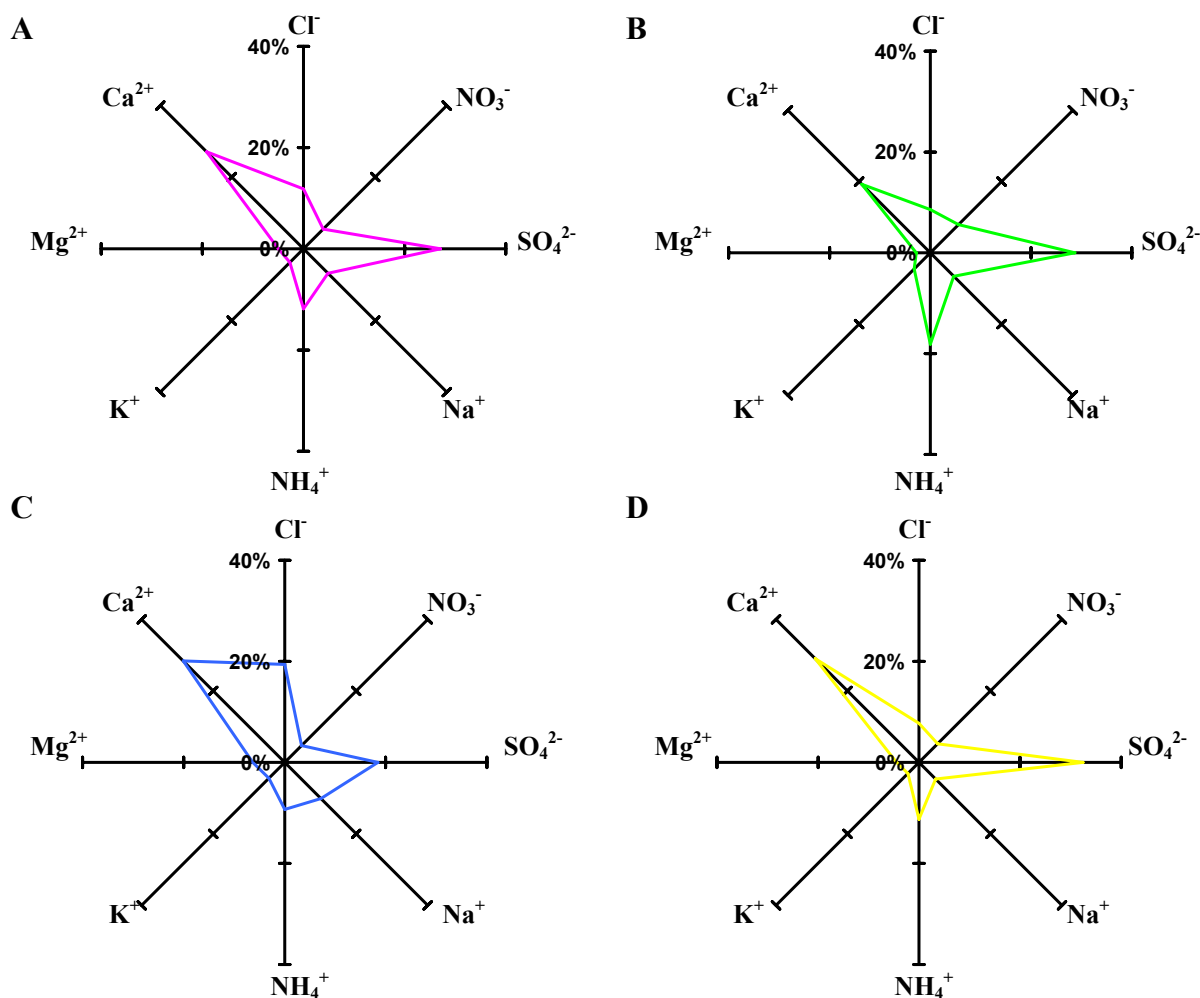
Tabela 19 c. d.

1	2	3	4	5	6	7	8	10	11
TC [mg C/dm ³]	max	79,5	85,4	82,4	93,3	96,2	100	259	72,1
	średnia	44,5	38,5	43,4	46,0	59,8	45,0	83,6	32,7
	min	4,16	8,63	18,6	24,5	15,9	17,6	33,3	14,7
	f (%)	100 (10)*	100 (24)*	100 (20)*	100 (36)*	100 (19)*	100 (29)*	100 (33)*	100 (53)*
TOC [mg C/dm ³]	max	58,7	68,5	62,4	87,6	81,4	82,8	234	66,0
	średnia	28,4	27,1	28,9	36,2	38,3	35,9	71,8	27,7
	min	0,21	5,13	11,4	12,1	11,9	14,4	23,4	10,1
	f (%)	100 (10)*	100 (24)*	100 (20)*	100 (36)*	100 (19)*	100 (29)*	100 (33)*	100 (53)*
HCHO [mg/dm ³]	max	0,98	3,15	0,25	1,71	0,27	0,410	2,12	5,40
	średnia	0,40	0,76	0,13	0,29	0,13	0,15	0,260	1,22
	min	0,050	0,060	0,050	0,010	0,050	0,060	0,040	0,100
	f (%)	90,9 (11)*	82,8 (29)*	100 (19)*	100 (34)*	100 (18)*	100 (27)*	100 (32)*	100 (51)*
Suma fenoli [mg/dm ³]	max	0,83	2,43	0,57	1,51	0,22	0,55	0,470	1,76
	średnia	0,58	0,89	0,22	0,55	0,11	0,16	0,084	0,299
	min	0,37	0,10	0,060	0,020	0,058	0,035	0,033	0,0050
	f (%)	100 (7)*	73,9 (23)*	100 (15)*	96,8 (31)*	94,4 (18)*	100 (23)*	100 (32)*	96,1 (51)*
H₂O₂ [mg/dm ³]	max	6,10	11,1	1,90	5,00	2,20	1,60	5,40	1,70
	średnia	4,20	4,94	0,85	1,40	1,51	0,58	1,22	0,42
	min	2,70	1,60	0,20	0,10	0,90	0,20	0,10	0,10
	f (%)	100 (5)*	100 (5)*	100 (15)*	76,9 (26)*	100 (17)*	95,0 (20)*	81,2 (32)*	50,0 (46)*
Oznaczone					Oznaczone				
analit / parametr		Sopot	Kraków	Mława	analit / parametr		Sopot	Kraków	Mława
1	2	5	7	8	1	2	5	7	8
N		19	18	27	N		19	18	27
Li [mg/dm ³]	max	2,06	8,92	2,29	As [mg/dm ³]	max	2,40	3,30	1,40
	średnia	0,93	3,52	0,83		średnia	0,60	1,36	0,62
	min	0,14	0,30	0,24		min	0,10	0,20	0,10
	f (%)	100	100	100		f (%)	100	100	100
Be [mg/dm ³]	max		0,025	0,071	Se [mg/dm ³]	max	0,43	1,22	0,53
	średnia	0,01	0,0087	0,019		średnia	0,23	0,64	0,25
	min		0,0050	0,0050		min	0,10	0,25	0,050
	f (%)	5,26	38,9	37,0		f (%)	73,7	100	77,8
B [mg/dm ³]	max	39,7	90,3	87,3	Rb [mg/dm ³]	max	5,45	12,8	6,24
	średnia	22,4	47,2	29,2		średnia	2,44	5,67	2,18
	min	6,00	18,3	8,20		min	0,30	0,44	0,43
	f (%)	100	100	100		f (%)	100	100	100

Tabela 19 c. d.

	1	2	5	7	8		1	2	5	7	8
Al [mg/dm ³]		max	61,0	71,0	184	Mo [mg/dm ³]		max	5,03	2,60	19,5
		średnia	21,6	26,9	39,1			średnia	1,05	0,82	1,48
		min	10,0	12,0	13,0			min	0,080	0,23	0,11
		f (%)	100	100	100			f (%)	100	100	100
Sr [mg/dm ³]		max	66,5	452	84,7	Ag [mg/dm ³]		max	0,40	4,00	0,20
		średnia	31,1	103	28,6			średnia	0,35	0,64	0,15
		min	0,70	1,00	1,50			min	0,30	0,10	0,10
		f (%)	100	100	100			f (%)	100	72,2	7,41
V [mg/dm ³]		max	9,00	3,30	7,50	Cd [mg/dm ³]		max	2,06	1,89	4,83
		średnia	2,20	1,46	2,21			średnia	0,59	0,74	0,55
		min	0,30	0,40	0,70			min	0,17	0,26	0,18
		f (%)	100	100	100			f (%)	100	100	100
Cr [mg/dm ³]		max	6,20	11,2	5,50	Sn [mg/dm ³]		max	0,80	8,00	0,80
		średnia	2,84	3,88	2,19			średnia	0,29	1,47	0,28
		min	1,80	2,20	1,10			min	0,10	0,10	0,10
		f (%)	100	100	100			f (%)	52,6	33,3	48,1
Fe [mg/dm ³]		max	80,0	274	197	Sb [mg/dm ³]		max	63,7	2,87	2,75
		średnia	19,6	32,5	38,3			średnia	4,49	1,26	1,04
		min	2,00	2,00	4,00			min	0,21	0,51	0,26
		f (%)	89,5	83,3	100			f (%)	100	100	100
Mn [mg/dm ³]		max	70,7	61,3	125	Cs [mg/dm ³]		max	0,040	0,14	0,040
		średnia	9,27	12,6	12,1			średnia	0,020	0,061	0,020
		min	0,70	0,40	0,60			min	0,010	0,020	0,010
		f (%)	100	100	100			f (%)	68,4	100	55,6
Co [mg/dm ³]		max	4,90	0,55	1,13	Ba [mg/dm ³]		max	48,2	99,2	173
		średnia	0,53	0,24	0,22			średnia	16,5	23,7	17,1
		min	0,060	0,080	0,050			min	1,10	1,10	2,10
		f (%)	89,5	88,9	96,3			f (%)	100	100	100
Ni [mg/dm ³]		max	16,9	17,3	12,4	Pb [mg/dm ³]		max	38,7	5,02	4,71
		średnia	3,26	4,93	2,25			średnia	3,69	1,60	1,47
		min	0,30	0,70	0,50			min	0,52	0,58	0,33
		f (%)	100	100	100			f (%)	100	100	100
Cu [mg/dm ³]		max	95,1	67,5	171	Zn [mg/dm ³]		max	883	411	1078
		średnia	23,5	22,9	18,2			średnia	117	177	105
		min	3,00	5,30	2,90			min	15,3	10,1	12,0
		f (%)	100	100	100			f (%)	100	100	100

* w nawiasach () podano liczbę próbek, które poddano analizie



Rysunek 20. Udział wybranych jonów w całkowitej zawartości jonów obecnych w badanych próbkach rosy:
A - wszystkie stacje, B - tereny rolnicze, C - tereny miejskie w strefie wybrzeża,
D - tereny miejskie poza strefą wybrzeża

Głównym źródłem wapnia w próbkach rosy jest pył unoszący się z placów budowy, cementowni, zużywających się betonowych elementów jezdni, chodników.

W próbkach rosy zebranych na terenach silnie zurbanizowanych jak również na terenach rolniczych zaobserwowano największy udział jonów SO₄²⁻ w strukturze zanieczyszczeń. Wyraźnie mniejszy udział jonów SO₄²⁻ w strukturze jonowej próbek rosy zebranej na terenach miejskich nadbrzeżnych wiąże się z zawężeniem strefy dopływu tego rodzaju zanieczyszczeń do sektora południowo - zachodniego (S-W-NW), ze względu na wyraźnie ograniczony ich dopływ od strony otwartego morza, czyli co najmniej z całego sektora wschodniego (E).

W próbkach rosy zebranych na terenach rolniczych, będących poza istotnym wpływem zanieczyszczeń pochodzenia miejskiego zanotowano prawie dwukrotnie większy udział jonu amonowego w strukturze jonowej. Należy to tłumaczyć większym wpływem działalności rolniczej, która przekłada się na znacznie większą niż w miastach emisję

amoniaku (*zwierzęta gospodarskie*) i bardzo ograniczony zasięg przestrzenny depozycji. Charakterystyczny był także mniejszy (*rzędu ponad 30 %*) udział jonu Ca^{2+} w strukturze jonowej próbek rosy, gdyż na terenach rolniczych w mniejszym stopniu występuje zjawisko unoszenia się pyłu z placów budowy oraz zużywanie się betonowych elementów jezdni czy chodników.

W próbkach rosy zebranej na stacjach reprezentujących tereny miejskie nadbrzeżne odnotowano podwyższony udział jonów pochodzenia morskiego (Na^+ i Cl^-) co jest naturalną konsekwencją położenia tych stacji blisko linii brzegowej.

Oznaczone wartości pH badanych próbek rosy zebranych na stacjach zlokalizowanych na terenach o różnej charakterystyce były odpowiednio na poziomie:

- tereny miejskie w strefie wybrzeża: od 5,22 do 7,35;
- tereny miejskie poza strefą wybrzeża: od 5,67 do 8,02;
- tereny rolnicze: od 4,16 do 8,76.

Kwaśny charakter próbek rosy ($\text{pH} < 5,0$) stwierdzono w przypadku dwóch próbek zebranych na terenach rolniczych: 28.08.2006 ($\text{pH} = 4,30$), 21.09.2006 ($\text{pH} = 4,16$), natomiast silnie kwaśnego charakteru próbek rosy ($\text{pH} < 4,0$) nie zaobserwowano. Dla niewielkiej części zebranych próbek (7 %) stwierdzono wartości $\text{pH} < 6,0$. Natomiast wyższe wartości pH (*wartości $\text{pH} > 7,0$*) odnotowano dla ponad 34 % próbek.

Wartość pH określa bilans (*równowagę*) pomiędzy składnikiem kwaśnym i obojętnym [183, 185]. Natomiast parametr pA_i (*hipotetyczne pH wody atmosferycznej, jeśli nie zachodził proces neutralizacji kwasu siarkowego i azotowego*) skupia się tylko na kwaśnym składniku. Wartości liczbowe parametru pA_i mieściły się odpowiednio w zakresie:

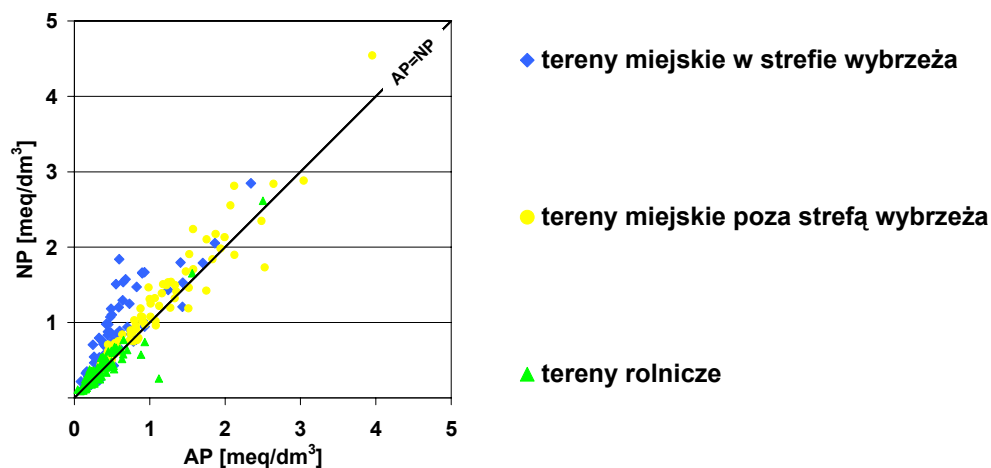
- tereny miejskie w strefie wybrzeża: od 2,63 do 4,07;
- tereny miejskie poza strefą wybrzeża: od 2,30 do 3,76;
- tereny rolnicze: od 2,60 do 4,36.

Proces zakwaszania rosy można również wyjaśnić za pomocą relacji pomiędzy wartościami liczbowymi parametrów AP i NP. Na rysunku 21 pokazano zależność pomiędzy wartościami liczbowymi parametrów AP i NP wyznaczonych na podstawie wyników analiz próbek rosy zebranych w różnych miejscach. Teoretyczna prosta, łącząca punkty eksperymentalne, jest zdefiniowana jako równanie liniowe opisywane za pomocą zależności $y = x$ ($\text{AP} = \text{NP}$), jednakże dla wartości rzeczywistych równania przyjmują postać:

- tereny miejskie w strefie wybrzeża: $y = 1,1 x + 0,26$ ($r = 0,841$);

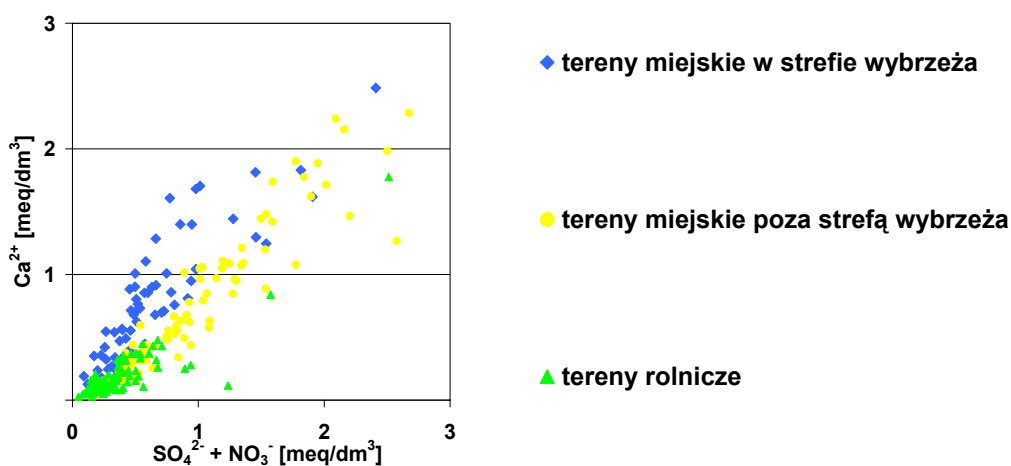
- tereny miejskie w głębi lądu: $y = 0,88 x + 0,22$ ($r = 0,937$);
- tereny rolnicze: $y = 0,92 x + 0,044$ ($r = 0,924$).

Dla 88 % próbek rosy zebranych na terenie stacji nadbrzeżnych stwierdzono, że występuje zależność typu $NP > AP$, natomiast dla 40 % próbek zebranych na terenach rolniczych $AP > NP$ (*kwaśna rosa*).



Rysunek 21. Zależność pomiędzy wartościami liczbowymi parametrów AP i NP wyznaczonymi na podstawie wyników analiz próbek rosy zebranych w różnych miejscach

Proces zakwaszania rosy można także wyjaśnić za pomocą relacji pomiędzy sumą anionów zakwaszających: SO_4^{2-} i NO_3^- a zasadowym kationem Ca^{2+} (*rysunek 22*). Wzrost stężenia jonów wapnia w stosunku do stężenia jonów zakwaszających zaobserwowano w próbkach zebranych na terenie stacji położonych w strefie wybrzeża jak i poza nią, co może być spowodowane rozwojem budownictwa na tych terenach.



Rysunek 22. Zależność pomiędzy sumą stężeń jonów siarczanowych i azotanowych a stężeniem jonów wapnia w próbkach rosy zebranych na stacjach zlokalizowanych w różnych regionach geograficznych

Maksymalne wartości liczbowe parametru TIC wyznaczone dla próbek rosy zebranych na terenach miejskich nadbrzeżnych, terenach miejskich w głębi kraju oraz na terenach rolniczych wynosiły odpowiednio: $8,24 \text{ meq/dm}^3$, $10,9 \text{ meq/dm}^3$ oraz $6,20$

meq/dm³. Podobne wyniki uzyskano podczas badań próbek rosy zebranych na terenie Amman (*Jordania*) - 7,68 meq/dm³ [125] i na terenie Bordeaux (*Francja*) - 4,18 meq/dm³ [186]. Średnia wartość parametru określającego stosunek Σ kationów / Σ anionów wyznaczona dla próbek rosy zebranych w różnych regionach Polski wynosiła 0,92, a dla próbek zebranych na terenie Bordeaux - 1,03 [187].

Jednym z celów badań naukowych jest poszukiwanie zależności pomiędzy zmiennymi. Miarą powiązania pomiędzy zmiennymi jest wartość współczynnika korelacji r , która waha się w granicach od -1 do $+1$. Jeśli współczynnik korelacji przyjmuje wartość $r = 1$ to zachodzi ścisła zależność liniowa, a wartości zmiennych są uzależnione w sposób proporcjonalny od siebie, natomiast gdy $r = -1$ to zależność pomiędzy zmiennymi także jest liniowa, lecz ma charakter zależności odwrotnie proporcjonalnej. W przypadku $r = 0$ wielkości obu zmiennych nie są ze sobą skorelowane. Zależność można uznać za statystycznie istotną, gdy wartość obliczonego współczynnika korelacji jest większa od wartości krytycznej dla określonego stopnia swobody - f i przyjętego z góry poziomu ufności - P [$|r| > r(P, f)$]. W tabeli 20 przedstawiono uzyskane wartości liczbowe współczynników korelacji pomiędzy oznaczonymi analitami i parametrami fizykochemicznymi w zebranych próbkach rosy. Istnienie korelacji o ujemnych wartościach współczynnika oznaczono kursywą, natomiast o dodatnich - pogrubioną czcionką. Najsilniejsze korelacje ($r \geq 0,90$) zaznaczono dodatkowo czerwonym kolorem. Analizując dane przedstawione w tabeli 20 można stwierdzić występowanie następujących zależności pomiędzy analitami oznaczonymi w próbkach rosy zebranych na stacjach usytuowanych na terenach o różnym charakterze:

- **tereny miejskie w strefie wybrzeża**: szeregu silnych korelacji pomiędzy jonami sodowymi i chlorkowymi, co jest naturalną konsekwencją położenia tych stacji blisko linii brzegowej;
- **tereny rolnicze**: szeregu korelacji pomiędzy jonami fosforanowymi i amonowymi, są to zależności charakterystyczne dla tego typu terenów związane z działalnością rolniczą (*m.in. stosowanie nawozów fosforowych i amonowych*);
- **tereny miejskie w strefie wybrzeża i poza strefą wybrzeża**: silnych korelacji pomiędzy jonami azotanowymi i siarczanowymi, co może świadczyć o dużym zanieczyszczeniu atmosfery na terenach miejskich tlenkami azotu i siarki, które występują na terenach rolniczych w mniejszym stopniu (*mniejsze oddziaływanie człowieka na środowisko*).

Tabela 20. Obliczone wartości liczbowe współczynników korelacji pomiędzy stężeniami poszczególnych analitów oraz oszacowanymi wartościami liczbowymi parametrów charakteryzujących chemizm zebranych próbek rosy

	F ⁻	Cl ⁻	NO ₂ ⁻	NO ₃ ⁻	PO ₄ ³⁻	SO ₄ ²⁻	H ⁺	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Cl/Na ⁺	SO ₄ ²⁻ /Na ⁺	K ⁺ /Na ⁺	Ca ²⁺ /Na ⁺	Mg ²⁺ /Na ⁺	SO ₄ ²⁻ + NO ₃ ⁻	NH ₄ ⁺ + H ⁺	
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
Tereny miejskie poza strefą wybrzeża																				
F ⁻	1,00																			
Cl ⁻	0,33	1,00																		
NO ₂ ⁻	0,60	0,43	1,00																	
NO ₃ ⁻	0,44	0,30	0,12	1,00																
PO ₄ ³⁻	-0,14	0,34	-0,035	-0,074	1,00															
SO ₄ ²⁻	0,64	0,57	0,68	0,33	0,23	1,00														
H ⁺	-0,38	-0,44	-0,40	-0,19	-0,28	-0,53	1,00													
Na ⁺	0,45	0,82	0,52	0,41	0,074	0,60	-0,59	1,00												
NH ₄ ⁺	0,55	0,31	0,53	0,36	-0,026	0,54	-0,49	0,34	1,00											
K ⁺	0,54	0,58	0,64	0,43	0,21	0,80	-0,61	0,76	0,48	1,00										
Mg ²⁺	0,32	0,52	0,21	0,13	0,59	0,73	-0,50	0,42	0,13	0,62	1,00									
Ca ²⁺	0,60	0,65	0,64	0,46	0,30	0,96	-0,48	0,62	0,44	0,78	0,73	1,00								
Cl/Na ⁺	-0,18	0,30	-0,11	0,023	0,29	0,016	0,27	-0,19	0,18	-0,15	0,14	0,067	1,00							
SO ₄ ²⁻ /Na ⁺	0,22	-0,15	0,14	-0,062	0,34	0,45	-0,17	-0,29	0,39	0,22	0,43	0,34	0,32	1,00						
K ⁺ /Na ⁺	-0,032	-0,41	-0,023	-0,16	0,27	0,077	0,069	-0,53	0,28	0,056	0,12	-0,029	0,26	0,84	1,00					
Ca ²⁺ /Na ⁺	0,33	0,085	0,24	0,16	0,48	0,60	-0,27	-0,078	0,29	0,38	0,59	0,59	0,29	0,89	0,63	1,00				
Mg ²⁺ /Na ⁺	0,16	0,0071	-0,056	-0,069	0,56	0,39	-0,31	-0,15	0,055	0,25	0,70	0,34	0,24	0,82	0,61	0,85	1,00			
SO ₄ ²⁻ + NO ₃ ⁻	0,68	0,58	0,64	0,54	0,18	0,97	-0,52	0,63	0,57	0,82	0,68	0,97	0,019	0,38	0,030	0,57	0,33	1,00		
NH ₄ ⁺ + H ⁺	0,55	0,31	0,53	0,36	-0,026	0,54	-0,49	0,34	1,00	0,48	0,13	0,44	0,18	0,39	0,28	0,29	0,055	0,57	1,00	

Tabela 20 c. d.

	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33
Tereny miejskie w strefie wybrzeża													
pH	1,00												
przewodnictwo	0,29	1,00											
Σ kationów	0,35	0,97	1,00										
Σ anionów	0,34	0,97	1,00	1,00									
Σ anionów / Σ kationów	-0,19	-0,41	-0,42	-0,36	1,00								
TIC	0,35	0,97	1,00	1,00	-0,39	1,00							
PDI	0,032	-0,12	-0,02	0,0072	0,52	-0,01	1,00						
nss SO ₄ ²⁻	0,41	0,94	0,95	0,96	-0,28	0,95	-0,031	1,00					
nss Ca ²⁺	0,56	0,92	0,89	0,89	-0,38	0,89	-0,063	0,93	1,00				
pAi	-0,47	-0,92	-0,94	-0,93	0,53	-0,94	-0,017	-0,91	-0,95	1,00			
AP	0,40	0,95	0,94	0,95	-0,28	0,94	-0,050	0,99	0,94	-0,91	1,00		
NP	0,47	0,95	0,98	0,97	-0,47	0,98	0,010	0,91	0,91	-0,95	0,90	1,00	
Tereny rolnicze													
pH	1,00												
przewodnictwo	-0,18	1,00											
Σ kationów	-0,20	0,45	1,00										
Σ anionów	-0,25	0,42	0,99	1,00									
Σ anionów / Σ kationów	-0,40	-0,12	0,040	0,15	1,00								
TIC	-0,23	0,44	1,00	1,00	0,10	1,00							
PDI	0,26	-0,14	-0,040	-0,060	0,19	-0,051	1,00						
nss SO ₄ ²⁻	-0,27	0,41	0,80	0,78	-0,00045	0,79	-0,14	1,00					
nss Ca ²⁺	-0,26	0,41	0,94	0,96	0,19	0,95	-0,070	0,64	1,00				
pAi	0,26	-0,49	-0,88	-0,87	-0,0037	-0,88	0,18	-0,97	-0,75	1,00			
AP	-0,33	0,35	0,97	0,99	0,18	0,98	-0,11	0,81	0,95	-0,88	1,00		
NP	-0,26	0,40	0,97	0,98	0,15	0,98	-0,080	0,71	0,98	-0,81	0,97	1,00	

3.1.2. Skład chemiczny zebranych próbek szronu

Próbki szronu były zbierane na terenie siedmiu stacji pomiarowych w cyklu dobowym w okresie od grudnia 2003 do grudnia 2006 roku. W zależności od położenia miejsc zbierania próbek oraz charakteru tła emisji zanieczyszczeń dokonano podziału na stacje:

- **rolnicze** (*Działdowo, Jeziory, Wrocław - Obserwatorium Meteorologiczne*);
- **miejskie w strefie wybrzeża** (*Gdańsk*);
- **miejskie poza strefą wybrzeża** (*Grudziądz, Poznań, Zakopane*).

W tabeli 21 przedstawiono uzyskane wyniki oznaczeń zawartości poszczególnych analitów w zebranych próbkach szronu [188, 189]. W tabeli podano wartość minimalną, maksymalną i średnią (*uwzględniono wyniki powyżej granicy oznaczalności danej procedury*), ilość próbek, częstość występowania danego składnika w próbce, stosunki stężeń wybranych analitów oraz wartości liczbowe parametrów chemicznych wyznaczonych dla tych próbek.

Natomiast na rysunku 23 przedstawiono procentowy udział poszczególnych jonów w całkowitej zawartości jonów obecnych w badanych próbkach szronu, zebranych zarówno na terenach miejskich w strefie wybrzeża jak również poza nią oraz na terenach rolniczych. Próbki szronu zebrane na terenie wszystkich stacji pomiarowych charakteryzowały się niewielką zawartością jonów NO_3^- , co może być spowodowane tym, iż szron tworzy się zazwyczaj w nocy, kiedy nasilenie transportu samochodowego jest 2 - 3 razy mniejsze niż podczas dnia. Największy udział jonów NO_3^- stwierdzono w próbkach szronu zebranych na terenach rolniczych, co związane może być z stosowaniem nawozów azotowych w rolnictwie. Niezależnie od charakteru miejsc zbierania próbek udział jonów Na^+ i Cl^- w strukturze jonowej był największy (Na^+ : 16,7 - 17,6 %; Cl^- : 17,9 - 24,1 %). Wynika to z faktu, iż te jony są głównymi składnikami soli morskiej. Duży udział jonów Na^+ i Cl^- w próbkach zebranych na terenach poza strefą wybrzeża może być spowodowany transportem soli morskiej w postaci aerozoli w głąb lądu. Wszystkie stacje zbierania próbek szronu charakteryzował dość duży udział jonów SO_4^{2-} (14,9 - 20,4 %). Jony SO_4^{2-} są jednym z najważniejszych wskaźników zanieczyszczenia, gdyż (*podobnie jak jony NO_3^-*) odpowiadają za kwaśny charakter wody powstałej ze szronu. Udział jonów NH_4^+ był największy w próbkach zebranych na terenie rolniczym, co może być związane z chemizacją rolnictwa (*nawozy amonowe*).

Tabela 21. Wyniki oznaczeń zawartości poszczególnych analitów i wartości liczbowych parametrów fizykochemicznych w zebranych próbkach szronu

Oznaczany analit / parametr		Tereny rolnicze			Tereny miejskie			
					poza strefą wybrzeża			w strefie wybrzeża
		Działdowo	Jeziory	Wrocław	Grudziądz	Poznań	Zakopane	Gdańsk
1	2	3	4	5	6	7	8	9
<i>N</i>		18	19	4	24	10	6	43
przewodnictwo [μS/cm]	max	500	155	171	326	n.o.	245	1280
	średnia	217	47,1	90,1	163	n.o.	134	102
	min	41,1	9,70	42,4	34,0	n.o.	75,5	6,10
	f (%)	100 (6*)	100 (18*)	100	100 (15*)	n.o.	100 (3*)	65,1
pH	max	7,51	7,15	6,16	7,40	n.o.	4,89	7,29
	średnia	6,53	5,67	4,66	6,80	n.o.	4,75	6,29
	min	4,99	4,24	3,78	5,58	n.o.	4,56	5,22
	f (%)	100	100 (18*)	100	100 (14*)	n.o.	100 (3*)	74,4
H ⁺ [meq/dm ³]	max	1,02•10 ⁻²	5,75•10 ⁻²	1,66•10 ⁻¹	2,63•10 ⁻³	n.o.	2,75•10 ⁻²	6,03•10 ⁻³
	średnia	9,13•10 ⁻⁴	9,65•10 ⁻³	6,42•10 ⁻²	3,39•10 ⁻⁴	n.o.	1,89•10 ⁻²	1,14•10 ⁻³
	min	3,09•10 ⁻⁵	7,08•10 ⁻⁵	6,94•10 ⁻⁴	3,98•10 ⁻⁵	n.o.	1,29•10 ⁻²	5,13•10 ⁻⁵
	f (%)	100	100 (18*)	100	100 (14*)	n.o.	100 (3*)	74,4
Na ⁺ [meq/dm ³]	max	4,91	0,30	0,070	2,27	1,72	2,37	2,63
	średnia	0,65	0,11	0,043	0,52	0,91	1,02	0,24
	min	0,024	0,017	0,016	0,047	0,37	0,36	0,039
	f (%)	100	100	100	75,0	100	100	100
NH ₄ ⁺ [meq/dm ³]	max	1,43	0,94	0,095	1,12	1,01	0,72	0,51
	średnia	0,41	0,22	0,052	0,48	0,66	0,58	0,19
	min	0,038	0,016	0,032	0,26	0,31	0,43	0,0022
	f (%)	77,8	100	100	100	100	100	95,3
K ⁺ [meq/dm ³]	max	0,66	0,048	0,017	0,35	0,74	0,48	0,24
	średnia	0,15	0,018	0,013	0,18	0,22	0,28	0,086
	min	0,0015	0,0018	0,0082	0,074	0,053	0,14	0,0059
	f (%)	100	100	100	100	100	100	97,7
Mg ²⁺ [meq/dm ³]	max	1,39	0,067	0,00083	1,20	0,53	0,64	0,092
	średnia	0,47	0,030	0,00083	0,29	0,22	0,20	0,057
	min	0,028	0,0058	0,00083	0,083	0,062	0,018	0,028
	f (%)	100	100	75,0	79,2	100	100	37,2
Ca ²⁺ [meq/dm ³]	max	1,39	0,23	0,14	2,47	1,50	0,62	2,37
	średnia	0,47	0,12	0,10	0,53	0,72	0,44	0,24
	min	0,028	0,050	0,062	0,042	0,077	0,30	0,040
	f (%)	100	100	100	100	100	100	72,1
F ⁻ [meq/dm ³]	max	0,27	0,012	0,0058	0,14	0,050	0,89	0,68
	średnia	0,083	0,0061	0,0039	0,026	0,020	0,35	0,063
	min	0,0058	0,0011	0,0021	0,0027	0,0063	0,11	0,026
	f (%)	83,3	57,9	75,0	91,7	90,0	100	90,7
Cl ⁻ [meq/dm ³]	max	3,77	0,68	0,13	2,94	2,20	2,19	2,24
	średnia	0,59	0,17	0,071	0,74	1,13	0,93	0,33
	min	0,063	0,014	0,047	0,22	0,53	0,36	0,031
	f (%)	100	100	100	100	100	100	100
NO ₂ ⁻ [meq/dm ³]	max			0,014	0,015		0,026	
	średnia	< LOD	< LOD	0,0096	0,0078	< LOD	0,014	< LOD
	min			0,0059	0,0030		0,0026	
	f (%)			75,0	29,2		33,3	
NO ₃ ⁻ [meq/dm ³]	max	0,090	0,35	0,049	0,21	0,22	0,42	0,099
	średnia	0,036	0,082	0,019	0,052	0,12	0,30	0,027
	min	0,0013	0,0060	0,0071	0,012	0,045	0,21	0,0094
	f (%)	94,4	100	100	100	100	100	100
PO ₄ ³⁻ [meq/dm ³]	max	1,36	0,032	0,022	1,74		0,26	0,49
	średnia	0,36	0,016	0,0097	0,39	< LOD	0,15	0,14
	min	0,036	0,0062	0,0022	0,0091		0,033	0,011
	f (%)	100	63,2	100	58,3		100	34,9
SO ₄ ²⁻ [meq/dm ³]	max	2,96	0,50	0,12	2,69	3,69	1,59	3,06
	średnia	0,55	0,19	0,098	0,65	1,45	0,68	0,20
	min	0,058	0,075	0,080	0,27	0,34	0,32	0,0098
	f (%)	100	100	100	100	100	100	100

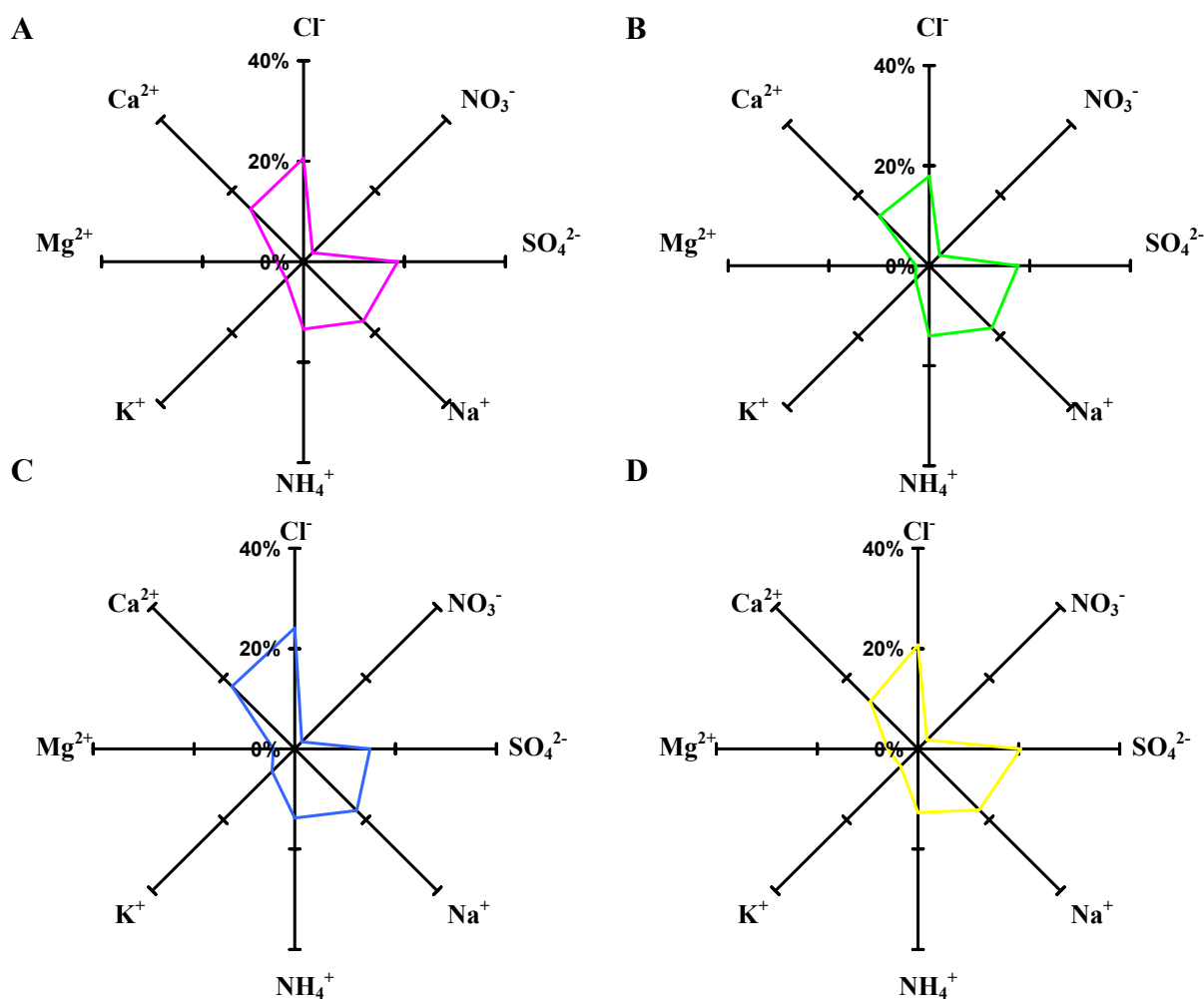
Tabela 21 c.d.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
$\text{SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^-$ [meq/dm ³]	max	3,00	0,73	0,15		2,91	3,73	2,02	3,16
	średnia	0,59	0,27	0,12		0,70	1,57	0,98	0,23
	min	0,061	0,084	0,087		0,28	0,41	0,58	0,026
$\text{NH}_4^+ + \text{H}^+$ [meq/dm ³]	max	1,43	0,94	0,26		1,12	1,01	0,72	0,51
	średnia	0,32	0,23	0,12		0,47	0,66	0,59	0,18
	min	$4,37 \cdot 10^{-5}$	0,017	0,047		0,26	0,31	0,45	0,00032
Cl / Na ⁺	max	3,92	6,56	3,73		20,7	1,83	1,33	4,12
	średnia	1,28	1,86	1,95		2,86	1,34	0,95	1,65
	min	0,66	0,58	1,02		0,63	0,79	0,61	0,67
$\text{SO}_4^{2-} / \text{Na}^+$	max	27,8	6,18	4,99		19,8	2,84	1,29	2,27
	średnia	2,67	2,42	2,87		2,81	1,63	0,85	0,76
	min	0,49	1,09	1,52		0,63	0,70	0,24	0,19
K ⁺ / Na ⁺	max	2,93	0,57	0,51		5,50	0,77	0,47	1,49
	średnia	0,66	0,22	0,36		0,81	0,26	0,35	0,57
	min	0,011	0,034	0,15		0,10	0,066	0,088	0,029
Ca ²⁺ / Na ⁺	max	5,25	3,21	7,40		7,33	1,68	1,22	1,90
	średnia	1,73	1,48	3,35		1,73	0,90	0,66	0,85
	min	0,28	0,53	1,12		0,14	0,18	0,13	0,24
Mg ²⁺ / Na ⁺	max	1,48	0,58	0,052		25,5	0,54	0,52	0,47
	średnia	0,36	0,31	0,030		2,30	0,24	0,21	0,28
	min	0,058	0,16	0,018		0,16	0,15	0,028	0,035
NO ₃ ⁻ / SO ₄ ²⁻	max	0,23	1,10	0,47		0,30	0,19	0,82	2,14
	średnia	0,099	0,36	0,19		0,092	0,11	0,56	0,47
	min	0,010	0,051	0,087		0,010	0,012	0,27	0,032
NH ₄ ⁺ / NO ₃ ⁻ + SO ₄ ²⁻	max	1,12	1,63	0,61		1,36	0,89	1,05	2,72
	średnia	0,64	0,67	0,42		0,83	0,51	0,68	1,03
	min	0,35	0,16	0,34		0,22	0,24	0,35	0,087
Σ kationów [meq/dm ³]	max	8,75	1,57	0,42		6,06	4,95	3,83	5,69
	średnia	1,67	0,50	0,27		1,78	2,73	2,53	0,69
	min	0,22	0,13	0,20		0,61	1,03	1,42	0,052
Σ anionów [meq/dm ³]	max	8,19	1,44	0,29		5,89	5,94	3,49	6,00
	średnia	1,61	0,46	0,21		1,69	2,72	2,41	0,66
	min	0,21	0,10	0,16		0,58	0,95	1,30	0,058
Σ anionów / Σ kationów	max	1,21	1,06	0,90		1,16	1,20	1,12	1,19
	średnia	0,99	0,91	0,78		0,95	0,98	0,96	0,97
	min	0,90	0,76	0,69		0,90	0,91	0,90	0,88
TIC [meq/dm ³]	max	16,9	3,01	0,71		11,9	10,9	7,31	11,7
	średnia	3,28	0,96	0,48		3,47	5,45	4,94	1,36
	min	0,43	0,23	0,36		1,19	1,98	2,71	0,11
PDI [%]	max	9,33	13,9	18,1		7,35	9,11	5,73	8,57
	średnia	4,44	5,19	12,7		4,00	4,70	4,34	4,48
	min	0,69	2,14	5,28		1,14	2,67	1,50	0,13
pAi	max	4,31	4,12	4,07		3,63	3,45	3,35	4,70
	średnia	3,55	3,69	3,96		3,27	2,92	3,13	3,96
	min	2,62	3,16	3,83		2,58	2,45	2,73	2,55
AP [meq/dm ³]	max	2,42	0,70	0,15		2,64	3,53	1,87	2,85
	średnia	0,51	0,26	0,11		0,65	1,47	0,85	0,20
	min	0,049	0,076	0,085		0,23	0,36	0,45	0,020
NP [meq/dm ³]	max	2,60	1,13	0,18		3,01	2,26	1,14	2,77
	średnia	0,76	0,33	0,15		0,98	1,34	0,97	0,35
	min	0,035	0,087	0,095		0,29	0,42	0,75	0,0022
NP / AP	max	3,30	2,02	1,76		2,90	1,68	2,32	6,21
	średnia	1,62	1,24	1,35		1,67	1,08	1,40	1,94
	min	0,67	0,79	1,09		0,76	0,54	0,59	0,11
loss Mg ²⁺ [meq/dm ³]	max	0,77	0,011	0,016		0,11	0,12	0,28	0,51
	średnia	0,20	0,0045	0,0092		0,061	0,042	0,14	0,049
	min	0,0065	0,0017	0,0029		0,032	0,0053	0,013	0,0079
nss SO ₄ ²⁻ [meq/dm ³]	max	2,37	0,46	0,12		2,42	3,48	1,45	2,75
	średnia	0,48	0,18	0,093		0,60	1,34	0,55	0,17
	min	0,049	0,070	0,078		0,22	0,29	0,19	0,0044
nss Ca ²⁺ [meq/dm ³]	max	1,21	0,22	0,14		2,37	1,46	0,59	2,25
	średnia	0,44	0,11	0,098		0,51	0,68	0,39	0,23
	min	0,025	0,049	0,060		0,029	0,059	0,19	0,034
NH ₄ ⁺ / nss Ca ²⁺	max	5,49	4,88	1,27		8,78	6,14	3,50	5,46
	średnia	1,22	1,98	0,61		1,66	1,49	1,69	2,22
	min	0,37	0,21	0,27		0,27	0,54	0,95	0,23

Tabela 21 c.d.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
nss SO ₄ ²⁻ / nss Ca ²⁺	max	5,32	3,49	1,30		8,45	4,94	3,67	4,05
	średnia	1,40	1,64	1,03		1,74	2,27	1,45	1,30
	min	0,33	0,95	0,66		0,64	0,98	0,43	0,22
NO ₃ ⁻ / nss SO ₄ ²⁻	max	0,25	1,15	0,51		0,30	0,23	1,41	3,84
	średnia	0,11	0,38	0,20		0,10	0,13	0,77	0,82
	min	0,012	0,056	0,091		0,010	0,013	0,29	0,036
NH ₄ ⁺ / nss SO ₄ ²⁻	max	1,33	2,09	0,98		1,77	1,24	3,29	7,89
	średnia	0,79	1,02	0,56		1,00	0,64	1,60	1,93
	min	0,45	0,19	0,39		0,27	0,27	0,50	0,19
N [mg/dm ³]	max	0,020	0,078	0,011		0,048	0,050	0,097	0,022
	średnia	0,0090	0,018	0,0065		0,012	0,027	0,069	0,0061
	min	0,00029	0,013	0,0034		0,0037	0,010	0,047	0,0021
S [mg/dm ³]	max	0,99	0,17	0,041		0,90	1,23	0,53	1,02
	średnia	0,18	0,064	0,033		0,22	0,48	0,23	0,068
	min	0,019	0,025	0,027		0,089	0,11	0,11	0,0032
N / S	max	0,16	0,74	0,32		0,20	0,13	0,63	1,45
	średnia	0,067	0,24	0,19		0,067	0,076	0,39	0,32
	min	0,0069	0,034	0,13		0,0066	0,0083	0,18	0,022
HCHO [mg/dm ³]	max	1,54	n.o.	0,61		0,29	n.o.		1,92
	średnia	0,71	n.o.	0,25		0,12	n.o.	0,76	0,29
	min	0,060	n.o.	0,070		0,010	n.o.		0,010
	f (%)	70,6	n.o.	100 (4*)		100 (14*)	n.o.	100 (1*)	100 (22*)

* w nawiasach () podano liczbę próbek, które poddano analizie
n.o. nie oznaczano



Rysunek 23. Udział wybranych jonów w całkowitej zawartości jonów obecnych w badanych próbkach szronu:
A - wszystkie stacje, B - tereny rolnicze, C - tereny miejskie w strefie wybrzeża,
D - tereny miejskie poza strefą wybrzeża

Niezależnie od lokalizacji miejsc zbierania próbek szronu udział jonów Ca^{2+} stanowił od 13 do 18 % całkowitej zawartości jonów w badanych próbkach. Dość wysoki udział tych jonów związany jest m.in. z powszechną obecnością tego jonu w kurzu, eksploatacją jezdni betonowych, produkcją cementu. Udział procentowy jonów PO_4^{3-} w całkowitej zawartości jonów był największy na terenach rolniczych, co podobnie jak w przypadku jonów NO_3^- i NH_4^+ można wytłumaczyć stosowaniem nawozów w rolnictwie. W próbkach zebranych na terenie miejskim w strefie wybrzeża stwierdzono duży udział procentowy jonów K^+ w całkowitej zawartości jonów, co związane jest z faktem, iż wchodzi one w skład soli morskiej.

Oznaczone wartości pH badanych próbek szronu zebranych na stacjach zlokalizowanych na terenach o różnej charakterystyce były odpowiednio na poziomie:

- tereny miejskie w strefie wybrzeża: od 5,22 do 7,29;
- tereny miejskie poza strefą wybrzeża: od 4,56 do 7,40;
- tereny rolnicze: od 3,78 do 7,51.

W próbkach zebranych na terenie Poznania nie dokonano pomiaru pH ze względu na zbyt małą objętość zebranej próbki. Kwaśny charakter próbek szronu ($\text{pH} < 5,0$) stwierdzono w przypadku 9 (*na ogółem 41*) próbek zebranych na terenie rolniczym oraz w przypadku 3 (*na ogółem 30*) próbek zebranych na terenie miejskim w głębi lądu. Silny kwasowy charakter próbek szronu ($\text{pH} < 4$) zaobserwowano tylko raz w próbce zebranej na terenie rolniczym. Dla większości zebranych próbek (63 %) stwierdzono wartości $\text{pH} < 6,0$. Jedynie w niewielkim odsetku zebranych próbek (16 %) odnotowano wyższe wartości pH (*wartości $\text{pH} > 7,0$*).

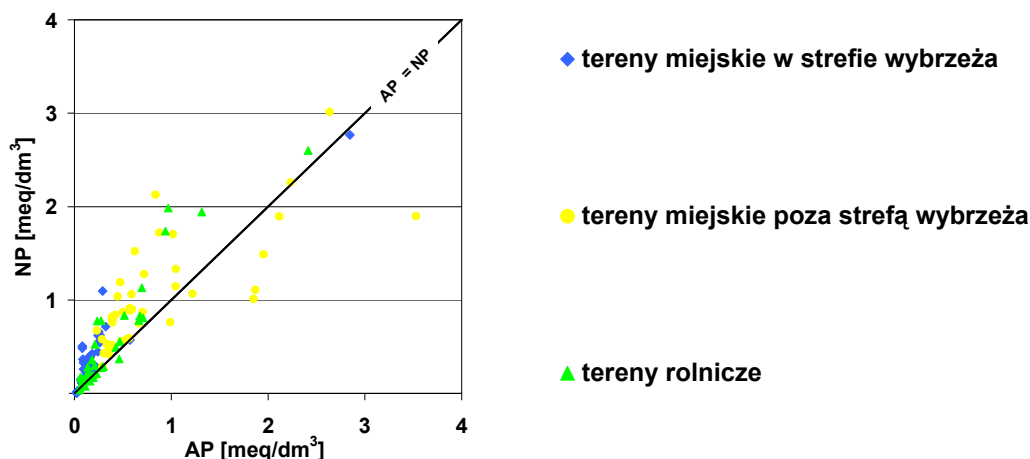
Wartości liczbowe parametru pAi mieściły się odpowiednio w zakresie:

- tereny rolnicze: od 2,62 do 4,31;
- tereny miejskie w głębi lądu: od 2,45 do 3,63;
- tereny miejskie w strefie wybrzeża: od 2,55 do 4,70.

Na rysunku 24 pokazano zależność pomiędzy wartościami liczbowymi parametrów AP i NP wyznaczonymi na podstawie wyników analiz próbek szronu zebranych w różnych miejscach. Zależność tą opisują równania:

- tereny miejskie w strefie wybrzeża: $y = 0,96x + 0,17$ ($r = 0,919$);
- tereny miejski w głębi lądu: $y = 0,58x + 0,55$ ($r = 0,742$);
- tereny rolnicze: $y = 1,27x + 0,051$ ($r = 0,935$).

Dla 81 % próbek szronu zebranych na terenie stacji rolniczych stwierdzono, że występuje zależność typu $\text{NP} > \text{AP}$.



Rysunek 24. Zależność pomiędzy wartościami liczbowymi parametrów AP i NP wyznaczonymi na podstawie wyników analiz próbek szronu zebranych w różnych miejscach

W tabeli 22 przedstawiono uzyskane wartości liczbowe współczynników korelacji pomiędzy oznaczonymi analitami i parametrami fizykochemicznymi w zebranych próbkach szronu. Analizując dane przedstawione w tabeli 22 można stwierdzić występowanie następujących zależności pomiędzy analitami oznaczonymi w próbkach szronu zebranych na stacjach usytuowanych na terenach o różnym charakterze:

- **tereny miejskie w strefie wybrzeża:** szeregu silnych korelacji pomiędzy jonami sodowymi i chlorkami, co jest naturalną konsekwencją położenia tych stacji blisko linii brzegowej; nie zaobserwowano korelacji jedynie w ok. 10 % przypadków;
- **tereny miejskie poza strefą wybrzeża:** korelacji w 1/3 przypadków, co może być spowodowane różnym rozwojem aglomeracji i ich położeniem geograficznym (*Grudziądz i Poznań - tereny nizinne, Zakopane - teren górzysty, różna szybkość wymiany powietrza, nasłonecznienie*);
- **tereny rolnicze:** wartości współczynników większych niż 0,75 dla wybranych jonów lub ich sum, co może świadczyć o podobieństwach w źródłach ich pochodzenia.

Tabela 22 c.d.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19
K ⁺	0,97	0,97	0,97	0,88	0,97	0,98	0,98	0,95	1,00										
Ca ²⁺	1,00	1,00	1,00	0,95	1,00	1,00	1,00	1,00	0,97	1,00									
Mg ²⁺	0,99	0,99	0,99	0,90	0,99	0,99	0,99	0,97	0,99	0,98	1,00								
Cl ⁻ /Na ⁺	-0,92	-0,92	-0,91	-0,85	-0,92	-0,94	-0,93	-0,89	-0,98	-0,91	-0,95	1,00							
SO ₄ ²⁻ /Na ⁺	0,69	0,66	0,70	0,85	0,69	0,66	0,66	0,73	0,51	0,70	0,57	-0,43	1,00						
K ⁺ /Na ⁺	-0,50	-0,51	-0,52	-0,53	-0,52	-0,46	-0,49	-0,57	-0,30	-0,53	-0,40	0,13	-0,79	1,00					
Ca ²⁺ /Na ⁺	-0,69	-0,73	-0,68	-0,43	-0,69	-0,71	-0,72	-0,65	-0,79	-0,68	-0,79	0,76	0,025	0,070	1,00				
Mg ²⁺ /Na ⁺	-0,93	-0,95	-0,93	-0,77	-0,93	-0,93	-0,94	-0,92	-0,94	-0,93	-0,96	0,87	-0,44	0,44	0,89	1,00			
SO ₄ ²⁻ + NO ₃ ⁻	1,00	1,00	1,00	0,95	1,00	1,00	1,00	1,00	0,97	1,00	0,99	-0,92	0,69	-0,52	-0,69	-0,93	1,00		
NH ₄ ⁺ + H ⁺	1,00	0,99	1,00	0,95	1,00	0,99	0,99	1,00	0,95	1,00	0,97	-0,89	0,73	-0,57	-0,65	-0,92	1,00	1,00	
Tereny miejskie poza strefą wybrzeża																			
F ⁻	1,00																		
Cl ⁻	0,95	1,00																	
NO ₃ ⁻	0,59	0,30	1,00																
PO ₄ ³⁻	-0,82	-0,60	-0,94	1,00															
SO ₄ ²⁻	-0,97	-0,85	-0,76	0,93	1,00														
H ⁺	0,94	0,78	0,83	-0,97	-0,99	1,00													
Na ⁺	0,95	1,00	0,31	-0,61	-0,86	0,78	1,00												
NH ₄ ⁺	1,00	0,97	0,53	-0,78	-0,95	0,91	0,97	1,00											
K ⁺	0,99	0,98	0,48	-0,75	-0,94	0,89	0,98	1,00	1,00										
Ca ²⁺	0,83	0,62	0,94	-1,00	-0,94	0,97	0,62	0,79	0,76	1,0									
Mg ²⁺	0,92	1,00	0,22	-0,53	-0,80	0,72	1,00	0,95	0,96	0,55	1,00								
Cl ⁻ /Na ⁺	-0,91	-1,00	-0,21	0,52	0,79	-0,71	-0,99	-0,94	-0,96	-0,54	-1,00	1,00							
SO ₄ ²⁻ /Na ⁺	-0,90	-0,99	-0,18	0,50	0,78	-0,69	-0,99	-0,93	-0,95	-0,51	-1,00	1,00	1,00						
K ⁺ /Na ⁺	0,37	0,06	0,97	-0,81	-0,58	0,67	0,068	0,30	0,25	0,82	-0,026	0,040	0,069	1,00					
Ca ²⁺ /Na ⁺	-0,72	-0,90	0,14	0,23	0,54	-0,43	-0,90	-0,77	-0,80	-0,22	-0,94	0,94	0,95	0,38	1,00				
Mg ²⁺ /Na ⁺	-0,89	-0,99	-0,16	0,50	0,76	-0,68	-0,99	-0,92	-0,94	-0,49	-1,00	1,00	1,00	0,0089	0,96	1,00			
SO ₄ ²⁻ + NO ₃ ⁻	0,35	0,035	0,96	-0,82	-0,56	0,65	0,045	0,28	0,23	0,81	-0,049	0,063	0,089	1,00	0,40	0,11	1,00		
NH ₄ ⁺ + H ⁺	1,00	0,95	0,58	-0,82	-0,97	0,93	0,96	1,00	0,99	0,83	0,92	-0,92	-0,91	0,36	-0,73	-0,90	0,34	1,00	

Tabela 22 c.d.

	pH	przewodnictwo	Σ kationów	Σ anionów	Σ anionów / Σ kationów	TIC	PDI	nss SO ₄ ²⁻	nss Ca ²⁺	pAi	AP	NP	loss Mg ²⁺
20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33
Tereny rolnicze													
pH	1,00												
przewodnictwo	0,70	1,00											
Σ kationów	0,46	0,34	1,00										
Σ anionów	0,47	0,33	1,00	1,00									
Σ anionów / Σ kationów	0,59	0,10	0,078	0,12	1,00								
TIC	0,46	0,33	1,00	1,00	0,10	1,00							
PDI	-0,83	-0,34	-0,59	-0,59	-0,49	-0,59	1,00						
nss SO ₄ ²⁻	0,46	0,32	0,99	0,99	0,15	0,99	-0,58	1,00					
nss Ca ²⁺	0,63	0,51	0,80	0,80	0,11	0,80	-0,63	0,80	1,00				
pAi	-0,77	-0,47	-0,82	-0,83	-0,48	-0,83	0,83	-0,85	-0,81	1,00			
AP	0,48	0,32	0,98	0,99	0,18	0,98	-0,62	1,00	0,79	-0,88	1,00		
NP	0,60	0,43	0,92	0,91	0,13	0,92	-0,73	0,91	0,93	-0,92	0,92	1,00	
loss Mg ²⁺	0,32	0,34	0,94	0,94	-0,023	0,94	-0,39	0,92	0,62	-0,64	0,90	0,75	1,00
Tereny miejskie w strefie wybrzeża													
pH	1,00												
przewodnictwo	-0,98	1,00											
Σ kationów	-0,99	0,99	1,00										
Σ anionów	-0,99	1,00	1,00	1,00									
Σ anionów / Σ kationów	-0,92	0,97	0,96	0,97	1,00								
TIC	-0,99	1,00	1,00	1,00	0,96	1,00							
PDI	0,41	-0,56	-0,53	-0,53	-0,73	-0,53	1,00						
nss SO ₄ ²⁻	-0,99	1,00	1,00	1,00	0,97	1,00	-0,54	1,00					
nss Ca ²⁺	-0,99	1,00	1,00	1,00	0,97	1,00	-0,55	1,00	1,00				
pAi	0,98	-0,99	-1,00	-1,00	-0,97	-1,00	0,57	-1,00	-1,00	1,00			
AP	-0,99	1,00	1,00	1,00	0,97	1,00	-0,54	1,00	1,00	-1,00	1,00		
NP	-0,99	1,00	1,00	1,00	0,97	1,00	-0,56	1,00	1,00	-1,00	1,00	1,00	
loss Mg ²⁺	-0,99	0,99	1,00	1,00	0,96	1,00	-0,51	1,00	1,00	-1,00	1,00	1,00	1,00

Tabela 22 c.d.

	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33
Tereny miejskie poza strefą wybrzeża														
pH	1,00													
przewodnictwo	0,071	1,00												
Σ kationów	-0,55	0,79	1,00											
Σ anionów	-0,50	0,83	1,00	1,00										
Σ anionów / Σ kationów	0,88	0,53	-0,10	-0,033	1,00									
TIC	-0,53	0,81	1,00	1,00	-0,069	1,00								
PDI	-0,88	-0,53	0,093	0,026	-1,00	0,061	1,00							
nss SO_4^{2-}	0,64	-0,72	-0,99	-0,98	0,21	-0,99	-0,20	1,00						
nss Ca^{2+}	-0,99	-0,19	0,45	0,39	-0,93	0,42	0,93	-0,55	1,00					
pAi	0,68	0,78	0,23	0,30	0,94	0,26	-0,95	-0,12	-0,76	1,00				
AP	-0,64	-0,81	-0,28	-0,35	-0,93	-0,31	0,93	0,17	0,73	-1,00	1,00			
NP	-0,84	0,47	0,91	0,88	-0,50	0,90	0,49	-0,95	0,78	-0,18	0,13	1,00		
loss Mg^{2+}	-0,46	0,85	0,99	1,00	0,0034	1,00	-0,011	-0,98	0,36	0,33	-0,38	0,87	1,00	

3.1.3. Skład chemiczny zebranych próbek sadzi

Próbki sadzi były zbierane na terenie trzech stacji pomiarowych w cyklu dobowym w okresie od stycznia 2004 do stycznia 2007 roku. W zależności od położenia miejsca zbierania próbek oraz charakteru tła emisji zanieczyszczeń dokonano podziału na stacje:

- **rolnicze** (*szczyt górski, Szrenica*);
- **miejskie w strefie wybrzeża** (*Gdańsk*);
- **miejskie poza strefą wybrzeża** (*kotlina górską, Zakopane*).

W tabeli 23 przedstawiono uzyskane wyniki oznaczeń zawartości poszczególnych analitów w zebranych próbkach sadzi. W tabeli podano wartość minimalną, maksymalną i średnią (*uwzględniono wyniki powyżej granicy oznaczalności danej procedury*), ilość próbek, częstość występowania danego składnika w próbce, stosunki stężeń wybranych analitów oraz wartości liczbowe parametrów chemicznych wyznaczonych dla tych próbek.

Natomiast na rysunku 25 przedstawiono procentowy udział poszczególnych jonów w całkowitej zawartości jonów obecnych w badanych próbkach sadzi zebranych zarówno

Tabela 23. Wyniki oznaczeń zawartości poszczególnych analitów i wartości liczbowych parametrów fizykochemicznych w zebranych próbkach sadzi

Oznaczany analit / parametr		Teren miejski		Teren rolniczy
		w strefie wybrzeża	poza strefą wybrzeża	szczyt górski
		Gdańsk	kotlina górską Zakopane	Szrenica
1	2	3	4	5
<i>N</i>		4	4	100
przewodnictwo [$\mu\text{S}/\text{cm}$]	max	62,0	675	273
	średnia	55,2	272	75,6
	min	47,0	107	2,10
	f (%)	100	100	100
pH	max	6,08	5,77	7,08
	średnia	5,18	5,06	4,38
	min	4,48	4,64	3,25
	f (%)	100	100	100
H^+ [meq/dm ³]	max	$3,31 \cdot 10^{-2}$	$2,29 \cdot 10^{-2}$	$5,62 \cdot 10^{-1}$
	średnia	$1,37 \cdot 10^{-2}$	$1,26 \cdot 10^{-2}$	$1,07 \cdot 10^{-1}$
	min	$8,32 \cdot 10^{-4}$	$1,70 \cdot 10^{-3}$	$8,32 \cdot 10^{-5}$
	f (%)	100	100	100
Na^+ [meq/dm ³]	max	0,44	0,44	0,66
	średnia	0,24	0,24	0,15
	min	0,085	0,045	0,015
	f (%)	100	100	100
NH_4^+ [meq/dm ³]	max	0,29	0,91	0,58
	średnia	0,18	0,72	0,23
	min	0,11	0,43	0,039
	f (%)	100	100	100
K^+ [meq/dm ³]	max	0,092	0,32	0,21
	średnia	0,060	0,20	0,061
	min	0,036	0,060	0,0052
	f (%)	100	100	100
Mg^{2+} [meq/dm ³]	max	0,022	0,17	0,23
	średnia	0,015	0,10	0,023
	min	0,012	0,0075	0,00083
	f (%)	100	75,0	86,0

Tabela 23 c.d.

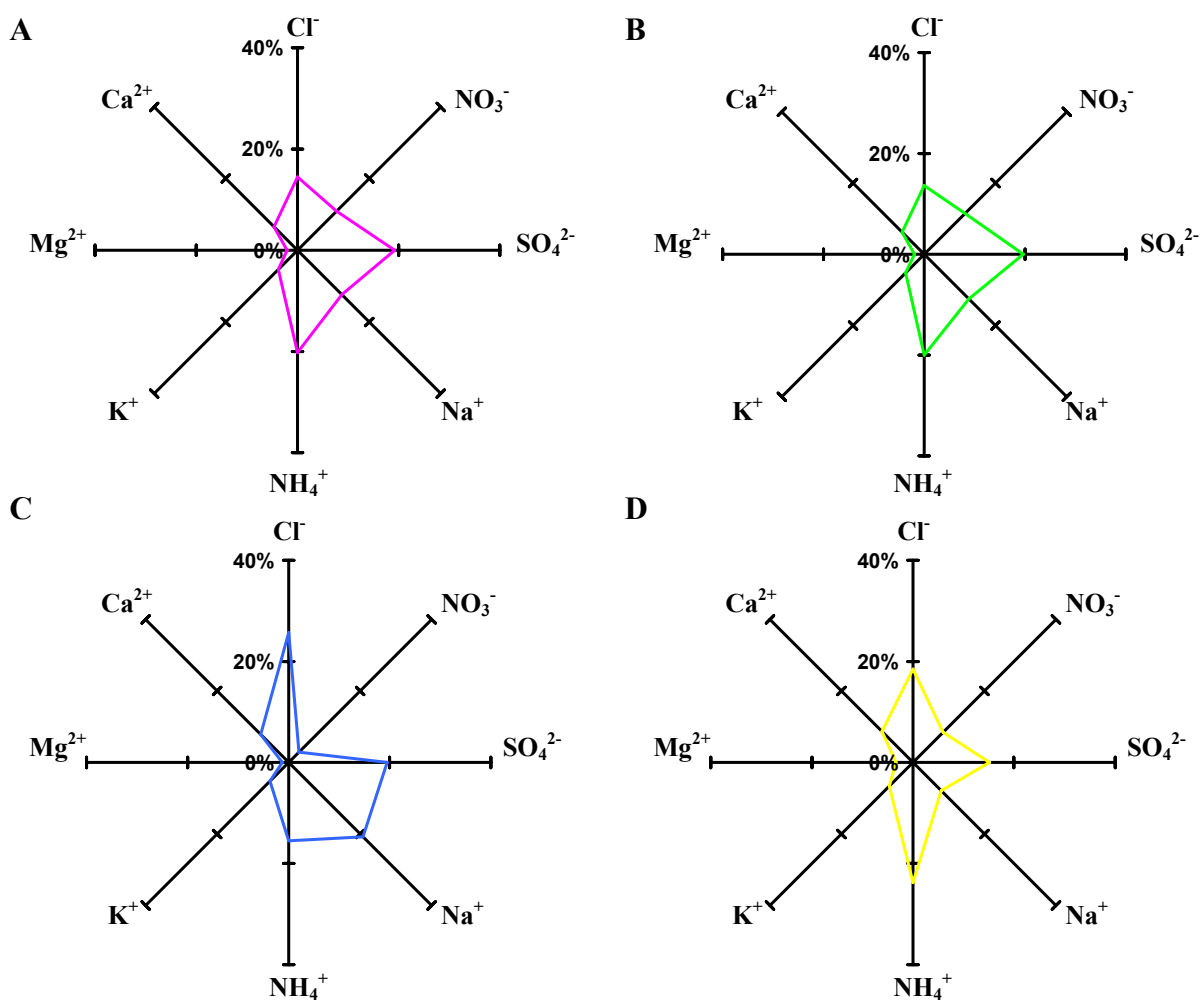
1	2	3	4	5
Ca²⁺ [meq/dm ³]	max	0,11	0,49	0,28
	średnia	0,090	0,26	0,072
	min	0,052	0,11	0,0050
	f (%)	100	100	90,0
F⁻ [meq/dm ³]	max	0,0058	0,41	0,24
	średnia	0,0037	0,20	0,014
	min	0,0016	0,011	0,00021
	f (%)	50,0	100	70,0
Cl⁻ [meq/dm ³]	max	0,41	0,98	0,74
	średnia	0,30	0,56	0,16
	min	0,18	0,29	0,021
	f (%)	100	100	99,0
NO₂⁻ [meq/dm ³]	max			0,12
	średnia			0,0098
	min	< LOD	< LOD	0,0015
	f (%)			29,0
NO₃⁻ [meq/dm ³]	max	0,056	0,39	0,49
	średnia	0,034	0,26	0,13
	min	0,021	0,18	0,021
	f (%)	100	100	100
PO₄³⁻ [meq/dm ³]	max		0,094	0,017
	średnia		0,040	0,010
	min	< LOD	0,0075	0,0064
	f (%)		100	4,00
SO₄²⁻ [meq/dm ³]	max	0,30	0,73	1,26
	średnia	0,22	0,46	0,23
	min	0,11	0,25	0,029
	f (%)	100	100	100
SO₄²⁻ + NO₃⁻ [meq/dm ³]	max	0,34	1,12	1,35
	średnia	0,26	0,71	0,36
	min	0,13	0,44	0,058
NH₄⁺ + H⁺ [meq/dm ³]	max	0,29	0,93	0,99
	średnia	0,19	0,73	0,34
	min	0,11	0,45	0,045
Cl⁻ / Na⁺	max	2,14	12,1	12,1
	średnia	1,50	4,39	1,43
	min	0,84	1,37	0,15
SO₄²⁻ / Na⁺	max	1,49	10,3	8,42
	średnia	1,11	3,80	2,13
	min	0,65	0,80	0,26
K⁺ / Na⁺	max	0,42	1,35	1,78
	średnia	0,30	0,98	0,51
	min	0,21	0,72	0,10
Ca²⁺ / Na⁺	max	1,04	2,49	4,08
	średnia	0,51	1,49	0,62
	min	0,24	0,50	0,060
Mg²⁺ / Na⁺	max	0,15	0,78	0,88
	średnia	0,084	0,40	0,16
	min	0,026	0,024	0,0088
NO₃⁻ / SO₄²⁻	max	0,19	0,74	2,13
	średnia	0,16	0,58	0,69
	min	0,10	0,46	0,056
NH₄⁺ / NO₃⁻ + SO₄²⁻	max	0,92	1,47	2,71
	średnia	0,73	1,07	0,72
	min	0,33	0,75	0,21
Σ kationów [meq/dm ³]	max	0,79	2,33	1,75
	średnia	0,60	1,52	0,63
	min	0,36	1,14	0,12
Σ anionów [meq/dm ³]	max	0,75	2,31	1,47
	średnia	0,56	1,52	0,53
	min	0,31	1,15	0,11
Σ anionów / Σ kationów	max	0,95	1,13	1,47
	średnia	0,93	1,01	0,53
	min	0,86	0,95	0,11

Tabela 23 c. d.

		1	2	3	4	5
TIC [meq/dm ³]	max		1,54		4,64	3,22
	średnia		1,15		3,04	1,16
	min		0,68		2,34	0,23
PDI [%]	max		7,34		6,11	48,2
	średnia		3,89		2,65	10,0
	min		2,34		0,40	0,17
pAi	max		3,96		3,44	4,38
	średnia		3,72		3,21	3,57
	min		3,59		2,99	2,92
AP [meq/dm ³]	max		0,26		1,01	1,19
	średnia		0,20		0,65	0,32
	min		0,11		0,36	0,042
NP [meq/dm ³]	max		0,39		1,38	0,81
	średnia		0,26		0,97	0,29
	min		0,19		0,72	0,036
NP / AP	max		1,75		2,19	12,7
	średnia		1,36		1,58	1,07
	min		0,87		1,35	0,42
loss Mg²⁺ [meq/dm ³]	max		0,091		0,065	0,14
	średnia		0,040		0,038	0,022
	min		0,0070		0,010	0,00010
nss SO₄²⁻ [meq/dm ³]	max		0,23		0,62	1,10
	średnia		0,16		0,40	0,19
	min		0,089		0,17	0,0022
nss Ca²⁺ [meq/dm ³]	max		0,098		0,47	0,27
	średnia		0,079		0,25	0,065
	min		0,047		0,11	0,0014
NH₄⁺/nss Ca²⁺	max		4,37		8,25	55,7
	średnia		2,47		4,03	6,00
	min		1,27		1,49	0,94
nss SO₄²⁻/nss Ca²⁺	max		3,53		4,10	106
	średnia		2,22		1,96	5,52
	min		1,05		1,19	0,0093
NO₃⁻/ nss SO₄²⁻	max		0,32		1,08	18,1
	średnia		0,21		0,70	1,05
	min		0,14		0,51	0,064
NH₄⁺/nss SO₄²⁻	max		1,26		3,72	135
	średnia		1,09		2,10	2,82
	min		0,65		1,22	0,32
N [mg/dm ³]	max		0,013		0,088	0,11
	średnia		0,0076		0,058	0,031
	min		0,0048		0,041	0,0047
S [mg/dm ³]	max		0,10		0,24	0,42
	średnia		0,075		0,15	0,076
	min		0,037		0,084	0,0095
N / S	max		0,13		0,50	1,90
	średnia		0,10		0,39	0,49
	min		0,071		0,31	0,038
HCHO [mg/dm ³]	max		0,25		n.o.	0,33
	średnia		0,22		n.o.	0,11
	min		0,18		n.o.	0,010
	f (%)		100		n.o.	100 (98)*
Suma fenoli [mg/dm ³]	max		n.o.		n.o.	1,45
	średnia		n.o.		n.o.	0,24
	min		n.o.		n.o.	0,0020
	f (%)		n.o.		n.o.	73,5 (83)*
H₂O₂ [mg/dm ³]	max		n.o.		0,48	1,90
	średnia		n.o.		0,39	0,81
	min		n.o.		0,28	0,30
	f (%)		n.o.		75,0	100 (25)*

* w nawiasach () podano liczbę próbek, które poddano analizie
n.o. nie oznaczano

na terenach miejskich w strefie wybrzeża jak również poza nią oraz na terenach rolniczych. Największy udział jonów Na^+ i Cl^- stwierdzono w przypadku próbek sadzi zebranych na terenie wybrzeża o charakterze miejskim. Wynika to z faktu, iż jony te są głównymi składnikami soli morskiej. Największy udział jonów SO_4^{2-} zaobserwowano w próbkach zebranych na szczycie górskim, co można wytłumaczyć niewielką odległością stacji pomiarowej od znaczących źródeł emisji pochodzenia antropogenicznego (*Dolnośląski Okręg Przemysłowy*). Interesujący jest wysoki udział jonów F^- w całkowitej zawartości jonów w próbkach sadzi zebranych w kotlinie górskiej (rzędu 6,75 %), w porównaniu do oznaczonych zawartości jonów w próbkach zebranych na szczycie górskim (rzędu 1,67 %) i na wybrzeżu o charakterze miejskim (rzędu 0,32 %). Może być to związane z występowaniem naturalnych minerałów fluoru tj. biotyt i muskowit na terenie Tatr i Sudetów. Dla wszystkich próbek sadzi, bez względu na specyfikę otoczenia stanowisk pomiarowych, charakterystyczny był niewielki udział jonów K^+ w całkowitej ilości jonów.



Rysunek 25. Udział wybranych jonów w całkowitej zawartości jonów obecnych w badanych próbkach sadzi:
 A - wszystkie stacje, B - tereny rolnicze, C - tereny miejskie w strefie wybrzeża,
 D - tereny miejskie poza strefą wybrzeża

Oznaczone wartości pH badanych próbek sadzi zebranych na stacjach zlokalizowanych na terenach o różnej charakterystyce były odpowiednio na poziomie:

- tereny miejskie w strefie wybrzeża: od 4,48 do 6,08;
- tereny miejskie w głębi lądu: od 4,64 do 5,77;
- tereny rolnicze: od 3,25 do 7,08.

Kwaśny charakter próbek sadzi ($\text{pH} < 5,0$) stwierdzono w przypadku 77 (na ogółem 100) próbek zebranych na terenie rolniczym, natomiast silnie kwaśny charakter próbek sadzi ($\text{pH} < 4$) zaobserwowano w przypadku 36 próbek zebranych na terenie rolniczym. Dla niewielkiej części zebranych próbek (6,5 %) stwierdzono wartości $\text{pH} > 6,0$. Natomiast wyższe wartości pH (wartości $\text{pH} > 7,0$) odnotowano tylko w jednej próbce (Szrenica, 15.04.2006).

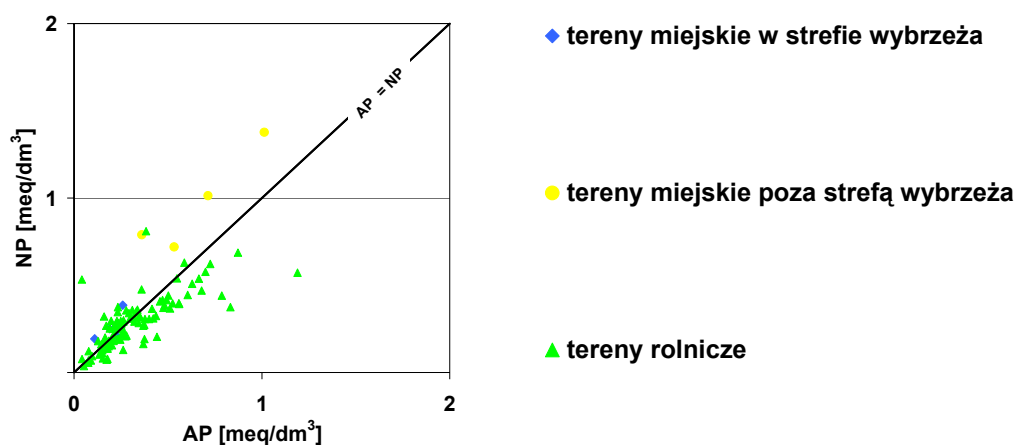
Wartości liczbowe parametru pA_i mieściły się odpowiednio w zakresie:

- tereny miejskie w strefie wybrzeża: od 3,59 do 3,96;
- tereny miejskie w głębi lądu: od 2,99 do 3,44;
- tereny rolnicze: od 2,92 do 4,38.

Na rysunku 26 pokazano zależność pomiędzy wartościami liczbowymi parametrów AP i NP wyznaczonymi na podstawie wyników analiz próbek sadzi zebranych w różnych miejscach. Zależność tą opisują równania:

- tereny miejskie w głębi lądu: $y = 0,99x + 0,32$ ($r = 0,938$);
- tereny rolnicze: $y = 0,56x + 0,11$ ($r = 0,757$);
- tereny miejskie w strefie wybrzeża: $y = 0,92x + 0,076$ ($r = 0,674$).

Dla 50 % próbek sadzi zebranych na terenie stacji nadbrzeżnych oraz dla 36 % próbek zebranych na terenach górskich stwierdzono, że występuje zależność typu $\text{NP} > \text{AP}$.



Rysunek 26. Zależność pomiędzy wartościami liczbowymi parametrów AP i NP wyznaczonymi na podstawie wyników analiz próbek sadzi zebranych w różnych miejscach

W tabeli 24 przedstawiono uzyskane wartości liczbowe współczynników korelacji pomiędzy oznaczonymi analitami i parametrami fizykochemicznymi w zebranych próbkach sadzi. Analizując dane przedstawione w tabeli 24 można stwierdzić, że dla próbek sadzi zebranych na stacjach pochodzących z terenów miejskich nadbrzeżnych zachodzi szereg korelacji pomiędzy jonami sodowymi i chlorkami, co jest naturalną konsekwencją położenia tych stacji blisko linii brzegowej.

Tabela 24. Obliczone wartości liczbowe współczynników korelacji występujących pomiędzy stężeniami poszczególnych analitów oraz oszacowanymi wartościami liczbowymi parametrów charakteryzujących chemizm zebranych próbek sadzi

	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	H ⁺	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻ /Na ⁺	SO ₄ ²⁻ /Na ⁺	K ⁺ /Na ⁺	Ca ²⁺ /Na ⁺	SO ₄ ²⁻ + NO ₃ ⁻	NH ₄ ⁺ + H ⁺
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Tereny miejskie w strefie wybrzeża														
Cl ⁻	1,00													
NO ₃ ⁻	0,68	1,00												
SO ₄ ²⁻	0,96	0,70	1,00											
H ⁺	-0,92	-0,78	-0,99	1,00										
Na ⁺	0,87	0,95	0,86	-0,90	1,00									
NH ₄ ⁺	0,47	-0,25	0,51	-0,40	0,019	1,00								
K ⁺	0,86	0,96	0,86	-0,90	1,00	0,011	1,00							
Ca ²⁺	0,64	-0,13	0,52	-0,38	0,18	0,83	0,17	1,00						
Cl ⁻ /Na ⁺	-0,79	-0,93	-0,88	0,94	-0,96	-0,072	-0,96	-0,46	1,00					
SO ₄ ²⁻ /Na ⁺	-0,78	-0,92	-0,69	0,72	-0,94	0,19	-0,95	-0,84	0,82	1,00				
K ⁺ /Na ⁺	-0,93	-0,80	-0,99	1,00	-0,92	-0,38	-0,91	-0,53	0,94	0,75	1,00			
Ca ²⁺ /Na ⁺	-0,72	-0,67	-0,89	0,93	-0,75	-0,41	-0,74	-0,14	0,89	0,49	0,92	1,00		
SO ₄ ²⁻ + NO ₃ ⁻	0,95	0,77	0,99	-1,00	0,91	0,42	0,91	0,57	-0,92	-0,76	-1,00	-0,89	1,00	
NH ₄ ⁺ + H ⁺	0,33	-0,41	0,36	-0,25	-0,15	0,99	-0,15	0,060	0,10	0,33	-0,22	-0,27	0,26	1,00
Tereny rolnicze														
Cl ⁻	1,00													
NO ₃ ⁻	0,15	1,00												
SO ₄ ²⁻	-0,15	0,20	1,00											
H ⁺	-0,11	0,37	0,27	1,00										
Na ⁺	0,30	0,53	0,77	0,27	1,00									
NH ₄ ⁺	0,35	0,63	0,46	0,28	0,55	1,00								
K ⁺	0,19	0,26	0,68	-0,028	0,62	0,38	1,00							
Ca ²⁺	0,42	0,16	0,47	0,33	0,55	0,34	0,49	1,00						
Cl ⁻ /Na ⁺	0,32	-0,44	-0,57	-0,11	-0,56	-0,16	-0,49	-0,18	1,00					
SO ₄ ²⁻ /Na ⁺	-0,48	-0,30	0,034	0,041	-0,39	-0,050	-0,26	-0,33	0,36	1,00				
K ⁺ /Na ⁺	-0,35	-0,40	-0,27	-0,20	-0,61	-0,40	0,052	-0,37	0,33	0,50	1,00			
Ca ²⁺ /Na ⁺	0,051	-0,32	-0,27	0,071	-0,41	-0,18	-0,25	0,31	0,59	0,29	0,30	1,00		
SO ₄ ²⁻ + NO ₃ ⁻	-0,064	0,57	0,92	0,37	0,86	0,64	0,67	0,46	-0,66	-0,093	-0,39	-0,36	1,00	
NH ₄ ⁺ + H ⁺	0,16	0,63	0,46	0,79	0,52	0,81	0,23	0,42	-0,17	-0,0068	-0,38	-0,068	0,64	1,00

Tabela 24 c. d.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Tereny miejskie poza strefą wybrzeża															
Cl ⁻		1,00													
NO ₃ ⁻		0,98	1,00												
SO ₄ ²⁻		0,89	0,95	1,00											
H ⁺		-0,66	-0,53	-0,42	1,00										
Na ⁺		0,65	0,52	0,43	-1,00	1,00									
NH ₄ ⁺		0,80	0,80	0,62	-0,20	0,17	1,00								
K ⁺		0,52	0,38	0,29	-0,99	0,99	0,044	1,00							
Ca ²⁺		0,68	0,68	0,79	-0,70	0,73	0,11	0,66	1,00						
Cl/Na ⁺	0,0054	0,11	0,066	0,70	-0,73	0,55	-0,80	-0,55	1,00						
SO ₄ ²⁻ /Na ⁺	-0,069	0,057	0,049	0,77	-0,79	0,46	-0,86	-0,54	0,99	1,00					
K ⁺ /Na ⁺	-0,43	-0,32	-0,29	0,94	-0,95	0,13	-0,97	-0,75	0,89	0,93	1,00				
Ca ²⁺ /Na ⁺	-0,20	-0,017	0,14	0,84	-0,83	0,13	-0,90	-0,28	0,79	0,86	0,84	1,00			
SO ₄ ²⁻ + NO ₃ ⁻	0,93	0,98	0,99	-0,46	0,46	0,69	0,32	0,76	0,082	0,052	-0,30	0,089	1,00		
NH ₄ ⁺ + H ⁺	0,77	0,79	0,61	-0,16	0,13	1,00	0,0036	0,083	0,59	0,50	0,17	0,16	0,68	1,00	
			Σ kationów	Σ anionów	Σ anionów / Σ kationów	TIC	PDI	nss SO₄²⁻	nss Ca²⁺	pAi	AP	NP			
	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26				
Tereny miejskie w strefie wybrzeża															
Σ kationów		1,00													
Σ anionów		1,00	1,00												
Σ anionów / Σ kationów		0,63	0,68	1,00											
TIC		1,00	1,00	0,66	1,00										
PDI		-0,64	-0,68	-1,00	-0,66	1,00									
nss SO₄²⁻		0,86	0,89	0,90	0,87	-0,90	1,00								
nss Ca²⁺		0,57	0,53	-0,22	0,55	0,22	0,22	1,00							
pAi		-0,90	-0,93	-0,91	-0,91	0,91	-0,97	-0,18	1,00						
AP		0,93	0,95	0,87	0,94	-0,87	0,98	0,28	-0,99	1,00					
NP		0,54	0,57	0,62	0,55	-0,62	0,81	0,28	-0,63	0,67	1,00				

Tabela 24 c. d.

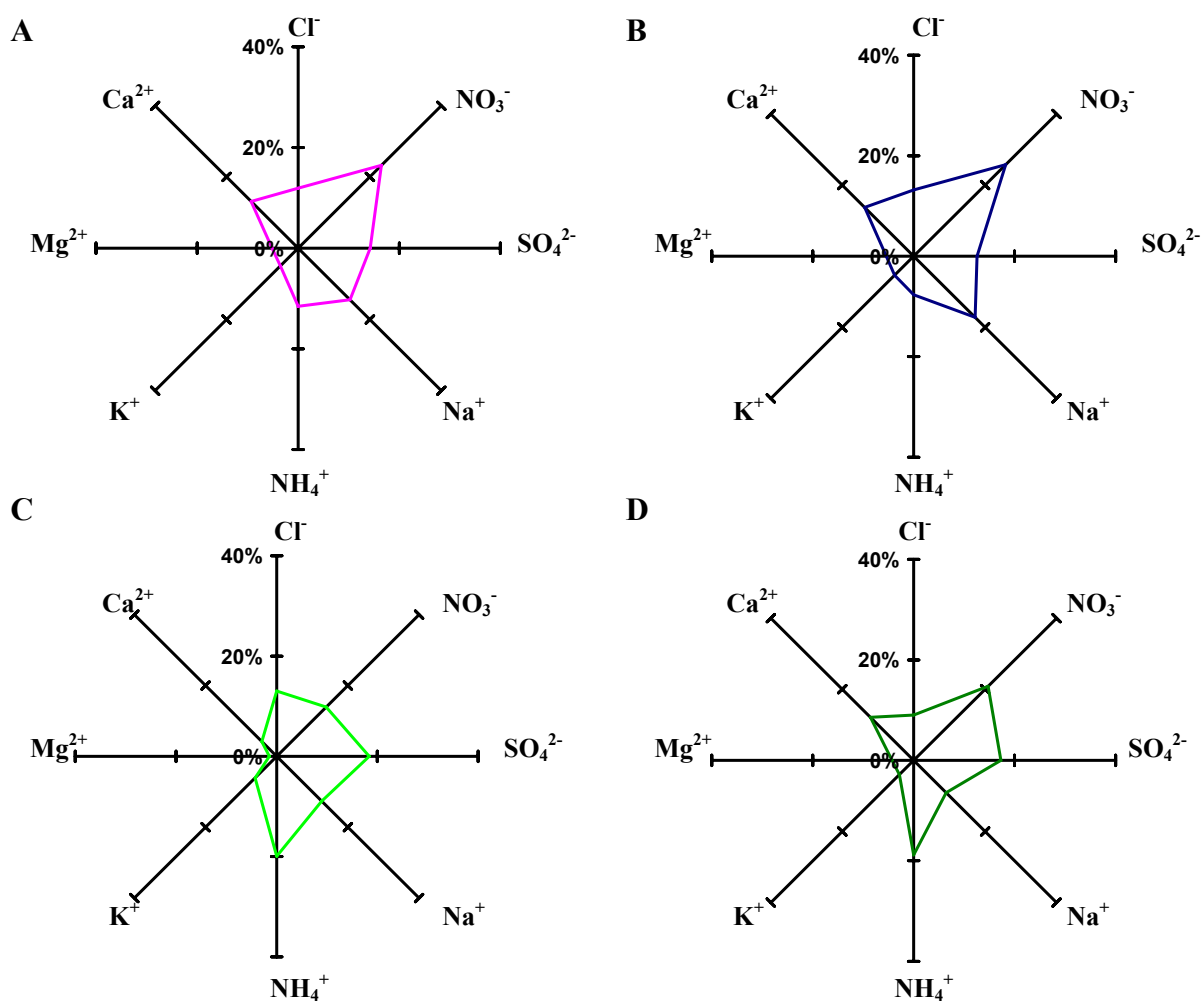
	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26
Tereny rolnicze											
Σ kationów		1,00									
Σ anionów		0,93	1,00								
Σ anionów / Σ kationów		-0,14	0,19	1,00							
TIC		0,99	0,98	0,013	1,00						
PDI		0,17	-0,13	-0,85	0,031	1,00					
nss SO ₄ ²⁻		0,67	0,71	0,12	0,70	-0,15	1,00				
nss Ca ²⁺		0,62	0,55	-0,13	0,60	-0,029	0,38	1,00			
pAi		-0,67	-0,70	-0,084	-0,70	0,049	-0,75	-0,11	1,00		
AP		0,84	0,86	0,079	0,87	-0,052	0,89	0,36	-0,91	1,00	
NP		0,86	0,82	-0,12	0,85	0,092	0,49	0,62	-0,56	0,66	1,00
Tereny miejskie poza strefą wybrzeża											
Σ kationów		1,00									
Σ anionów		0,98	1,00								
Σ anionów / Σ kationów		-0,30	-0,12	1,00							
TIC		1,00	1,00	-0,21	1,00						
PDI		-0,65	-0,53	0,81	-0,59	1,00					
nss SO ₄ ²⁻		0,65	0,75	0,39	0,70	-0,21	1,00				
nss Ca ²⁺		0,84	0,81	-0,39	0,83	-0,85	0,69	1,00			
pAi		-0,63	-0,74	-0,44	-0,68	0,14	-1,00	-0,65	1,00		
AP		0,74	0,83	0,35	0,79	-0,22	0,99	0,70	-0,99	1,00	
NP		0,85	0,93	0,25	0,89	-0,20	0,87	0,64	-0,88	0,94	1,00

3.1.4. Skład chemiczny zebranych próbek osadu ciekłego

Próbki osadu ciekłego były zbierane w okresie od stycznia 2005 do grudnia 2006 roku na terenie dwóch stacji pomiarowych:

- Szrenica (*teren górski, cykl dobowy i miesięczny*);
- Borucino (*teren nizinny, cykl dobowy*).

W tabeli 25 przedstawiono uzyskane wyniki oznaczeń zawartości poszczególnych analitów w zebranych próbkach osadu ciekłego [190]. W tabeli podano wartość minimalną, maksymalną i średnią (*uwzględniono wyniki powyżej granicy oznaczalności danej procedury*), ilość próbek, częstość występowania danego składnika w próbce, stosunki stężeń wybranych analitów oraz wartości liczbowe parametrów chemicznych wyznaczonych dla tych próbek. Natomiast na rysunku 27 przedstawiono procentowy udział poszczególnych jonów w całkowitej zawartości jonów obecnych w badanych próbkach osadu ciekłego. Pomędzy stanowiskami pomiarowymi zauważono dość istotne różnice w odniesieniu do składu zebranych tam próbek osadu ciekłego.



Rysunek 27. Udział wybranych jonów w całkowitej zawartości jonów obecnych w badanych próbkach osadu ciekłego: *A* - wszystkie stacje, *B* - Borucino, *C* - Szrenica, cykl miesięczny, *D* - Szrenica, cykl dobowy

Tabela 25. Wyniki oznaczeń zawartości poszczególnych analitów i wartości liczbowych parametrów fizykochemicznych w zebranych próbkach osadu ciekłego

		Szrenica (cykl miesięczny)	Szrenica (cykl dobowy)	Borucino	
	1	2	3	4	5
	<i>N</i>		12	55	21
przewodnictwo [μS/cm]		max	165	656	n.o.
		średnia	56,2	80,0	n.o.
		min	0,026	15,4	n.o.
		f (%)	100	100	n.o.
pH		max	5,25	7,35	n.o.
		średnia	4,30	4,78	n.o.
		min	3,90	3,53	n.o.
		f (%)	100	100	n.o.
H ⁺ [meq/dm ³]		max	1,26•10 ⁻¹	2,95•10 ⁻¹	n.o.
		średnia	6,57•10 ⁻²	4,24•10 ⁻²	n.o.
		min	5,62•10 ⁻³	4,47•10 ⁻⁵	n.o.
		f (%)	100	100	n.o.
Na ⁺ [meq/dm ³]		max	0,30	0,63	12,0
		średnia	0,092	0,10	1,12
		min	0,021	0,016	0,074
		f (%)	100	100	100
NH ₄ ⁺ [meq/dm ³]		max	0,26	0,76	1,41
		średnia	0,15	0,22	0,50
		min	0,092	0,058	0,13
		f (%)	100	100	100
K ⁺ [meq/dm ³]		max	0,077	0,15	4,56
		średnia	0,044	0,045	0,35
		min	0,011	0,0072	0,021
		f (%)	100	100	100
Mg ²⁺ [meq/dm ³]		max	0,087	0,50	2,87
		średnia	0,010	0,049	0,36
		min	0,00083	0,00083	0,013
		f (%)	100	69,1	85,7
Ca ²⁺ [meq/dm ³]		max	0,076	2,73	6,27
		średnia	0,030	0,14	0,90
		min	0,0055	0,016	0,053
		f (%)	100	92,7	100
F ⁻ [meq/dm ³]		max	0,036	0,89	0,11
		średnia	0,0097	0,026	0,015
		min	0,0021	0,00053	0,0011
		f (%)	50,0	89,1	66,7
Cl ⁻ [meq/dm ³]		max	0,24	0,93	5,07
		średnia	0,096	0,10	0,86
		min	0,036	0,010	0,10
		f (%)	100	100	100
NO ₂ ⁻ [meq/dm ³]		max	0,0048	0,021	0,033
		średnia	0,0032	0,0024	0,013
		min	0,0015	0,00065	0,0024
		f (%)	41,7	80,0	66,7
NO ₃ ⁻ [meq/dm ³]		max	0,16	4,50	15,9
		średnia	0,10	0,24	1,68
		min	0,036	0,024	0,058
		f (%)	100	100	95,2
PO ₄ ³⁻ [meq/dm ³]		max	0,042	0,32	0,54
		średnia	0,029	0,079	0,12
		min	0,015	0,0037	0,0040
		f (%)	16,7	12,7	38,1
SO ₄ ²⁻ [meq/dm ³]		max	0,19	0,63	6,29
		średnia	0,13	0,20	0,82
		min	0,074	0,057	0,16
		f (%)	100	100	100
SO ₄ ²⁻ + NO ₃ ⁻ [meq/dm ³]		max	0,33	4,90	22,1
		średnia	0,24	0,44	2,42
		min	0,11	0,11	0,17

Tabela 25 c. d.

1	2	3	4	5
$\text{NH}_4^+ + \text{H}^+$ [meq/dm ³]	max	0,35	0,78	1,41
	średnia	0,21	0,26	0,50
	min	0,097	0,070	0,13
$\text{Cl}^- / \text{Na}^+$	max	2,75	4,03	2,13
	średnia	1,19	1,09	1,28
	min	0,52	0,22	0,42
$\text{SO}_4^{2-} / \text{Na}^+$	max	3,52	12,1	4,04
	średnia	1,88	2,95	1,59
	min	0,43	0,33	0,25
K^+ / Na^+	max	1,09	4,33	1,60
	średnia	0,61	0,67	0,43
	min	0,085	0,076	0,083
$\text{Ca}^{2+} / \text{Na}^+$	max	1,22	6,23	3,51
	średnia	0,43	1,34	1,24
	min	0,11	0,18	0,21
$\text{Mg}^{2+} / \text{Na}^+$	max	0,28	1,83	0,93
	średnia	0,068	0,35	0,38
	min	0,012	0,020	0,061
$\text{NO}_3^- / \text{SO}_4^{2-}$	max	1,68	11,2	3,43
	średnia	0,79	1,02	1,45
	min	0,45	0,17	0,18
$\text{NH}_4^+ / \text{NO}_3^- + \text{SO}_4^{2-}$	max	0,92	2,37	1,00
	średnia	0,63	0,62	0,50
	min	0,41	0,10	0,027
Σ kationów [meq/dm ³]	max	0,59	4,51	26,3
	średnia	0,39	0,57	3,17
	min	0,24	0,15	0,42
Σ anionów [meq/dm ³]	max	0,53	5,65	27,2
	średnia	0,34	0,57	3,35
	min	0,17	0,14	0,37
Σ anionów / Σ kationów	max	1,08	1,26	1,22
	średnia	0,88	0,97	1,00
	min	0,73	0,57	0,82
TIC [meq/dm ³]	max	1,12	10,2	53,5
	średnia	0,73	1,14	6,52
	min	0,41	0,29	0,78
PDI [%]	max	15,9	27,7	10,1
	średnia	7,18	6,22	5,57
	min	0,99	0,43	0,65
pAi	max	3,97	4,10	3,81
	średnia	3,66	3,51	3,00
	min	3,50	2,32	1,68
AP [meq/dm ³]	max	0,31	4,83	20,7
	średnia	0,22	0,42	2,29
	min	0,11	0,080	0,15
NP [meq/dm ³]	max	0,27	3,21	6,48
	średnia	0,17	0,34	1,35
	min	0,11	0,075	0,19
NP / AP	max	1,15	4,60	1,39
	średnia	0,78	0,89	0,91
	min	0,57	0,55	0,31
loss Mg^{2+} [meq/dm ³]	max	0,026	0,035	0,24
	średnia	0,013	0,0094	0,098
	min	0,0027	0,00017	0,0038
nss SO_4^{2-} [meq/dm ³]	max	0,18	0,60	4,85
	średnia	0,12	0,19	0,69
	min	0,071	0,051	0,15
nss Ca^{2+} [meq/dm ³]	max	0,062	2,70	5,74
	średnia	0,026	0,13	0,85
	min	0,0034	0,014	0,043
$\text{NH}_4^+ / \text{nss Ca}^{2+}$	max	40,5	21,5	6,35
	średnia	11,2	3,71	1,86
	min	1,48	0,19	0,10
nss $\text{SO}_4^{2-} / \text{nss Ca}^{2+}$	max	30,5	14,2	6,89
	średnia	9,21	3,28	1,56
	min	1,51	0,12	0,52

Tabela 25 c. d.

1	2	3	4	5
NO ₃ ⁻ /nss SO ₄ ²⁻	max	1,81	13,8	6,70
	średnia	0,86	1,13	1,87
	min	0,49	0,18	0,20
NH ₄ ⁺ /nss SO ₄ ²⁻	max	1,73	4,75	3,26
	średnia	1,19	1,23	1,22
	min	0,90	0,47	0,12
N [mg/dm ³]	max	0,035	1,02	3,58
	średnia	0,023	0,054	0,36
	min	0,0094	0,0063	0,0012
S [mg/dm ³]	max	0,065	0,21	2,10
	średnia	0,045	0,066	0,27
	min	0,025	0,019	0,054
N / S	max	1,15	7,61	2,32
	średnia	0,55	0,70	0,95
	min	0,32	0,13	0,022
TC [mg C/dm ³]	max	n.o.	52,9	95,3
	średnia	n.o.	16,0	52,7
	min	n.o.	0,30	24,5
	f (%)	n.o.	100 (36)*	100 (5)*
HCHO [mg/dm ³]	max	0,090	0,46	n.o.
	średnia	0,046	0,14	n.o.
	min	0,020	0,020	n.o.
	f (%)	70,0 (10)*	96,2 (53)*	n.o.
Suma fenoli [mg/dm ³]	max	0,15	0,79	n.o.
	średnia	0,11	0,29	n.o.
	min	0,0030	0,060	n.o.
	f (%)	60,0 (10)*	90,6 (53)*	n.o.
H ₂ O ₂ [mg/dm ³]	max	0,90	n.o.	n.o.
	średnia	0,82	n.o.	n.o.
	min	0,60	n.o.	n.o.
	f (%)	100 (5)*	n.o.	n.o.

* w nawiasach () podano liczbę próbek, które poddano analizie
n.o. nie oznaczano

W próbkach zebranych w Borucinie przeważały jony: sodowy, azotanowy i siarczanowy, natomiast dla próbek zebranych na Szrenicy (*cykl dobowy*) charakterystyczna była równowaga między zawartością jonów: azotanowego i amonowego. Obecność takich jonów jak SO₄²⁻, NO₃⁻ i NH₄⁺ odzwierciedla wpływ emisji ze źródeł antropogenicznych na chemizm osadu ciekłego. Średnie stężenie wymienionych jonów obliczone dla próbek osadu ciekłego zebranego na Szrenicy wynosiło około 60 % całkowitej zawartości jonów, natomiast dla próbek zebranych w Borucinie - 46 %.

Dla próbek osadu ciekłego wyznaczono stosunki stężeń poszczególnych jonów i porównano je z zależnościami wyznaczonymi dla wody morskiej (Cl⁻/Na⁺ = 1,17; SO₄²⁻/Na⁺ = 0,12; K⁺/Na⁺ = 0,022; Ca²⁺/Na⁺ = 0,045; Mg²⁺/Na²⁺ = 0,25). W próbkach osadu ciekłego zebranego na Szrenicy średni stosunek stężeń jonów Cl⁻/Na⁺ wynosił 1,09, natomiast w próbkach zebranych w Borucinie - 1,28. Z danych literaturowych wynika, że wartość liczbową średniego stosunku tych stężeń wynosiła 1,25 dla próbek osadu ciekłego zebranego na szczycie Rokko w Japonii [78], a dla próbek zebranych wzdłuż Wybrzeża Kalifornijskiego od 0,86 do 3,6 [111]. Obecność jonów Cl⁻ przyczynia się do zakwaszenia

próbek osadu ciekłego, również wtedy, gdy ich stężenie jest niższe od stężenia jonów SO_4^{2-} i NO_3^- . Wyjątek stanowią próbki osadu ciekłego zebranego w Borucinie, gdzie stężenie jonów SO_4^{2-} było nieznacznie niższe w porównaniu ze stężeniem jonów Cl^- . Może to być spowodowane absorpcją gazowego kwasu solnego przez krople osadu ciekłego. Kwas solny może również powstać podczas reakcji kwaśnych gazów z solami morskimi. Reakcje takie mogą zachodzić na niskich wysokościach (*tuż nad powierzchnią morza*), a gazowy HCl może zostać przetransportowany na większe wysokości [191]. Średni stosunek stężeń jonów $\text{SO}_4^{2-}/\text{Na}^+$ obliczony dla próbek osadu ciekłego był zawsze wyższy niż stosunek tych jonów w wodzie morskiej (*Szrenica - 25 razy; Borucino - 13 razy*) podobnie jak średni stosunek stężeń jonów K^+/Na^+ (*Szrenica - 30 razy; Borucino - 19 razy*) czy też średni stosunek stężeń jonów $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+$ (*Szrenica - 30 razy; Borucino - 28 razy*). Dla 40 % próbek osadu ciekłego zebranego na Szrenicy i 50 % próbek zebranych w Borucinie średni stosunek stężeń jonów $\text{Mg}^{2+}/\text{Na}^+$ był zbliżony do wartości odpowiadającej wodzie morskiej. Istotny udział jonów Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ i SO_4^{2-} w całkowitej zawartości jonów wskazuje więc na dużą rolę mechanizmów orograficznych w pionowym transporcie zanieczyszczeń.

Procentowy stosunek wartości średnich nss SO_4^{2-} do SO_4^{2-} wynosił odpowiednio prawie 95 % w przypadku próbek zebranych na Szrenicy i 86 % dla próbek zebranych na terenie Borucina. Podobne wyniki uzyskano analizując wyniki oznaczeń poszczególnych składników w próbkach zebranych na szczytach górskich: Fuji - 99 % [182] i Rokko w Japonii - 90 % [78]. Procentowy stosunek wartości średnich nss Ca^{2+} do Ca^{2+} wynosił prawie 90 % w przypadku próbek osadu ciekłego zebranego na stacji pomiarowej zlokalizowanej na szczycie Szrenicy (*podobne wyniki uzyskano analizując wyniki oznaczeń poszczególnych składników w próbkach zebranych na szczycie Rokko* [78]).

Oznaczone wartości pH były na poziomie od 3,90 do 5,25 w próbkach osadu ciekłego miesięcznego oraz od 3,53 do 7,35 w próbkach osadu ciekłego dobowego zebranego na Szrenicy. W próbkach zebranych na terenie Borucina nie dokonano pomiaru pH ze względu na zbyt małą objętość próbki. Kwaśny charakter próbek osadu ciekłego ($\text{pH} < 5,0$) stwierdzono dla większości próbek osadu ciekłego miesięcznego (92 %) oraz dla przeważającej części próbek osadu ciekłego dobowego (71 %). Silny charakter kwasowy próbek ($\text{pH} < 4$) zaobserwowano tylko dwukrotnie w przypadku próbek osadu ciekłego miesięcznego oraz pięciokrotnie w przypadku próbek osadu ciekłego dobowego. Dla niewielkiej części zebranych próbek osadu ciekłego dobowego (11 %) stwierdzono wartości $\text{pH} > 6,0$. Wyższe wartości pH ($\text{pH} > 7,0$) odnotowano tylko dla 1,8 % próbek.

Nie stwierdzono wartości $\text{pH} > 6,0$ w przypadku próbek osadu ciekłego miesięcznego.

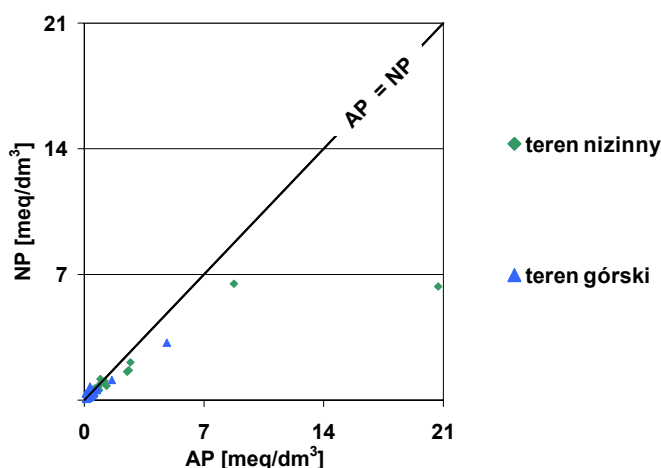
Wartości liczbowe parametru pA_i mieściły się odpowiednio w zakresie:

- tereny nizinne: od 1,68 do 3,81;
- tereny górskie: od 2,32 do 4,10.

Na rysunku 28 przedstawiono zależność pomiędzy wartościami liczbowymi parametrów AP i NP wyznaczonymi na podstawie wyników analiz próbek osadu ciekłego zebranych w różnych miejscach. Zależność tą opisują równania:

- tereny nizinne: $y = 0,34 x + 0,57$ ($r = 0,894$);
- tereny górskie: $y = 0,66 x + 0,061$ ($r = 0,972$).

Dla 11 % próbek osadu ciekłego zebranych na terenie górkim oraz 29 % próbek zebranych na terenie nizinym stwierdzono, że występuje zależność typu $\text{NP} > \text{AP}$.



Rysunek 28. Zależność pomiędzy wartościami liczbowymi parametrów AP i NP wyznaczonymi na podstawie wyników analizy próbek osadu ciekłego zebranego na terenach o różnym charakterze

Osad ciekły powstający z mgły radiacyjnej był bardziej zanieczyszczony w porównaniu z osadem ciekłym powstającym z mgły adwekcyjnej ($\text{TIC}_{\text{Borucino}} = 6,52 \text{ meq/dm}^3$; $\text{TIC}_{\text{Szrenica}} = 1,14 \text{ meq/dm}^3$). Skład chemiczny próbek pobranych na terenie Borucina wskazuje, że w przypadku powstawania osadu ciekłego z mgły radiacyjnej, która występuje w czasie pogodnej nocy, przy małej prędkości wiatru wynikającej z pionowego osiadania powietrza, dominującą rolę odgrywa emisja ze źródeł antropogenicznych. Większą rolę w kształtowaniu składu chemicznego osadu ciekłego, powstającego z mgły o genezie orograficznej, odgrywa transport zanieczyszczeń. Próbkę zebraną w punkcie pomiarowym na Szrenicy zawierają zanieczyszczenia pochodzące głównie ze źródeł punktowych usytuowanych nawet setki kilometrów po stronie dowietrznej (*zgodnej z przeważającym kierunkiem cyrkulacji atmosferycznej*).

W tabeli 26 przedstawiono uzyskane wartości liczbowe współczynników korelacji pomiędzy oznaczonymi analitami i parametrami fizykochemicznymi w zebranych próbkach

Tabela 26. Obliczone wartości liczbowe współczynników korelacji pomiędzy stężeniami poszczególnych analitów oraz oszacowanymi wartościami liczbowymi parametrów charakteryzujących chemizm zebranych próbek osadu ciekłego

	F ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Cl/Na ⁺	SO ₄ ²⁻ /Na ⁺	K ⁺ /Na ⁺	Ca ²⁺ /Na ⁺	Mg ²⁺ /Na ⁺	SO ₄ ²⁻ + NO ₃ ⁻	NH ₄ ⁺ + H ⁺
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
Teren nizinny																
F ⁻	1,00															
Cl ⁻	0,44	1,00														
NO ₃ ⁻	0,89	0,62	1,00													
SO ₄ ²⁻	0,92	0,47	0,96	1,00												
Na ⁺	0,34	0,94	0,64	0,46	1,00											
NH ₄ ⁺	0,71	0,58	0,87	0,88	0,60	1,00										
K ⁺	0,72	0,51	0,85	0,83	0,54	0,85	1,00									
Mg ²⁺	0,64	0,88	0,84	0,73	0,90	0,82	0,75	1,00								
Ca ²⁺	0,94	0,45	0,97	0,99	0,45	0,84	0,82	0,72	1,00							
Cl/Na ⁺	0,13	0,14	-0,092	-0,012	-0,14	-0,0068	-0,17	-0,13	-0,044	1,00						
SO ₄ ²⁻ /Na ⁺	0,066	-0,53	-0,12	0,090	-0,59	0,10	-0,16	-0,39	0,039	0,33	1,00					
K ⁺ /Na ⁺	-0,10	-0,57	-0,23	-0,038	-0,60	0,032	0,10	-0,40	-0,088	0,18	0,71	1,00				
Ca ²⁺ /Na ⁺	0,64	-0,10	0,56	0,72	-0,12	0,67	0,50	0,21	0,70	0,21	0,70	0,53	1,00			
Mg ²⁺ /Na ⁺	0,24	-0,048	0,23	0,34	-0,054	0,45	0,40	0,30	0,30	-0,10	0,30	0,53	0,50	1,00		
SO ₄ ²⁻ + NO ₃ ⁻	0,91	0,58	1,00	0,98	0,59	0,89	0,85	0,82	0,99	-0,068	-0,058	-0,17	0,62	0,27	1,00	
NH ₄ ⁺ + H ⁺	0,71	0,58	0,87	0,88	0,60	1,00	0,85	0,82	0,84	-0,0068	0,10	0,032	0,67	0,45	0,89	1,00
Teren górski																
F ⁻	1,00															
Cl ⁻	-0,095	1,00														
NO ₃ ⁻	-0,33	-0,36	1,00													
SO ₄ ²⁻	-0,38	-0,12	0,55	1,00												
Na ⁺	0,78	0,15	-0,25	-0,44	1,00											
NH ₄ ⁺	0,0025	0,12	0,44	0,66	-0,27	1,00										
K ⁺	0,74	-0,13	-0,12	-0,32	0,74	-0,034	1,00									
Mg ²⁺	0,73	0,073	-0,019	-0,38	0,92	-0,18	0,62	1,00								
Ca ²⁺	0,18	0,31	-0,049	0,23	-0,049	0,61	0,020	-0,056	1,00							
Cl/Na ⁺	-0,21	0,70	-0,30	0,14	-0,36	0,50	-0,30	-0,42	0,70	1,00						
SO ₄ ²⁻ /Na ⁺	-0,34	-0,12	0,24	0,65	-0,72	0,63	-0,59	-0,60	0,28	0,41	1,00					

Tabela 26 c. d.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
K^+/Na^+	-0,0048	-0,10	-0,040	-0,029	-0,18	0,23	0,48	-0,29	0,12	0,22	-0,051	1,00				
Ca^{2+}/Na^+	-0,14	0,34	-0,10	0,29	-0,42	0,62	-0,31	-0,42	0,89	0,86	0,56	0,15	1,00			
Mg^{2+}/Na^+	0,19	-0,25	0,57	0,046	0,35	-0,014	0,14	0,65	-0,29	-0,57	-0,13	-0,41	-0,48	1,00		
$SO_4^{2-} + NO_3^-$	-0,39	-0,31	0,94	0,80	-0,35	0,58	-0,22	-0,17	0,055	-0,16	0,43	-0,041	0,044	0,43	1,00	
$NH_4^+ + H^+$	-0,055	0,058	0,53	0,68	-0,32	0,98	-0,10	-0,17	0,62	0,46	0,66	0,18	0,63	0,083	0,66	1,00
		Σ kationów	Σ anionów	Σ anionów / Σ kationów	TIC	PDI	nss SO_4^{2-}	nss Ca^{2+}	pAi	AP	NP					
18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28						
Teren nizinny																
Σ kationów	1,00															
Σ anionów	0,99	1,00														
Σ anionów / Σ kationów	0,39	0,47		1,00												
TIC	1,00	1,00		0,43		1,00										
PDI	0,26	0,34		0,67		0,30	1,00									
nss SO_4^{2-}	0,90	0,89		0,17		0,89	0,14	1,00								
nss Ca^{2+}	0,93	0,91		0,24		0,92	0,13	0,99	1,00							
pAi	-0,95	-0,92		-0,37		-0,94	-0,16	-0,78	-0,83	1,00						
AP	0,97	0,96		0,32		0,97	0,19	0,97	0,99	-0,89	1,00					
NP	0,95	0,93		0,24		0,94	0,14	0,99	0,99	-0,87	0,99					1,00
Teren górski																
Σ kationów	1,00															
Σ anionów	0,94	1,00														
Σ anionów / Σ kationów	-0,016	0,31		1,00												
TIC	0,98	0,98		0,16		1,00										
PDI	-0,074	0,084		0,36		0,0081	1,00									
nss SO_4^{2-}	0,37	0,23		-0,15		0,30	-0,37	1,00								
nss Ca^{2+}	0,73	0,62		-0,13		0,69	-0,16	0,24	1,00							
pAi	-0,24	-0,033		0,34		-0,13	0,50	-0,81	-0,076	1,00						
AP	0,38	0,23		-0,22		0,31	-0,47	0,80	0,074	-0,95	1,00					
NP	0,88	0,74		-0,17		0,83	-0,32	0,60	0,78	-0,44	0,49					1,00

osadu ciekłego. Analizując dane zamieszczone w tabeli 26 można stwierdzić, że dla próbek osadu ciekłego zebranego na terenach nizinnych zachodzą korelacje pomiędzy jonami pochodzącymi z aerozoli morskich (*położenie stacji niedaleko linii brzegowej*).

3.1.5. Porównanie składu chemicznego różnych form depozycji mokrej

Porównanie składu chemicznego zebranych próbek rosy i deszczu

W tabeli 27 przedstawiono dane dotyczące stężeń wybranych składników w próbkach deszczu (*uwzględniono wyniki powyżej granicy oznaczalności danej procedury*), natomiast na rysunku 29 przedstawiono procentowy udział poszczególnych analitów w całkowitej zawartości jonów oznaczonych w próbkach deszczu zebranych na terenach miejskich i rolniczych.

Tabela 27. Stężenia wybranych składników w próbkach deszczu pochodzących z terenów miejskich i rolniczych

Oznaczany analit / parametr	Tereny miejskie				Tereny rolnicze		
	2	poza strefą wybrzeża		w strefie wybrzeża		5	Wrocław
		Bytów	Gdańsk				
1	3	4		6			
<i>N</i>		27	17		18	20	
przewodnictwo [$\mu\text{S}/\text{cm}$]	max	112	190		172	133	
	średnia	42,7	72,5		52,6	29,2	
	min	16,1	12,9		16,8	6,99	
	f (%)	100	100		100	100	
pH	max	7,17	7,19		7,30	7,68	
	średnia	6,21	6,17		6,08	5,63	
	min	4,10	5,36		4,50	4,38	
	f (%)	100	100		100	100	
Na^+ [meq/dm ³]	max	0,15	0,24		1,78	0,11	
	średnia	0,057	0,084		0,15	0,56	
	min	0,013	0,017		0,025	0,016	
	f (%)	100	100		100	100	
NH_4^+ [meq/dm ³]	max	0,38	0,19		0,42	0,38	
	średnia	0,29	0,068		0,25	0,21	
	min	0,18	0,034		0,17	0,15	
	f (%)	100	70,6		100	100	
K^+ [meq/dm ³]	max	0,12	0,13		0,18	0,32	
	średnia	0,053	0,061		0,059	0,059	
	min	0,013	0,010		0,018	0,015	
	f (%)	100	100		100	100	
Mg^{2+} [meq/dm ³]	max	0,030	0,18		0,092	0,060	
	średnia	0,0084	0,087		0,021	0,0096	
	min	0,0025	0,023		0,0025	0,00083	
	f (%)	100	100		100	100	
Ca^{2+} [meq/dm ³]	max	0,57	1,08		0,34	0,43	
	średnia	0,20	0,38		0,15	0,097	
	min	0,029	0,14		0,044	0,011	
	f (%)	100	100		100	100	
Cl^- [meq/dm ³]	max	0,18	0,23		0,19	0,63	
	średnia	0,059	0,083		0,078	0,071	
	min	0,026	0,0099		0,040	0,025	
	f (%)	100	100		100	100	

Tabela 27 c. d.

	1	2	3	4	5	6
NO₃⁻ [meq/dm³]		max	0,19	0,22	0,34	0,18
		średnia	0,069	0,090	0,091	0,046
		min	0,021	0,010	0,016	0,0019
		f (%)	100	88,2	100	100
SO₄²⁻ [meq/dm³]		max	1,62	0,40	36,0	0,98
		średnia	0,24	0,094	2,38	0,23
		min	0,048	0,014	0,037	0,026
		f (%)	100	88,2	100	100
TIC [mg C/dm³]		max	13,5	24,1	10,5	20,4
		średnia	6,13	7,33	6,99	5,63
		min	2,27	0,75	4,41	2,45
		f (%)	100	100	100	100
TC [mg C/dm³]		max	119	43,1	283	80,8
		średnia	41,9	21,2	84,2	45,9
		min	16,8	5,30	41,7	23,8
		f (%)	100	100	100	100
TOC [mg C/dm³]		max	112	29,7	278	77,1
		średnia	35,8	13,9	77,2	40,3
		min	11,3	4,55	34,1	19,7
		f (%)	100	100	100	100
HCHO [mg/dm³]		max	0,41	0,41	5,47	0,29
		średnia	0,089	0,20	0,47	0,082
		min	0,010	0,050	0,030	0,010
		f (%)	77,8	94,1	95,0	100
Suma fenoli [mg/dm³]		max	26,5	0,69	0,098	1,30
		średnia	1,65	0,36	0,054	0,29
		min	0,18	0,14	0,011	0,010
		f (%)	100	100	94,7	100
H₂O₂ [mg/dm³]		max	1,50	4,40	4,30	2,90
		średnia	0,60	2,31	0,80	0,80
		min	0,10	1,40	0,10	0,10
		f (%)	63,0	93,9 (15)*	72,2	47,4

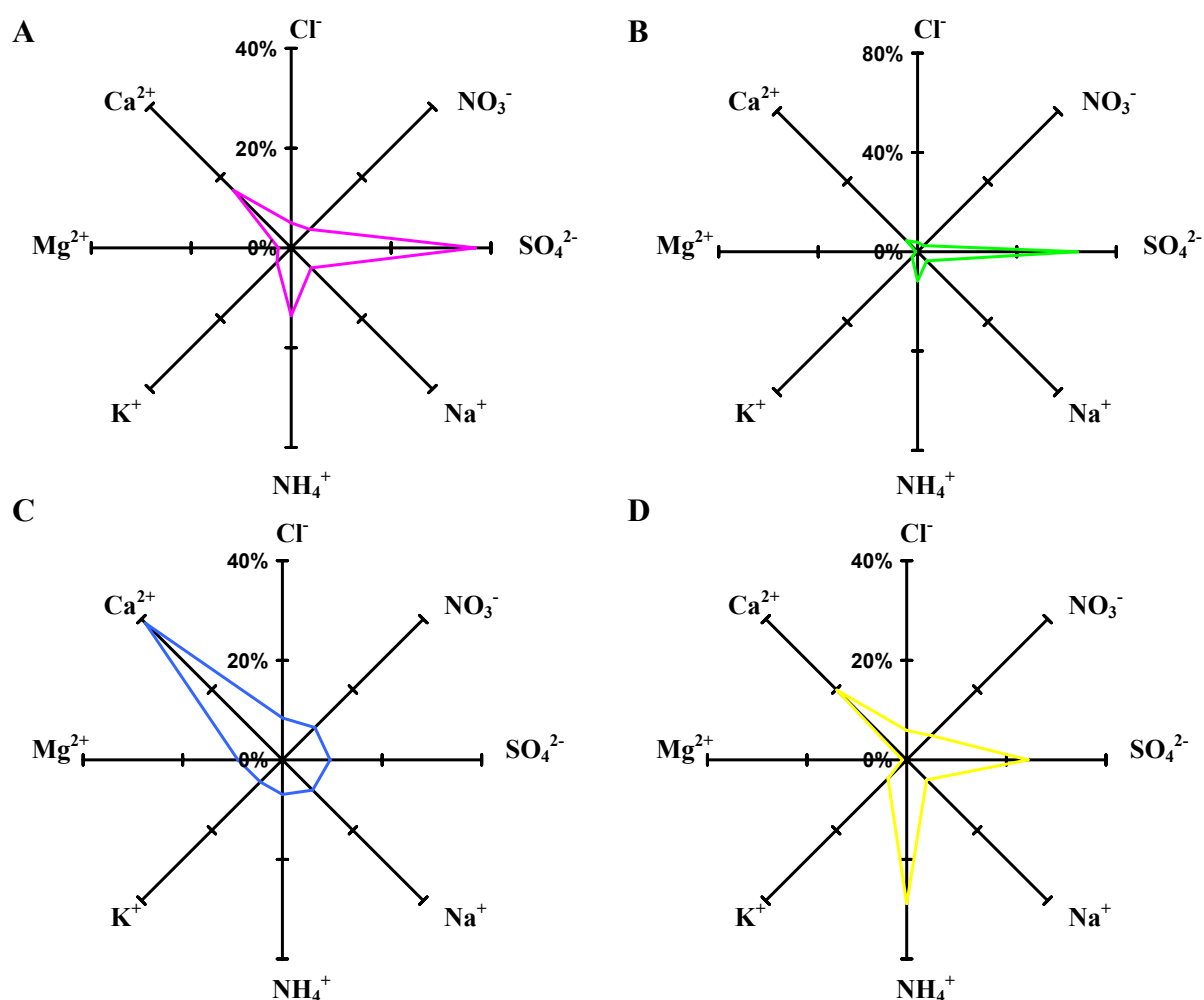
* w nawiasach () podano liczbę próbek, które poddano analizie

Chemizm próbek deszczu ściśle jest związany z charakterem otoczenia stanowisk pomiarowych (*stanowisk zbierania próbek*). W próbkach deszczu pobranych na terenach miejskich udział jonów azotanowych w strukturze jonowej był prawie dwa razy większy niż w próbkach pobranych na terenach rolniczych. W przypadku próbek rosy zebranych na terenach rolniczych i miejskich udział jonów NO₃⁻ w strukturze jonowej był mniej zróżnicowany. W próbkach deszczu pobranych na terenach miejskich stwierdzono wyraźnie podwyższony udział jonów Ca²⁺ w strukturze jonowej w stosunku do próbek pobranych na terenach rolniczych. W przypadku próbek rosy nie zauważono tak wyraźniej różnicy. Należy to tłumaczyć tym, że tereny miejskie są bardziej zanieczyszczone niż tereny rolne m.in. przez tlenki azotu pochodzące z ruchu drogowego. Ponadto rosa powstaje w warunkach nocnych przy braku stałego dopływu tlenków azotu (*mniejsze natężenie ruchu drogowego i mniejsze zużycie betonowych elementów jezdni, chodników*).

Oznaczone wartości pH badanych próbek deszczu zebranych na stacjach zlokalizowanych na terenach o różnej charakterystyce były odpowiednio na poziomie:

- tereny miejskie poza strefą wybrzeża: od 4,10 do 7,17;
- tereny miejskie w strefie wybrzeża: od 5,39 do 7,19;
- tereny rolnicze: od 4,38 do 7,68.

Kwaśny charakter próbek deszczu ($\text{pH} < 5,0$) odnotowano w przypadku próbek zebranych na terenach rolniczych aż dziesięciokrotnie (*Dziemiany - 3 razy, Wrocław - 7 razy*), natomiast na terenach miejskich dwukrotnie. Silnie kwaśnego charakteru próbek deszczu ($\text{pH} < 4,0$) nie zaobserwowano. Kwaśny charakter próbek rosy odnotowano natomiast tylko dwukrotnie, dlatego też można wysnuć wniosek, że deszcze są formą mokrej depozycji odpowiedzialną za zakwaszenie atmosfery.



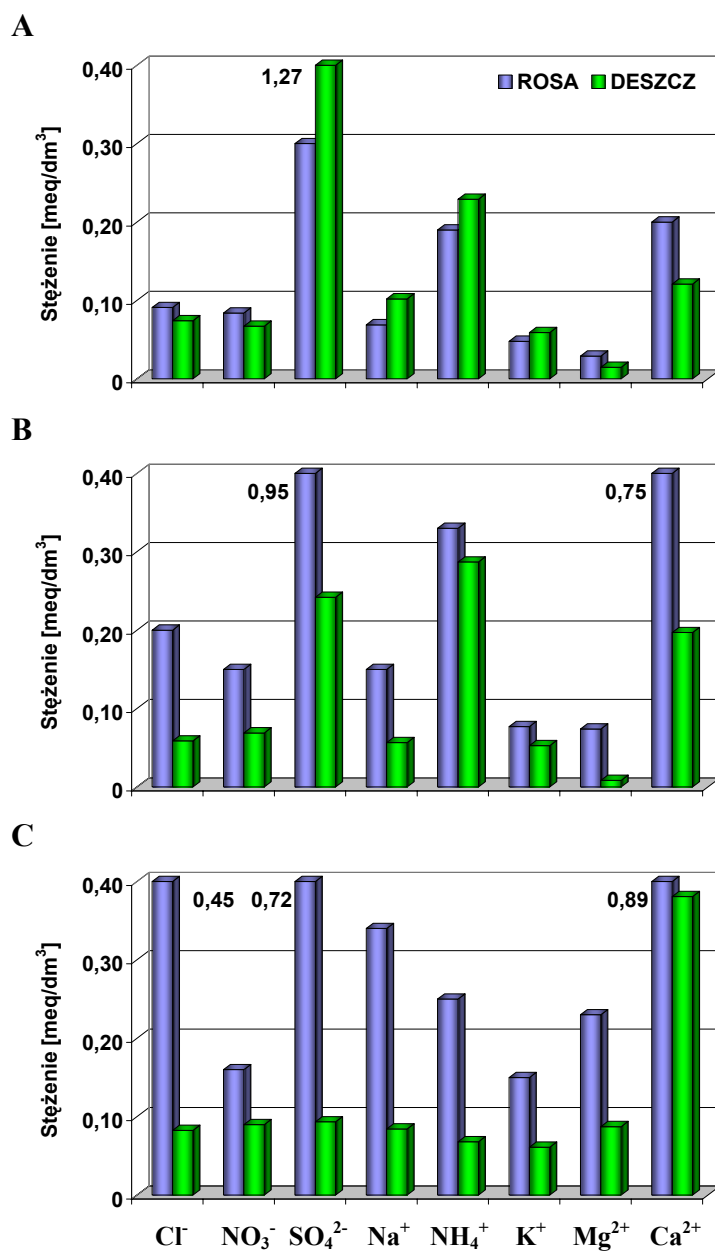
Rysunek 29. Udział wybranych jonów w całkowitej zawartości jonów obecnych w badanych próbkach deszczu:

A - wszystkie stacje, B - tereny rolnicze, C - tereny miejskie w strefie wybrzeża, D - tereny miejskie poza strefą wybrzeża

Na rysunku 30 przedstawiono informacje dotyczące wartości średnich stężeń wybranych jonów w próbkach rosy i deszczu pobranych na obszarach miejskich

i rolniczych. Wyniki przeprowadzonych badań próbek rosy i deszczu mogą stanowić podstawę do wyciągnięcia następujących wniosków:

- rosa oraz deszcz charakteryzują się jednakowym składem jakościowym, natomiast innym składem ilościowym zanieczyszczeń;
- przeprowadzone badania potwierdziły wpływ miejsca zbierania próbek na zawartość zanieczyszczeń (*zawartość jonów w próbkach rosy i deszczu zebranych na terenach rolniczych jest zdecydowanie mniejsza niż w przypadku próbek zebranych na terenie miejskim*);



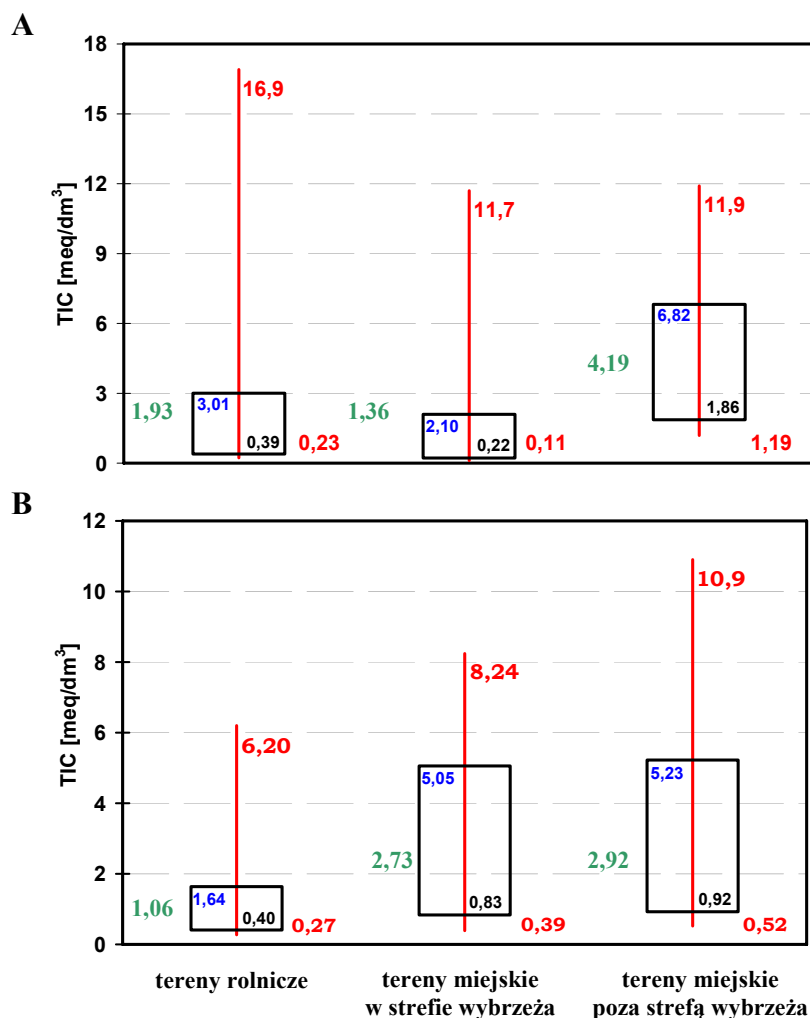
Rysunek 30. Oznaczone wartości średnie stężeń wybranych jonów w próbkach rosy i deszczu zebranych na terenach:

A - rolniczych, B - miejskich poza strefą wybrzeża, C - miejskich w strefie wybrzeża

- zawartość jonów w próbkach rosy jest znacznie większa, niż w próbkach deszczu bez względu na charakter otoczenia stanowisk pomiarowych, co może być spowodowane:
 - różnym sposobem formowania się opadów i osadów atmosferycznych;
 - dłuższym czasem przebywania osadów atmosferycznych w środowisku;
 - rozpuszczaniem się substancji, które wcześniej uległy depozycji na powierzchni formujących się kropelek rosy;
- stężenia zanieczyszczeń w próbkach rosy są średnio 2-3 krotnie większe, niż w próbkach deszczu pobranych na tych samych terenach, co czyni je bardzo dobrym materiałem do badań stopnia zanieczyszczenia atmosfery;
- rosa zawiera zanieczyszczenia obecne tylko na terenie, z którego została zebrana (*zanieczyszczenia emitowane ze źródeł lokalnych*) w odróżnieniu od deszczu, który może być zanieczyszczony związkami wyemitowanymi do środowiska w regionach położonych w znacznej odległości od lokalizacji próbnika (*zanieczyszczenia pochodzące zarówno z lokalnych źródeł emisji jak i zanieczyszczenia transgraniczne*).

Porównanie składu chemicznego zebranych próbek rosy i szronu

Na rysunku 31 przedstawiono wartości maksymalne i minimalne (*kolor czerwony*) oraz wartości średnie (*kolor zielony*) parametru TIC obliczonego dla próbek rosy i dla próbek szronu zebranych na terenie różnych stacji pomiarowych. Wartość, poniżej której mieści się 90 % wartości parametru TIC zaznaczono kolorem niebieskim, natomiast kolorem czarnym zaznaczono wartość, poniżej której mieści się 10 % wartości parametru TIC. Średnia wartość parametru TIC dla próbek szronu była nieco wyższa niż dla próbek rosy. Wyraźny wzrost średniej wartości parametru TIC dla próbek szronu w stosunku do próbek rosy zauważono w przypadku stacji zlokalizowanych na terenach miejskich poza strefą wybrzeża i rolniczych. Średnie wartości parametru TIC obliczone dla próbek rosy zebranych na stacjach miejskich leżących w strefie wybrzeża były dwukrotnie większe niż w próbkach szronu zebranych na tym samym terenie, co może być efektem występowania lokalnej cyrkulacji atmosferycznej przy wyraźnym kontraście termicznym pomiędzy morzem i lądem (*zagadnienie szerzej omówiono w punkcie 3.2.4*).



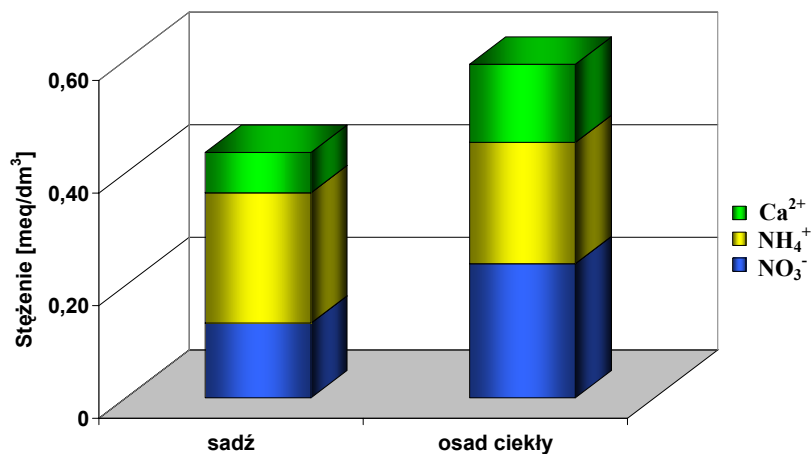
Rysunek 31. Wartości liczbowe parametru TIC obliczone dla próbek:
 A - szronu, B - rosy
 zebranych na terenie różnych stacji pomiarowych

Porównanie składu chemicznego zebranych próbek sadzi i osadu ciekłego

Na rysunku 32 przedstawiono średnie stężenia wybranych jonów obliczone na podstawie wyników wykonanych analiz dla próbek depozycji mgielnej zebranych na tym samym terenie (*szczyt górski Szrenica*). Stężenia jonów NO_3^- w próbkach sadzi były niższe niż w próbkach osadu ciekłego, co wynika głównie ze sposobu tworzenia się tych form depozycji mgielnej. Osad ciekły tworzy się zazwyczaj podczas dnia z mgły zawierającej znaczne ilości jonów azotanowych pochodzących z transportu samochodowego, natomiast sadź powstaje podczas nocy, gdy ruch samochodowy jest znacznie mniejszy.

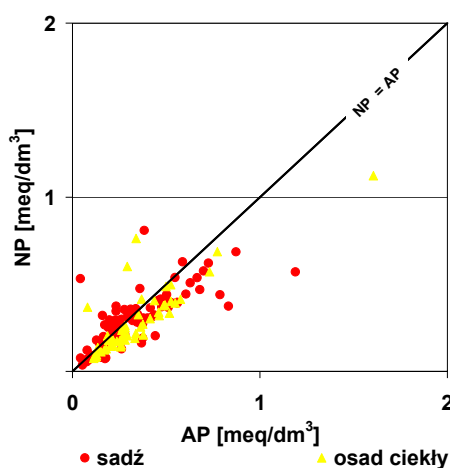
Różnice między wartościami pH i parametru pAi dla próbek zebranych na Szrenicy były wyraźnie większe dla próbek osadu ciekłego niż sadzi. Można to tłumaczyć znacznie większym udziałem jonów NH_4^+ i Ca^{2+} w strukturze jonowej osadu

ciekłego, a przez to ich większym znaczeniem w neutralizacji (*zobojętnianiu*) tej formy depozycji mgielnej. Stężenia obu jonów związane są z tzw. niską emisją, której rola rośnie w ciepłej połowie roku (*częściej tworzy się osad ciekły*) z powodu intensyfikacji chemizacji rolnictwa (NH_4^+) oraz robót budowlanych (Ca^{2+}).



Rysunek 32. Wartości średnich stężeń wybranych jonów obliczonych na podstawie wyników analizy próbek depozycji mgielnej

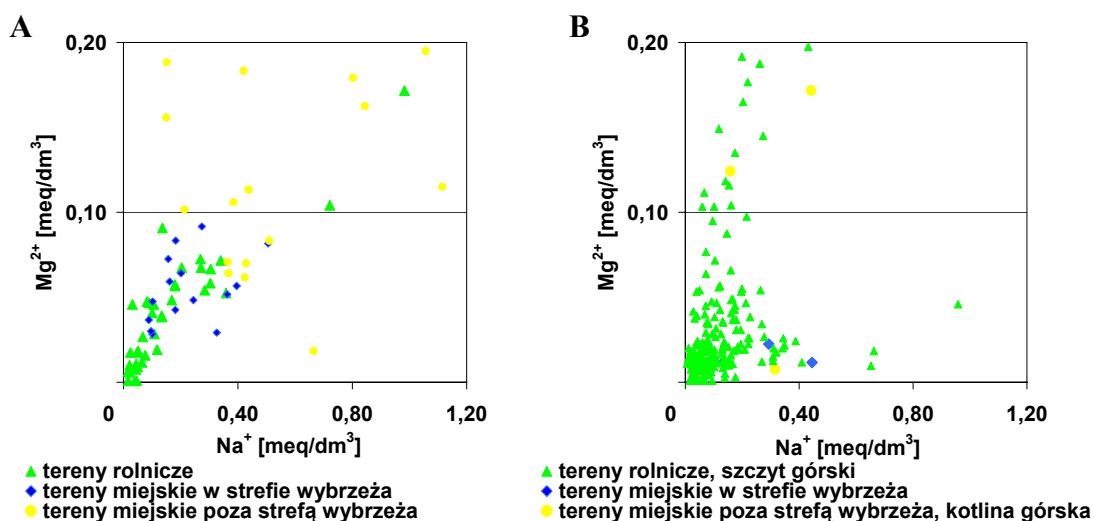
Proces zakwaszania osadu ciekłego i sadzi można wyjaśnić za pomocą relacji między wartościami liczbowymi parametrów AP i NP (*rysunek 33*). Najbliższą teoretycznej postaci prostej $\text{AP} = \text{NP}$ otrzymano dla wartości obliczonych na podstawie wyników analiz próbek osadu ciekłego ($y = 0,66x + 0,061$, $r = 0,972$). Dla 36 % próbek sadzi i tylko dla 11 % próbek osadu ciekłego stwierdzono, że występuje zależność typu $\text{NP} > \text{AP}$.



Rysunek 33. Zależność pomiędzy wartościami liczbowymi parametrów AP i NP wyznaczonymi na podstawie wyników analizy próbek osadu ciekłego i sadzi zebranych na tym samym terenie (*Szrenica*)

Porównanie składu chemicznego zebranych próbek sadzi i szronu

Wydaje się, że udział jonów NO_3^- jest większy w próbkach sadzi w porównaniu z próbkami szronu, ze względu na fakt, że sadź może tworzyć się zarówno w dzień (*kiedy jest większe nasilenie transportu i komunikacji*), jak i w nocy. Największy udział jonów SO_4^{2-} odnotowano w przypadku próbek sadzi zebranych na szczycie górskim, co można wytłumaczyć niewielką odległością tego miejsca od znaczących źródeł emisji antropogenicznych. Udział jonów NH_4^+ w całkowitej ilości jonów był podobny w próbkach sadzi i szronu zebranych z tego samego miejsca (*w przypadku próbek sadzi wynosił 15 % całkowitej zawartości jonów, a w przypadku próbek szronu - 13,8 %*). Na rysunku 34 przedstawiono zależność pomiędzy oznaczonymi stężeniami jonów Mg^{2+} i Na^+ w próbkach szronu i sadzi zebranych na terenach o różnym charakterze. Dla 29 % próbek sadzi zebranych na szczycie górskim i dla 25 % próbek szronu zebranych na terenach rolniczych średni stosunek stężeń jonów $\text{Mg}^{2+}/\text{Na}^+$ był zbliżony do wartości odpowiadającej wodzie morskiej. Podczas transportu aerozoli morskich na dalekie odległości może zachodzić ubytek jonów Mg^{2+} (*loss Mg^{2+}*). Jednakże w obecnej chwili brak jest doniesień na temat szczegółów tego mechanizmu [182].

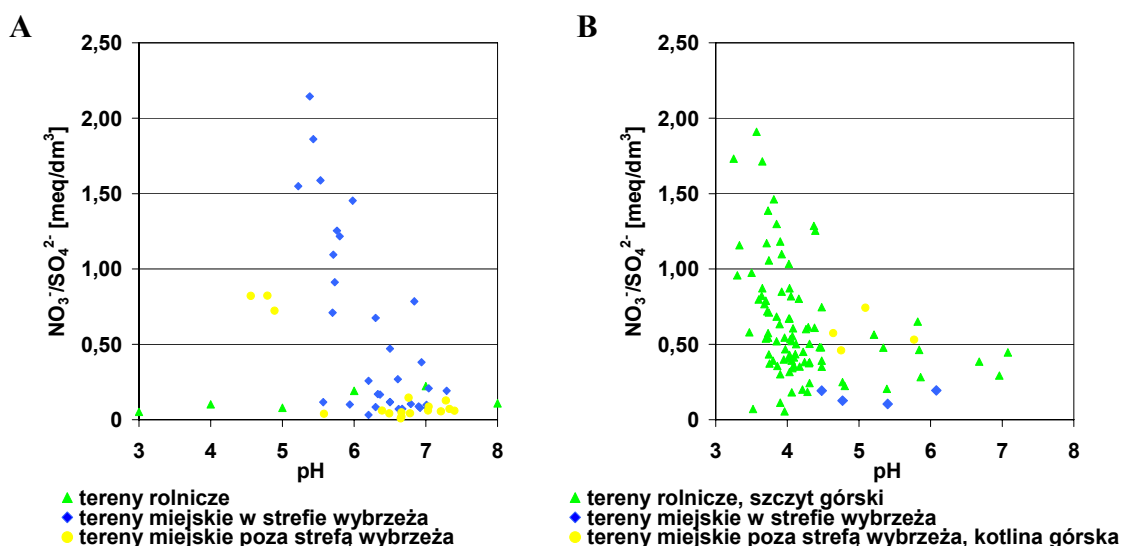


Rysunek 34. Zależność między stężeniami jonów Mg^{2+} i Na^+ oznaczonymi w próbkach:
A - szronu, B - sadzi

W próbkach zebranych na terenie nizinnym o charakterze miejskim (*zlokalizowanym w pobliżu wybrzeża Morza Bałtyckiego*) stwierdzono najniższe wartości liczbowe stosunków: $\text{nss SO}_4^{2-}/\text{SO}_4^{2-}$ i $\text{nss Ca}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ zarówno w przypadku próbek szronu jak i sadzi. Wynika to z faktu, iż udział jonów SO_4^{2-} i Ca^{2+} pochodzący z aerozoli morskich jest na tych stacjach najwyższy. Interesujące jest również to, że

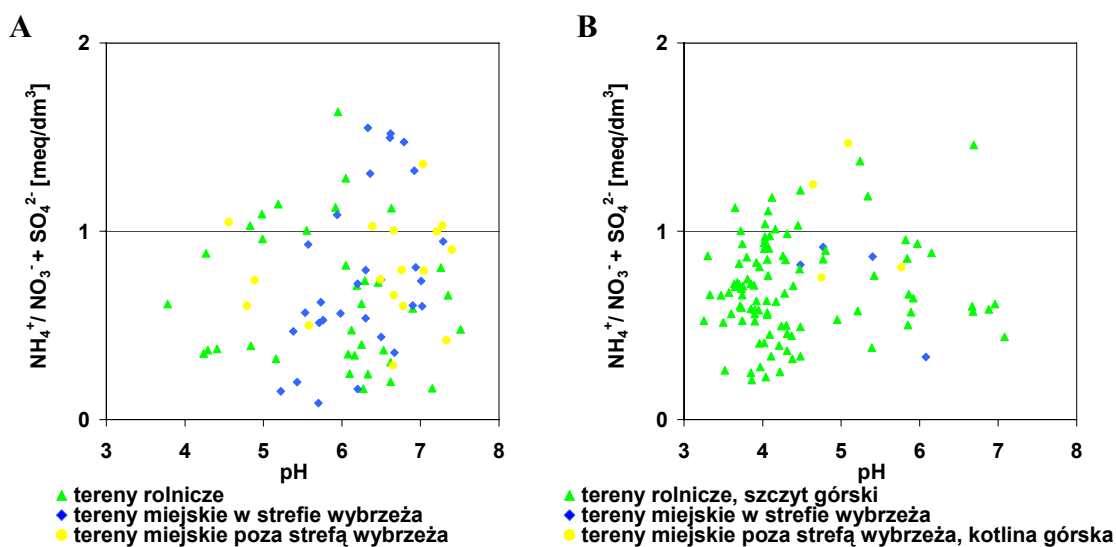
wartości tych stosunków były również niskie dla próbek sadzi zebranych na szczycie górskim.

Na rysunku 35 przedstawiono zależność stosunku $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$ od wartości pH próbek sadzi i szronu zebranych na terenach o różnym charakterze. Proces zakwaszania próbek sadzi zachodzi w czasie jej tworzenia się jak również podczas adwekcyjnego przenoszenia HNO_3 ze źródeł emisji zanieczyszczeń [192].



Rysunek 35. Zależność między wartością liczbową stosunku $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$ i wartością pH dla próbek: A - szronu, B - sadzi

W celu stwierdzenia kwasowości próbek sadzi i szronu na rysunku 36 przedstawiono zależność $\text{NH}_4^+/\text{NO}_3^- + \text{SO}_4^{2-}$ od pH badanych próbek [193]. Można zaobserwować tendencję wzrostu wartości liczbowych stosunku stężenia amoniaku do stężenia sumy siarczanów i azotanów względem pH próbek.



Rysunek 36. Zależność między wartością liczbową stosunku $\text{NH}_4^+/\text{NO}_3^- + \text{SO}_4^{2-}$ i wartością pH dla próbek: A - szronu, B - sadzi

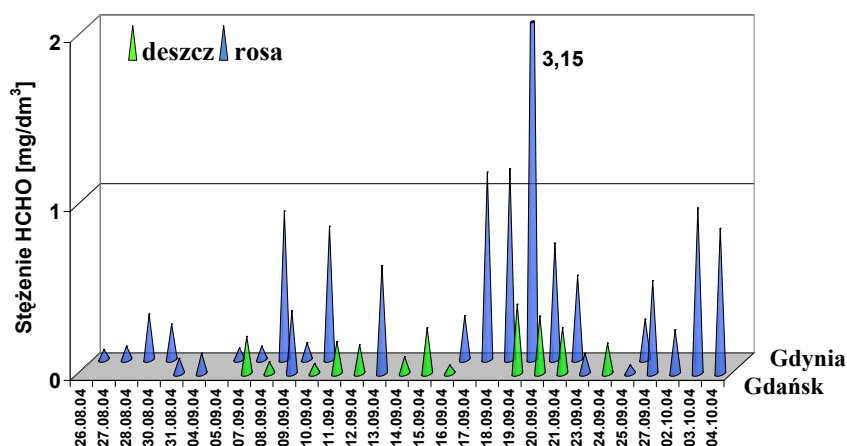
Stężenie formaldehydu w próbkach różnych form depozycji mokrej

W tabeli 28 przedstawiono dane literaturowe dotyczące oznaczonych poziomów stężeń HCHO w próbkach osadów i opadów atmosferycznych jak również wyniki badań próbek zebranych na terenie Polski w okresie od listopada 2003 do września 2004 r. Stężenie HCHO w próbkach mokrej depozycji zebranych na terenie Polski przyjmowało wartość zbliżoną do danych literaturowych [194 - 200]. Jedynie stężenia formaldehydu oznaczone w próbkach śniegu zebranych na terenie Trójmiasta były wyższe niż odpowiednie dane literaturowe [170, 199]. Najprawdopodobniej wynika to z faktu, że miejsca pobierania próbek śniegu opisane w wyżej wymienionych publikacjach, zlokalizowane były poza obszarem aglomeracji miejskich.

Tabela 28. Stężenia HCHO oznaczone w próbkach różnych form mokrej depozycji

Miejsce zbierania próbek	Forma depozycji mokrej	Zakres stężeń [mg/dm ³]	Literatura
Stany Zjednoczone, Kalifornia	deszcz	0,0255-1,35	[174, 195]
Stany Zjednoczone, Kalifornia		0,0008-0,0064	[196]
Niemcy		0,0081-0,3038	[173, 197]
Indie		0,009-0,63	[194]
Hiszpania		0,006-0,0642	[198]
Grecja		0,0126-0,3342	[200]
Polska		0,05-1,32	
Stany Zjednoczone, Kalifornia	śnieg	0,012-0,054	[170]
Kanada		0,0012-0,0125	[199]
Polska		0,05-1,72	
Polska	rosa	0,05-2,43	
Polska	sadz	0,18-0,24	
Polska	szron	0,06-1,92	
Stany Zjednoczone, Kalifornia	depozycja mgielna	0,408-1,845	[94]
Stany Zjednoczone, Kalifornia		0,01-2,3	[153]
Stany Zjednoczone, Alaska		0,50-1,16	[153]

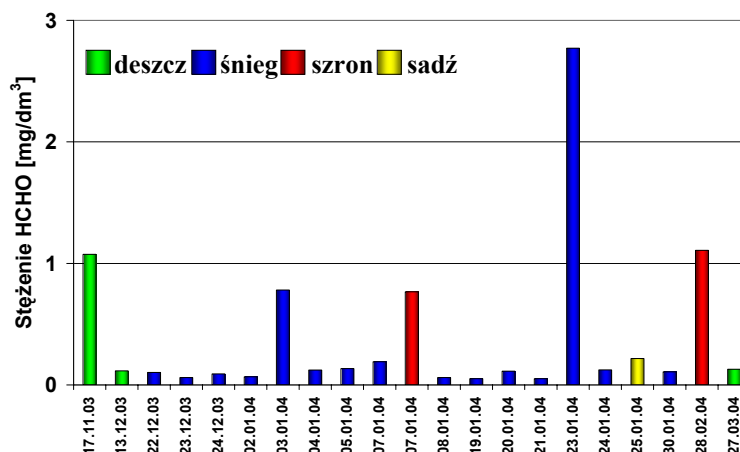
Na rysunku 37 przedstawiono średnie stężenia HCHO oznaczone w próbkach rosy i deszczu zebranych w okresie od 26.08.2004 do 04.10.2004 na terenie Trójmiasta.



Rysunek 37. Oznaczone średnie stężenia HCHO w próbkach rosy i deszczu zebranych na terenie Gdańska i Gdyni w okresie od 26.08.2004 do 04.10.2004

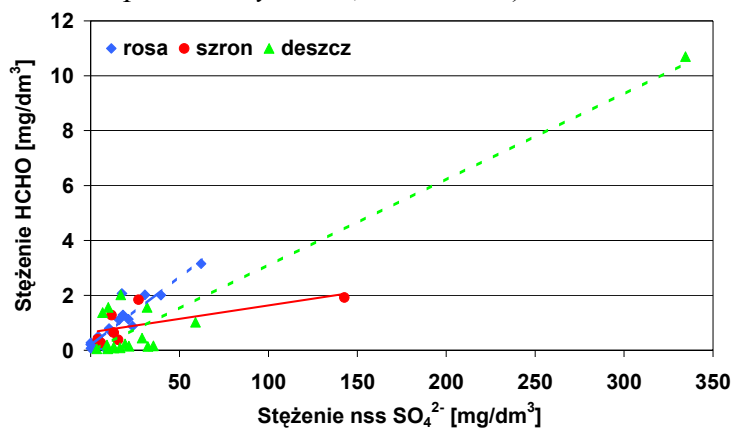
Stężenie HCHO w próbkach rosy zebranych na terenie Gdyni były znacznie wyższe niż w próbkach deszczu i rosy zebranych na terenie Gdańska. Może to być spowodowane lokalizacją miejsc pobierania próbek (*Gdynia-centrum miasta, Gdańsk-obrzeża miasta*).

Na rysunku 38 przedstawiono średnie stężenia HCHO stwierdzone w próbkach różnych form mokrej depozycji zebranych w okresie od 17.11.2003 do 27.03.2004 na terenie Gdańska. Najwyższe stężenia odnotowano dla próbek osadów atmosferycznych.



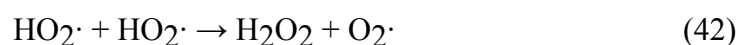
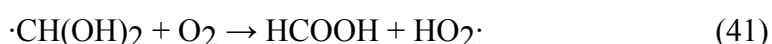
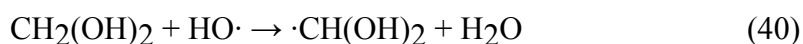
Rysunek 38. Oznaczone wartości średnie stężenia HCHO w próbkach mokrej depozycji zebranych w okresie od 17.11.2003 do 27.03.2004 na terenie Gdańska

Zależność pomiędzy stężeniem HCHO a zawartością siarki jest bardzo ważna, gdyż sądzi się, że HCHO obecny w fazie wodnej wpływa na produkcję kwasu siarkowego (*reakcja uwodnionego formaldehydu z SO_4^{2-} albo SO_3^- prowadząca do powstanie siarczanu hydroksymetylu*). Jednakże z drugiej strony jednym z najefektywniejszych utleniaczy siarki znajdującej się w próbkach depozycji mgielnej jest nadtlenek wodoru [171, 200, 201]. Wyniki badań sugerują, że zachodzi bezpośrednia zależność pomiędzy stężeniem formaldehydu a stężeniem siarczanów nie pochodzących z soli morskich (*rysunek 39; próbki deszczu: $r = 0,956$, $N = 17$; próbki szronu: $r = 0,684$, $N = 7$; próbki rosy: $r = 0,930$, $N = 20$*).



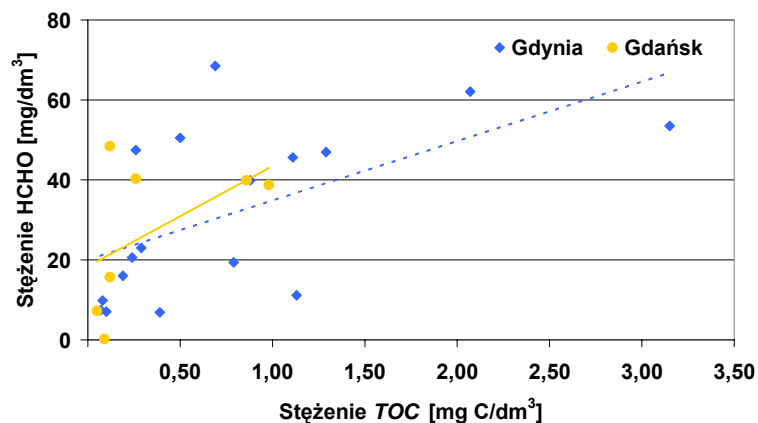
Rysunek 39. Zależność między stężeniem HCHO i wartością parametru nss SO_4^{2-} w próbkach mokrej depozycji

Fotoliza formaldehydu zachodząca w fazie wodnej może być źródłem nadtlenu wodoru w próbkach mokrej depozycji [171]. Potwierdza to zależność stwierdzona pomiędzy stężeniem formaldehydu i nadtlenu wodoru w zebranych próbkach rosy ($r = 0,976$, $N = 5$). Formaldehyd w wyniku addycji nukleofilowej wody do wiązania CO występuje w postaci gemdiolu. W wyniku szeregu reakcji powstaje nadtlenek wodoru (reakcje 40 - 42). Jak wynika z reakcji nadtlenek wodoru nie jest jedynym produktem w procesie fotolizy, dlatego też należałoby oznaczyć kwas mrówkowy, by potwierdzić powyższą hipotezę.



Stwierdzono również istnienie zależności pomiędzy zawartością całkowitego węgla organicznego *TOC* oznaczonego w próbkach rosy a stężeniem formaldehydu, co pozwala stwierdzić, że zarówno HCHO jak i *TOC* mają wspólne źródła emisji (patrz rysunek 40: $r_{\text{Gdańsk}} = 0,519$, $N_{\text{Gdańsk}} = 87$; $r_{\text{Gdynia}} = 0,574$, $N_{\text{Gdynia}} = 21$). Podobną zależność spostrzeżono dla próbek deszczu pobranych na terenie Grecji ($r = 0,837$, $N = 66$) [200]. Średni procentowy udział stężenia HCHO w stosunku do zawartości całkowitego węgla organicznego dla próbek śniegu był rzędu 3,2 % a dla innych typów próbek kształtował się odpowiednio na poziomie:

- 0,60 % dla próbek deszczu;
- 2,4 % dla próbek wód spływających z ulic;
- od 1,1 do 2,9 % dla próbek rosy;
- 3,2 % dla próbek deszczu pobranych w Wilmington (*Północna Karolina*) [200].



Rysunek 40. Zależność między stężeniem HCHO i zawartością *TOC* w badanych próbkach rosy

Natomiast średni procentowy udział stężenia HCHO w stosunku do zawartości rozpuszczonego węgla organicznego dla próbek deszczu zebranych w Heraklionie (*Kreta*) [171] był rzędu 3,2 % *DOC*. Najprawdopodobniej jest to związane z ogólnie wyższymi poziomami stężeń zanieczyszczeń organicznych w próbkach zebranych na terenach miejskich.

Szczegółowe dane dotyczące oznaczonych stężeń formaldehydu w różnych formach mokrej depozycji przedstawiono w pracach już opublikowanych [202, 203].

3.2. Wpływ warunków meteorologicznych na chemizm różnych form osadów atmosferycznych

Masy powietrza zajmują ogromny obszar, rzędu wielu milionów kilometrów, wewnątrz którego występuje mniej więcej jednakowa, pionowa zmienność temperatury i wilgotności. W masie powietrza utrzymującej się przez dłuższy czas nad określonym obszarem (*tzw. obszarem źródłowym*) w wyniku oddziaływania podłoża (*wymiany ciepła i pary wodnej z tym podłożem*), kształtuje się charakterystyczny dla niej, pionowy rozkład wymienionych parametrów fizycznych i określony typ pogody [5]. Jednakże przemieszczając się z nad obszaru źródłowego nad obszar o innych właściwościach masa powietrza ulega stopniowej transformacji tj. „starzeje się”. Ze względu na podłoże, nad którym powstały masy powietrza, można je podzielić na masy morskie i kontynentalne. Dla każdego dnia, na podstawie dolnych map synoptycznych określono rodzaj napływającej na teren Polski masy powietrza. Na kształtowanie pogody w Polsce mają wpływ trzy podstawowe typy mas powietrza:

- **polarno-morskie** tworzące się nad Północnym Atlantykiem, które przynoszą wilgotne powietrze z opadami, w zimie dają ocieplenie i odwilż, natomiast latem ochłodzenie;
- **polarno-kontynentalne** z nad Europy Wschodniej, które przynoszą powietrze suche i mroźne zimą oraz suche i upalne latem;
- **arktyczne** napływające sporadycznie z basenu Morza Arktycznego w ciągu całego roku, które przynoszą wyraźne ochłodzenie, powodując wiosną niebezpieczne dla upraw przymrozki.

Rzadziej występują **masy zwrotnikowe**, które mogą napływać w odmianie: kontynentalnej z rejonu Bliskiego Wschodu i Północnej Afryki (*przynosząc powietrze suche i gorące*) oraz morskiej napływając z nad Atlantyku z kierunku południowo-zachodniego (*niosąc powietrze ciepłe i wilgotne*).

Na podstawie dolnych map synoptycznych⁴ określono także typ dominującego pola barycznego⁵ (*charakter cyrkulacji atmosferycznej*):

- **antycyklonalny** (*gdy punkt pomiarowy znajdował się pod wpływem wyżu barycznego*);
- **cyklonalny** (*gdy układem barycznym decydującym o cyrkulacji był niż baryczny*);
- **przejściowy** (*gdy cyrkulacja była generowana w strefie pośredniej między wyżem i niżem barycznym*).

Dla układów niskiego ciśnienia charakterystyczna jest przewaga wstępujących ruchów powietrza jak również panująca w ciągu roku równowaga obojętna⁶ lub potencjalnie chwiejna⁷. Podczas występowania równowagi chwiejnej zachodzi wydajniejsze mieszanie powietrza, zatem transport zanieczyszczeń obejmuje słup powietrza o miąższości całej warstwy mieszania. W układach wysokiego ciśnienia dominuje proces osiadania mas powietrza. Podczas chłodnej części roku panuje równowaga stała⁸ i obojętna (*nocą - inwersja od poziomu gruntu, za dnia - inwersja swobodna*). Przy równowadze stałej oraz inwersji termicznej transport zanieczyszczeń do wyższych warstw powietrza jest w istotny sposób ograniczony. W cieplej części roku panuje natomiast równowaga chwiejna (*za dnia*) i stała (*nocą*). W tabeli 29 przedstawiono ogólną charakterystykę cyrkulacji mas powietrza.

Na podstawie kierunku izobar z dolnej mapy synoptycznej wyznaczono także kierunek cyrkulacji atmosferycznej, czyli przeważający dla całej doby kierunek napływu powietrza dla swobodnej atmosfery na danym stanowisku pomiarowym (*wypadkowa na dystansie ok. 100 - 200 km po stronie dowietrznej*).

Dla każdej stacji pomiarowej wyznaczono również poziomy gradient ciśnienia atmosferycznego. Wielkość gradientu jest wprost proporcjonalna do siły wiatru i oznacza liczbę hPa przypadającą na jeden stopień długości geograficznej (111 km).

⁴ dolna mapa synoptyczna przedstawia rozkład przestrzenny ciśnienia atmosferycznego na poziomie morza oraz frontów atmosferycznych, może także zawierać informacje meteorologiczne pochodzące ze stacji synoptycznych tj. wilgotność powietrza, zachmurzenie oraz rodzaje chmur, prędkość i kierunek wiatru

⁵ pole baryczne - rozkład przestrzenny ciśnienia atmosferycznego

⁶ równowaga obojętna występuje, gdy aktualny gradient termiczny jest pośredni między sucho adiabatycznym (*spadek temperatury wynosi 1 stopień Celsjusza na 100 m wzniesienia*) a wilgotno adiabatycznym (*spadek temperatury wynosi 0,5 stopnia Celsjusza na 100 m wzniesienia*)

⁷ równowaga potencjalnie chwiejna występuje, jeśli aktualny gradient termiczny jest większy od sucho adiabatycznego, tzn. spadek temperatury wynosi np. 1,2 stopnia Celsjusza na 100 m wzniesienia

⁸ równowaga stała występuje, gdy aktualny gradient termiczny jest mniejszy od wilgotno adiabatycznego, tzn. spadek temperatury wynosi np. 0,3 stopnia Celsjusza na 100 m wzniesienia

Tabela 29. Charakterystyka cyrkulacji mas powietrza

Masy powietrza		
PA	arktyczna	
PAs	arktyczna przetransformowana (<i>stara</i>)	
PPmm	polarno-morska świeża	
PPms	polarno-morska przetransformowana (<i>stara</i>)	
PPk	polarno-kontynentalna	
PZk	zwrotnikowo-kontynentalna	
PZM	zwrotnikowo-morska	
Kierunek cyrkulacji		
N	północny	
NNE	północno-północno-wschodni	
NE	północno-wschodni	
ENE	wschodnio-północno-wschodni	
E	wschodni	
ESE	wschodnio-południowo-wschodni	
SE	południowo-wschodni	
SSE	południowo-południowo-wschodni	
S	południowy	
SSW	południowo-południowo-zachodni	
SW	południowo-zachodni	
WSW	zachodnio-południowo-zachodni	
W	zachodni	
WNW	zachodnio-północno-zachodni	
NW	północno-zachodni	
NNW	północno-północno-zachodni	
Charakter cyrkulacji atmosferycznej		
AA	antycyklonalna centralna	A-antycyklonalna
AP	antycyklonalna przejściowa – ustępujący wyż	
CC	cyklonalna centralna	C-cyklonalna
CP	cyklonalna przejściowa – ustępujący niż	
PP	pośrednia przejściowa pomiędzy antycyklonalną i cyklonalną	T-przejściowa
PC	przejściowa cyklonalna – wkraczający niż	
PA	przejściowa antycyklonalna – wkraczający wyż	

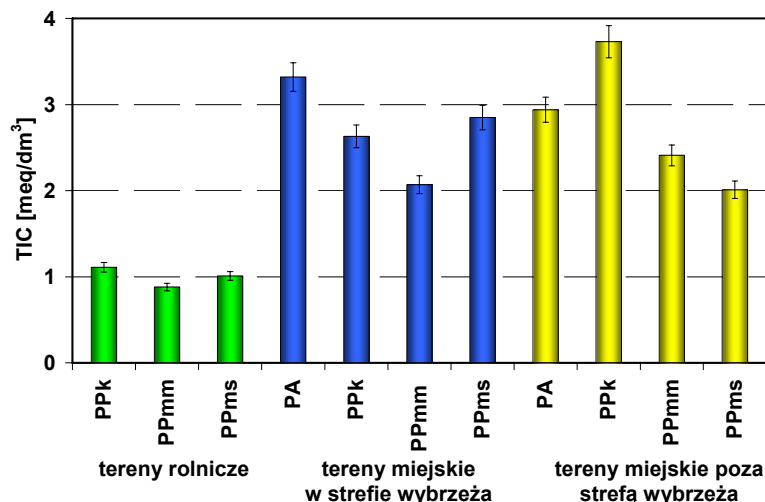
3.2.1. Wpływ warunków meteorologicznych na chemizm próbek rosy

Wpływ rodzaju mas powietrza na chemizm próbek rosy

Zróznicowanie składu chemicznego zebranych próbek rosy w zależności od rodzaju masy powietrza zaprezentowano w tabeli 30, natomiast na rysunku 41 przedstawiono średnie wartości liczbowe parametru TIC wyznaczone dla próbek rosy w zależności od rodzaju masy powietrza. Bez względu na rodzaj odnotowanej masy powietrza na stanowiskach zbierania próbek charakterystycznych dla terenów rolniczych wartości średnie parametru TIC w próbkach rosy były najniższe i charakteryzowały się niewielkim zróżnicowaniem (PPk = 1,11; PPmm = 0,88; PPms = 1,01 meq/dm³). Stacje zlokalizowane na terenach rolniczych można potraktować wobec tego jako stanowiska reprezentujące tło (*brak w bliskim sąsiedztwie źródła*

Tabela 30. Zróżnicowanie składu chemicznego próbek rosy w zależności od rodzaju mas powietrza

Tereny	Rodzaj masy powietrza		pH	Przewodnictwo [μS/cm]	Stężenie [meq/dm ³]									Liczba próbek	
					H ⁺	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻		TIC
Miejskie w strefie wybrzeża	PA	max	7,20	222	1,15*10 ⁻³	0,92	0,37	0,27	0,45	1,40	1,08	0,28	1,40	5,16	6
		średnia	6,57	171	4,10*10 ⁻⁴	0,52	0,23	0,16	0,23	0,84	0,62	0,14	0,65	3,32	
		min	5,94	117	6,31*10 ⁻⁵	0,26	0,085	0,075	0,064	0,36	0,26	0,076	0,32	2,17	
	PPk	max	6,98	747	6,03*10 ⁻³	0,63	0,42	0,37	0,39	1,81	1,00	0,48	1,39	4,95	20
		średnia	6,46	195	6,68*10 ⁻⁴	0,19	0,27	0,12	0,13	0,81	0,51	0,12	0,48	2,63	
		min	5,22	62,6	1,05*10 ⁻⁴	0,024	0,063	0,024	0,022	0,24	0,14	0,032	0,14	0,83	
	PPmm	max	6,75	236	1,62*10 ⁻³	0,65	1,18	0,25	0,29	0,72	1,13	0,096	0,60	4,81	8
		średnia	6,31	114	6,04*10 ⁻⁴	0,24	0,37	0,14	0,14	0,46	0,49	0,053	0,31	2,07	
		min	5,79	31,4	1,78*10 ⁻⁴	0,047	0,029	0,016	0,040	0,18	0,10	0,0066	0,030	0,62	
	PPms	max	7,35	482	1,58*10 ⁻³	1,08	0,45	0,43	0,77	2,49	1,71	0,72	1,94	8,24	30
		średnia	6,53	149	4,63*10 ⁻⁴	0,30	0,21	0,12	0,20	0,82	0,54	0,15	0,54	2,85	
		min	5,80	28,8	4,47*10 ⁻⁵	0,013	0,081	0,0095	0,012	0,086	0,062	0,026	0,067	0,39	
Miejskie poza strefą wybrzeża	PA	max	7,99	287	3,55*10 ⁻⁴	0,28	0,70	0,22	0,29	1,42	0,48	0,49	1,50	3,98	6
		średnia	7,05	199	1,55*10 ⁻⁴	0,19	0,38	0,12	0,14	0,76	0,33	0,23	0,70	2,94	
		min	6,45	31,1	1,02*10 ⁻⁵	0,092	0,21	0,056	0,066	0,24	0,13	0,042	0,25	1,46	
	PPk	max	8,02	532	7,08*10 ⁻⁴	0,68	0,67	0,26	0,62	2,80	0,97	0,81	4,46	10,1	41
		średnia	6,99	257	1,68*10 ⁻⁴	0,19	0,35	0,10	0,17	1,16	0,26	0,19	1,25	3,73	
		min	6,15	68,2	9,55*10 ⁻⁶	0,0030	0,067	0,019	0,013	0,21	0,075	0,0042	0,32	1,20	
	PPmm	max	6,85	177	8,51*10 ⁻⁴	0,18	0,42	0,090	0,13	0,89	0,39	0,13	1,49	3,25	3
		średnia	6,39	134	5,18*10 ⁻⁴	0,15	0,36	0,069	0,071	0,54	0,24	0,096	0,88	2,41	
		min	6,07	106	1,41*10 ⁻⁴	0,12	0,31	0,049	0,012	0,26	0,13	0,049	0,53	1,64	
	PPms	max	7,85	881	2,14*10 ⁻³	0,44	0,59	0,36	1,14	4,43	0,84	0,51	3,77	10,9	35
		średnia	6,49	144	4,82*10 ⁻⁴	0,10	0,30	0,072	0,079	0,52	0,16	0,097	0,65	2,01	
		min	5,67	29,2	1,41*10 ⁻⁵	0,020	0,11	0,025	0,0025	0,036	0,027	0,0010	0,11	0,52	
Rolnicze	PPk	max	8,76	396	6,92*10 ⁻²	0,39	0,84	0,17	0,18	1,78	0,34	1,74	1,07	6,20	46
		średnia	7,00	71,8	1,81*10 ⁻³	0,060	0,20	0,046	0,032	0,24	0,092	0,10	0,30	1,11	
		min	4,16	20,2	1,74*10 ⁻⁶	0,0087	0,043	0,010	0,00083	0,048	0,0085	0,013	0,065	0,27	
	PPmm		5,62	43,2	2,40*10 ⁻³	0,050	0,22	0,018	0,0083	0,16	0,20	0,053	0,15	0,88	1
	PPms	max	7,73	276	5,01*10 ⁻²	0,96	0,46	0,11	0,11	0,45	0,20	0,33	1,22	2,73	39
		średnia	6,66	69,1	2,04*10 ⁻³	0,081	0,19	0,051	0,028	0,17	0,087	0,066	0,31	1,01	
		min	4,30	19,2	1,86*10 ⁻⁵	0,0052	0,039	0,0067	0,00083	0,027	0,0037	0,016	0,030	0,28	



Rysunek 41. Wyznaczone wartości średnie parametru TIC dla badanych próbek rosy w zależności od rodzaju mas powietrza

zanieczyszczeń) i punkt odniesienia do oceny wpływu mas powietrza na stopień oraz strukturę zanieczyszczenia zebranych próbek rosy. Wyższe poziomy stężenie zanieczyszczeń w próbkach rosy są charakterystyczne dla napływu mas typu PPK, a mniejsze dla dni z masą powietrza typu PPmm i PPms. W przypadku występowania mas typu PPK napływające powietrze jest suche, a z powodu braku opadów nie dochodzi do przemywania atmosfery i usuwania z niej zanieczyszczeń. Dlatego też w przypadku występowania masy typu PPK większą rolę odgrywa transport zanieczyszczeń dalekiego zasięgu. Okresy czasu (*dni*), w których występują masy powietrza typu PPmm i PPms, związane są z napływem wilgotnego powietrza z Atlantyku a tym samym z częstszymi opadami. Podczas okresu badawczego w próbkach rosy zebranych na stacjach rolniczych odnotowano jedynie jeden przypadek napływu świeżej masy powietrza polarno-morskiego, ale w porównaniu ze składem chemicznym próbek rosy w dniach z masą powietrza polarno-kontynentalnego stężenia większości jonów w dniu z wystąpieniem masy powietrza typu PPmm były znacznie niższe, za wyjątkiem jonów Cl^- oraz NH_4^+ . Podobne zależności zaobserwowano także dla próbek rosy zebranych na stacjach miejskich zarówno tych położonych w strefie wybrzeża jak i tych usytuowanych w głębi lądu (*wysokie poziomy stężenie jonów pochodzenia antropogenicznego: NO_3^- oraz Ca^{2+} w dniach z odnotowanym występowaniem mas powietrza typu PPK i PPms*).

Zaobserwowano także większe zanieczyszczenie próbek rosy w dniach z odnotowanym występowaniem mas powietrza typu PPms niż PPmm dla stanowisk reprezentujących miasta nadbrzeżne oraz tereny rolnicze. Może to wynikać z faktu odnotowania zaledwie ośmiu dni, w których odnotowano występowanie mas powietrza

typu PPmm w przypadku próbek zebranych na terenach zlokalizowanych wzdłuż strefy wybrzeża i jednego dnia w przypadku próbek zebranych na terenach rolniczych. Ponadto obie masy są pochodzenia morskiego. Masa powietrza typu PPms podczas wędrówki przez kontynent, zanim dotarła do Polski, utraciła swoje pierwotne właściwości termiczno-wilgotnościowe, a przemieszczając się pochłaniała zanieczyszczenia pochodzenia antropogenicznego (*np. transport samochodowy, przemysł*). Natomiast napływające powietrze polarno-morskie świeże pod wpływem spadku poziomego gradientu ciśnienia lub rozbudowy układu wyżowego (*gdy występuje dynamiczna cyrkulacja znad Atlantyku oraz oceaniczne powietrze napływa znad Morza Północnego nad terytorium Polski z kierunku NW-N*) w ciągu jednego, dwóch dni ulega transformacji. Dodatkowo stagnacja powietrza, przy braku opadów atmosferycznych także skutkuje wzrostem stężenia aerozoli. Wobec tego w obu sytuacjach, w których dokonuje się transformacja powietrza polarno-morskiego, dochodzi do wzrostu stężenia zanieczyszczeń w powietrzu atmosferycznym. Przy dokonującej się transformacji powietrza polarno-morskiego najszybciej zauważa się wzrost stężenia jonów pochodzenia antropogenicznego tj. NO_3^- , Ca^{2+} oraz SO_4^{2-} .

Trudniejszy do wyjaśnienia jest natomiast fakt większego zanieczyszczenia próbek rosy zebranych podczas dni, w których odnotowano występowanie mas powietrza typu PA w porównaniu z próbkami rosy zebranymi podczas dni z odnotowanymi masami typu PPmm i PPms. Wydaje się to dość zaskakujące z tego powodu, że masa arktyczna napływa nad terytorium Polski z kierunku N, czyli z tego fragmentu Europy, w którym brak jest istotnych źródeł zanieczyszczeń. W próbkach rosy zebranych na stacjach miejskich położonych w sąsiedztwie Morza Bałtyckiego średnia wartość liczbowa parametru TIC podczas dni w których występują masy powietrza typu PA była najwyższa ($3,32 \text{ meq/dm}^3$) w porównaniu z pozostałymi rodzajami mas powietrza. W próbkach rosy zebranych na stacjach miejskich usytuowanych w głębi lądu wartości liczbowe parametru TIC wynosiły:

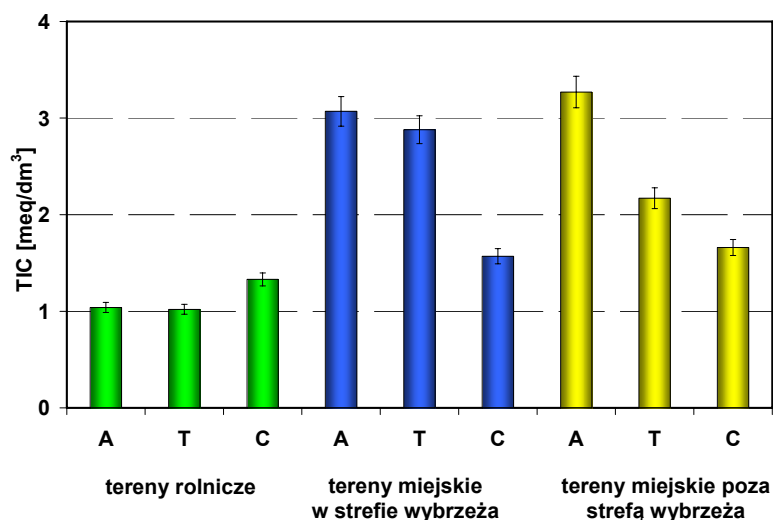
- $2,94 \text{ meq/dm}^3$ dla dni w których odnotowano masy powietrza typu PA;
- $2,41 \text{ meq/dm}^3$ dla dni w których odnotowano masy powietrza typu PPmm;
- $2,01 \text{ meq/dm}^3$ dla dni w których odnotowano masy powietrza typu PPms.

Można to wytłumaczyć większymi poziomami stężeń jonów pochodzenia morskiego (Cl^- oraz Na^+) w próbkach rosy zebranych na terenach miejskich w głębi lądu podczas napływu mas powietrza typu PA. Podczas napływu masy powietrza typu PA mniejszą rolę, niż w przypadku występowania mas powietrza typu PPmm i PPms, odgrywa przemywanie atmosfery przez opad (*który występuje zwykle w dosyć wąskiej strefie frontalnej lub w formie mezoskalowych stref opadu*). Ponadto w napływającej masie arktycznej występuje

równowaga stała z nisko zawieszoną inwersją termiczną, która utrudnia pionowe mieszanie powietrza a tym samym transport zanieczyszczeń na większe wysokości.

Wpływ typu pola barycznego na chemizm próbek rosy

Na rysunku 42 przedstawiono zależność pomiędzy wartościami średnimi parametru TIC wyznaczonego dla próbek rosy a charakterem cyrkulacji mas powietrza, natomiast w tabeli 31 zaprezentowano zróżnicowanie składu chemicznego próbek rosy w zależności od typu pola barycznego.



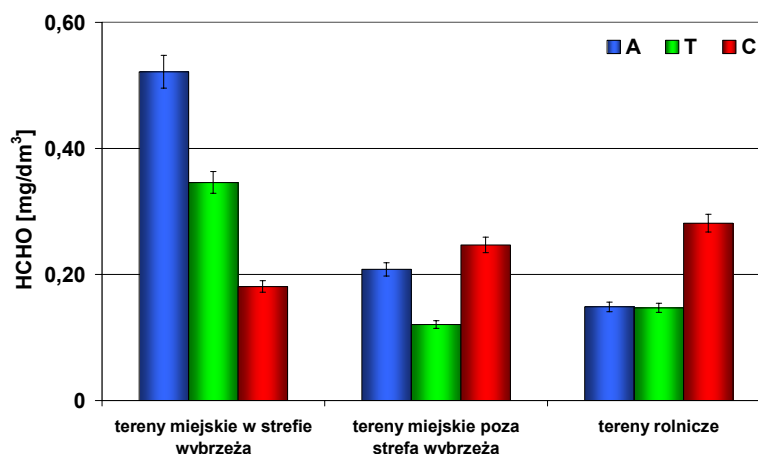
Rysunek 42. Wyznaczone wartości średnie parametru TIC dla badanych próbek rosy w zależności od typu cyrkulacji mas powietrza

Bez względu na charakter cyrkulacji mas powietrza na stanowiskach reprezentujących tereny rolnicze wartości liczbowe parametru TIC wyznaczone dla próbek rosy były zawsze najniższe i charakteryzowały się niewielkim zróżnicowaniem. Wartości liczbowe tego parametru były dwukrotnie niższe w porównaniu z wartościami wyznaczonymi dla próbek zebranych na stanowiskach charakterystycznych dla obszarów zurbanizowanych. W próbkach zebranych na stacjach reprezentujących tereny rolnicze w dniach z odnotowanym wysokim ciśnieniem stężenia zanieczyszczeń były około 30 % mniejsze niż w przypadku, gdy występowała pogoda cyklonalna. Oznacza to, że większą rolę odgrywa w tym wypadku adwekcja charakterystyczna dla dni cyklonalnych niż sprzyjające wzrostowi stężeń zanieczyszczeń (w przypadku stacji miejskich) warunki pogody wyżowej. W dniach z pogodą antycyklonalną, ze względu na stagnację mas powietrza (*brak adwekcji*) większą rolę odgrywają zanieczyszczenia pochodzące ze źródeł lokalnych, które w tych warunkach atmosferycznych są kumulowane (*charakterystyczne dla stacji miejskich*). Ze względu na brak istotnych źródeł zanieczyszczeń dopiero sytuacja

z pogodą cyklonalną i występowanie adwekcji powietrza polarno-morskiego prowadzi do podniesienia wartości liczbowej parametru TIC w próbkach rosy zebranej na stacjach rolniczych. Na ten wzrost wpływa przede wszystkim stężenie jonów Cl^- oraz NH_4^+ .

Dla próbek rosy zebranych na stacjach miejskich położonych wzdłuż linii brzegowej jak i tych zlokalizowanych w głębi lądu, najwyższe wartości parametru TIC stwierdzono w dniach z pogodą antycyklonalną. W przypadku dni z pogodą wyżową (*brak jest opadów*) występuje stagnacja mas powietrza i w nocnej części doby (*kiedy tworzy się rosa*) pojawia się często inwersja termiczna a warstwa mieszania w atmosferze charakteryzuje się bardzo ograniczoną miąższością. Zanieczyszczenia są więc kumulowane w warstwie powietrza o niewielkiej miąższości i poprzez obecność lokalnych źródeł emisji panują sprzyjające warunki do kumulowania się zanieczyszczeń. W dniach z pogodą cyklonalną najczęściej występuje adwekcja świeżej masy powietrza typu PPmm/PPms, przejście frontów atmosferycznych oraz opady, które skutecznie usuwają zanieczyszczenia atmosferyczne. W efekcie obserwuje się spadek wartości parametru TIC a dodatkowo dzięki adwekcji powietrza, mniejszą rolę w strukturze jonowej rosy odgrywają zanieczyszczenia typowo „miejskie” jak np. Ca^{2+} a względnie wzrasta rola Cl^- , Na^+ , NH_4^+ . Zmiany te są istotniejsze dla powietrza atmosferycznego nad terenami miejskimi usytuowanymi na wybrzeżu niż w położonymi w głębi lądu.

Na rysunku 43 zaprezentowano zależność pomiędzy średnimi stężeniami formaldehydu w zebranych próbkach rosy a typem cyrkulacji mas powietrza. Brak jest istotnego związku pomiędzy stężeniem HCHO a typem cyrkulacji mas powietrza i charakterem otoczenia stanowisk pomiarowych. Najwyższe jego stężenie zaobserwowano dla próbek rosy zebranych na terenie Trójmiasta ze wskazaniem na dni, w których stwierdzono występowanie cyrkulacji antycyklonalnej.

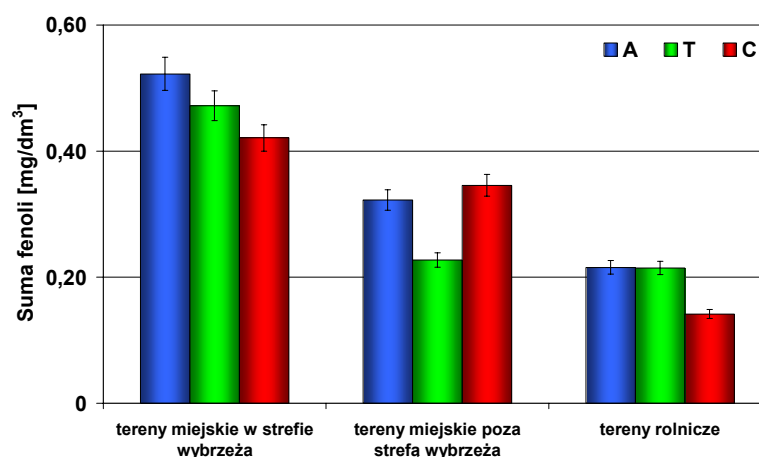


Rysunek 43. Zależność pomiędzy średnim stężeniem formaldehydu w badanych próbkach rosy zebranej na terenie Polski a typem cyrkulacji mas powietrza

Tabela 31. Zróżnicowanie składu chemicznego próbek rosy w zależności od typu cyrkulacji mas powietrza

Tereny	Rodzaj cyrkulacji mas powietrza	pH	Przewodnictwo [μS/cm]	Stężenie [meq/dm ³]										Liczba próbek		
				H ⁺	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	TIC			
Miejskie w strefie wybrzeża	A	max	7,35	747	6,03*10 ⁻³	1,07	0,42	0,37	0,77	2,49	1,71	0,54	1,94	8,24	38	
		średnia	6,57	190	4,98*10 ⁻⁴	0,30	0,28	0,13	0,19	0,91	0,58	0,15	0,58	3,07		
		min	5,22	54,6	4,47*10 ⁻⁵	0,024	0,063	0,020	0,016	0,24	0,14	0,032	0,13	0,83		
	C	max	6,75	236	1,62*10 ⁻³	0,65	1,18	0,25	0,29	0,72	1,13	0,096	0,60	4,81		13
		średnia	6,17	85,0	8,21*10 ⁻⁴	0,18	0,26	0,089	0,10	0,34	0,35	0,051	0,26	1,57		
		min	5,79	28,8	1,78*10 ⁻⁴	0,013	0,029	0,016	0,026	0,086	0,062	0,0066	0,030	0,39		
	T	max	6,96	334	1,26*10 ⁻³	0,97	0,45	0,43	0,43	1,71	1,65	0,72	1,19	6,41		13
		średnia	6,56	152	3,81*10 ⁻⁴	0,30	0,19	0,14	0,18	0,81	0,57	0,15	0,53	2,88		
		min	5,90	31,6	1,10*10 ⁻⁴	0,024	0,087	0,0095	0,013	0,11	0,080	0,042	0,15	0,70		
Miejskie poza strefą wybrzeża	A	max	8,02	881	9,77*10 ⁻⁴	0,68	0,70	0,36	1,14	4,43	0,97	0,81	4,46	10,9	63	
		średnia	6,88	224	2,24*10 ⁻⁴	0,15	0,35	0,10	0,14	0,97	0,25	0,16	1,08	3,27		
		min	6,01	29,2	9,55*10 ⁻⁶	0,0030	0,067	0,019	0,0075	0,066	0,027	0,0042	0,19	0,78		
	C	max	7,23	184	2,14*10 ⁻³	0,17	0,54	0,092	0,14	1,11	0,39	0,35	1,49	3,39		10
		średnia	6,45	112	5,90*10 ⁻⁴	0,083	0,29	0,055	0,045	0,38	0,15	0,10	0,53	1,66		
		min	5,67	42,5	5,89*10 ⁻⁵	0,032	0,15	0,026	0,0050	0,046	0,034	0,0021	0,13	0,62		
	T	max	7,67	530	9,55*10 ⁻⁴	0,25	0,48	0,16	0,49	1,90	0,40	0,36	1,66	5,10		12
		średnia	6,45	158	5,20*10 ⁻⁴	0,10	0,26	0,072	0,12	0,63	0,18	0,14	0,64	2,17		
		min	6,02	32,1	2,14*10 ⁻⁵	0,020	0,10	0,025	0,0025	0,037	0,047	0,0010	0,11	0,52		
Rolnicze	A	max	8,76	396	6,92*10 ⁻²	0,39	0,84	0,17	0,18	1,78	0,34	1,74	1,07	6,20	67	
		średnia	6,93	66,7	1,46*10 ⁻³	0,061	0,18	0,047	0,030	0,21	0,090	0,087	0,29	1,04		
		min	4,16	19,3	1,74*10 ⁻⁶	0,0078	0,039	0,010	0,00083	0,028	0,0085	0,013	0,030	0,27		
	C	max	7,39	276	2,40*10 ⁻³	0,12	0,46	0,093	0,043	0,37	0,20	0,33	0,61	1,92		7
		średnia	6,55	117	6,37*10 ⁻⁴	0,057	0,30	0,057	0,023	0,23	0,14	0,11	0,37	1,33		
		min	5,62	39,2	4,07*10 ⁻⁵	0,033	0,22	0,018	0,0083	0,081	0,065	0,030	0,15	0,88		
	T	max	7,47	182	5,01*10 ⁻²	0,96	0,33	0,11	0,11	0,37	0,20	0,22	1,22	2,73		12
		średnia	6,48	62,7	5,21*10 ⁻³	0,12	0,17	0,052	0,034	0,14	0,067	0,050	0,35	1,02		
		min	4,30	22,1	3,39*10 ⁻⁵	0,0052	0,086	0,0067	0,0083	0,031	0,0037	0,016	0,084	0,37		

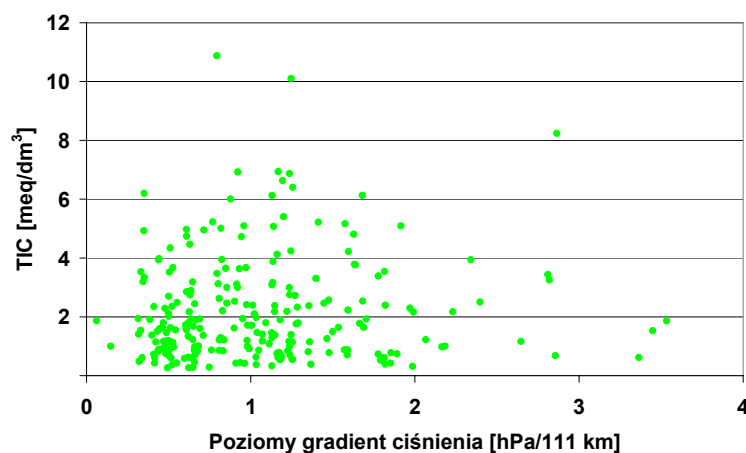
Na rysunku 44 przedstawiono graficzny obraz zależności pomiędzy średnim stężeniem sumy fenoli w próbkach rosy a charakterem cyrkulacji mas powietrza. Próbki zebrane na terenach rolniczych charakteryzowało najmniejsze stężenie sumy fenoli bez względu na typ cyrkulacji. O ile w przypadku występowania pogody cyklonalnej wartość liczbową parametru TIC wyznaczona dla poszczególnych stacji była na mniej więcej wyrównanym poziomie, o tyle w przypadku sumy fenoli to zróżnicowanie było widoczne.



Rysunek 44. Zależność pomiędzy średnim stężeniem sumy fenoli w próbkach rosy zebranej na terenie Polski a typem cyrkulacji mas powietrza

Wpływ poziomego gradientu ciśnienia na chemizm próbek rosy

Na rysunku 45 przedstawiono zależność pomiędzy wartościami liczbowymi parametru TIC wyznaczonymi dla próbek rosy a wielkością poziomego gradientu ciśnienia. Całkowita zawartość jonów wykazuje słaby związek z intensywnością cyrkulacji atmosferycznej wyrażoną przez poziomy gradient ciśnienia atmosferycznego.

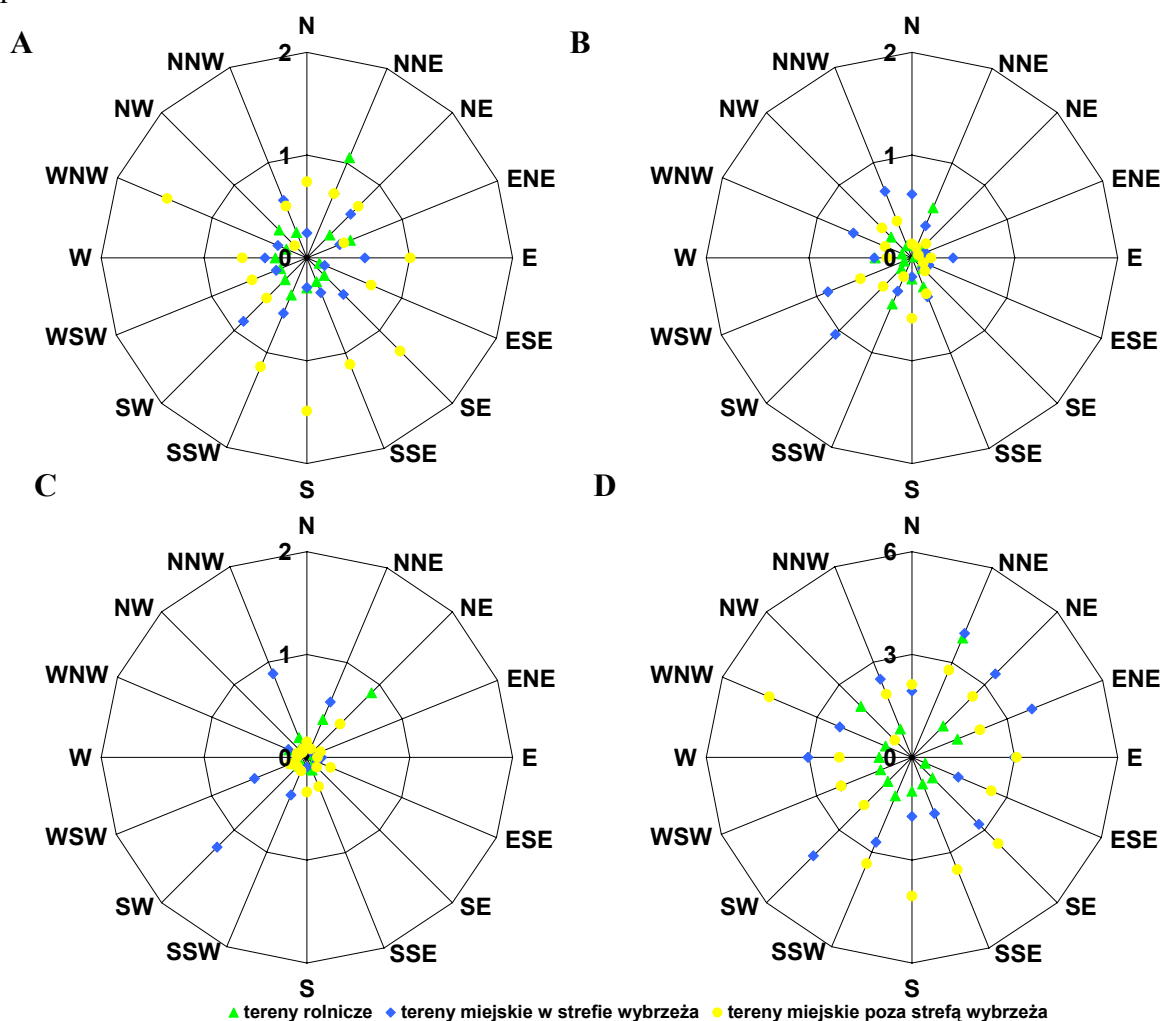


Rysunek 45. Zależność pomiędzy wartościami liczbowymi parametru TIC wyznaczonymi dla próbek rosy a wielkością poziomego gradientu ciśnienia

Najwyższe wartości liczbowe parametru TIC przypadają na umiarkowaną wielkość gradientu ciśnienia (w granicach 0,7-1,7 hPa/111 km), przy czym zarówno przy mniejszym jak i większym gradiencie parametr TIC przybiera nieco niższe wartości liczbowe. Może to oznaczać, że przy bardzo małym gradiencie i związanej z tym ciszy atmosferycznej, kondensacja rosy prowadzi do usuwania z powietrza dostępnych zanieczyszczeń, które w warunkach bezruchu powietrza nie są wystarczająco szybko „uzupełniane”, co skutkuje malejącym stężeniem zanieczyszczeń w tworzącej się ciągłej rosie.

Wpływ kierunku cyrkulacji mas powietrza na chemizm próbek rosy

Na rysunku 46 przedstawiono zależność pomiędzy stężeniem siarczanów (których źródłem nie są aerozole morskie; nss SO_4^{2-}), wartością liczbową parametru TIC, stężeniem sumy fenoli, stężeniem formaldehydu w próbkach rosy a kierunkiem cyrkulacji mas powietrza.



Rysunek 46. Zależność pomiędzy:

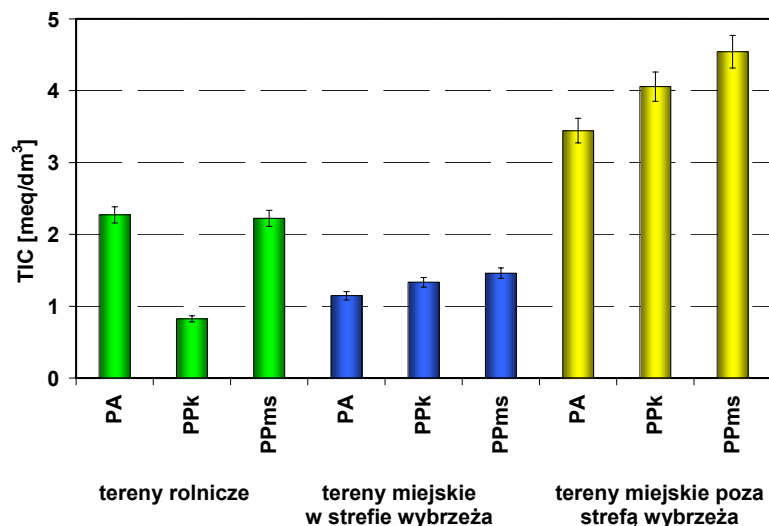
A - stężeniem nss SO_4^{2-} [meq/dm^3], B - stężeniem sumy fenoli [mg/dm^3], C - stężeniem formaldehydu [mg/dm^3], D - wartością liczbową parametru TIC [meq/dm^3] w próbkach rosy a kierunkiem cyrkulacji mas powietrza

Maksymalną wartość stężenia sumy fenoli zaobserwowano dla próbek zebranych na terenach miejskich nadbrzeżnych i dla cyrkulacji atmosferycznej powietrza z kierunków południowo-zachodnich. Jednakże brak jest wyraźnych zależności od kierunku cyrkulacji mas powietrza, co ma swoje uzasadnienie. Rosa powstaje w warunkach bliskich ciszy atmosferycznej, przez co ruch powietrza w dużym stopniu uwarunkowany jest topografią terenu (*sptyw chłodnego powietrza z form wypukłych do form wklęsłych*). Ponadto rosa powstaje w nocy, a wtedy obserwuje się mniejszą intensywność emisji zanieczyszczeń do powietrza, niż w trakcie dnia.

3.2.2. Wpływ warunków meteorologicznych na chemizm próbek szronu

Wpływ rodzaju mas powietrza na chemizm próbek szronu

Zróznicowanie składu chemicznego próbek szronu w zależności od rodzaju masy powietrza zaprezentowano w tabeli 32, natomiast na rysunku 47 przedstawiono zależność średniej wartości parametru TIC wyznaczonej dla próbek szronu od rodzaju mas powietrza. Rodzaj masy powietrza nie wywiera decydującego wpływu na poziom stężeń zanieczyszczeń w próbkach szronu. Najwyższe wartości liczbowe parametru TIC zanotowano dla próbek pobranych podczas dni z odnotowanym występowaniem mas powietrza typu PPms.



Rysunek 47. Wyznaczone wartości średnie parametru TIC dla badanych próbek szronu w zależności od rodzaju mas powietrza

Niższe wartości stężeń zanieczyszczeń w próbkach szronu pobranych podczas dni w których odnotowano występowanie mas powietrza typu PPK niż w próbkach pobranych

Tabela 32. Zróżnicowanie składu chemicznego próbek szronu w zależności od rodzaju mas powietrza

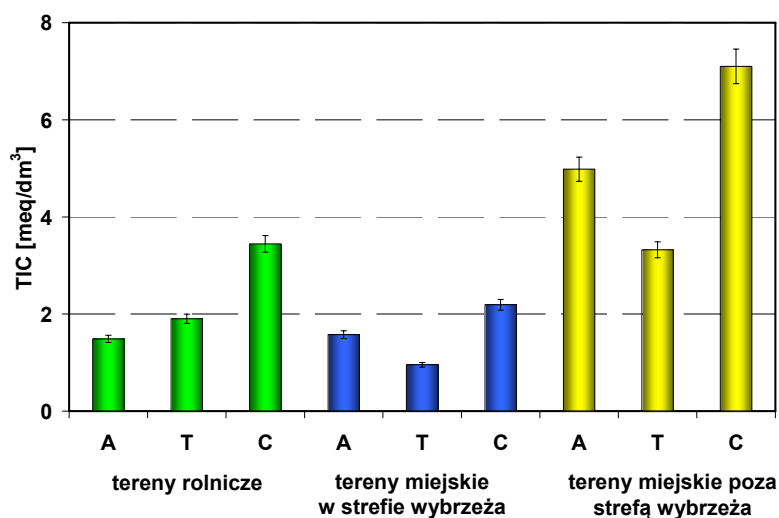
Tereny	Rodzaj masy powietrza	pH	Przewodnictwo [μS/cm]	Stężenie [meq/dm ³]										Liczba próbek	
				H ⁺	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	TIC		
Miejskie w strefie wybrzeża	PA	max	6,94	94,5	6,03•10 ⁻³	0,51	0,45	0,20	0,082	0,16	0,53	0,042	0,60	2,67	9
		średnia	6,14	46,7	2,10•10 ⁻³	0,19	0,23	0,093	0,082	0,11	0,28	0,026	0,17	1,15	
		min	5,22	21,5	1,15•10 ⁻⁴	0,039	0,0039	0,036	0,082	0,049	0,050	0,015	0,0098	0,17	
	PPk	max	7,02	134	2,95•10 ⁻³	0,55	0,40	0,24	0,059	0,51	0,44	0,051	0,34	2,41	13
		średnia	6,38	45,3	8,89•10 ⁻⁴	0,23	0,18	0,086	0,051	0,22	0,29	0,026	0,15	1,33	
		min	5,53	7,26	9,55•10 ⁻⁵	0,053	0,021	0,011	0,037	0,075	0,060	0,011	0,016	0,26	
	PPms	max	7,29	1280	4,17•10 ⁻³	2,63	0,51	0,23	0,093	2,37	2,24	0,10	3,06	11,7	21
		średnia	6,25	166	1,00•10 ⁻³	0,26	0,17	0,083	0,058	0,30	0,37	0,028	0,25	1,46	
		min	5,38	6,10	5,13•10 ⁻⁵	0,042	0,0022	0,0059	0,028	0,041	0,031	0,0094	0,015	0,11	
Miejskie poza strefą wybrzeża	PA	max	7,40	326	2,19•10 ⁻⁴	0,90	1,12	0,35	1,20	1,01	1,35	0,19	0,93	6,15	9
		średnia	7,15	210	8,51•10 ⁻⁵	0,43	0,50	0,20	0,40	0,44	0,64	0,053	0,49	3,44	
		min	6,66	157	3,98•10 ⁻⁵	0,047	0,29	0,081	0,083	0,11	0,35	0,012	0,29	1,50	
	PPk	max	7,03	245	2,75•10 ⁻²	2,37	0,72	0,48	0,65	0,62	2,19	0,42	1,59	7,31	9
		średnia	5,61	119	1,14•10 ⁻²	0,86	0,49	0,25	0,22	0,36	0,71	0,21	0,57	4,06	
		min	4,56	75,5	9,33•10 ⁻⁵	0,29	0,26	0,14	0,018	0,042	0,22	0,016	0,27	1,97	
	PPms	max	6,78	245	2,63•10 ⁻³	2,27	1,02	0,74	0,53	2,47	2,94	0,22	3,69	11,9	22
		średnia	6,43	142	6,62•10 ⁻⁴	0,77	0,56	0,18	0,21	0,69	1,02	0,084	1,12	4,54	
		min	5,58	34,0	1,66•10 ⁻⁴	0,14	0,28	0,053	0,062	0,078	0,22	0,017	0,28	1,19	
Rolnicze	PA	max	6,53	171	5,62•10 ⁻⁴	0,30	0,26	0,18	0,073	0,54	0,45	0,090	0,61	2,73	2
		średnia	6,39	106	4,29•10 ⁻⁴	0,29	0,20	0,14	0,065	0,35	0,34	0,058	0,46	2,27	
		min	6,25	41,1	2,95•10 ⁻⁴	0,27	0,13	0,10	0,058	0,17	0,24	0,027	0,30	1,82	
	PPk	max	7,15	275	1,02•10 ⁻²	0,18	0,68	0,15	0,091	0,15	0,16	0,047	0,66	2,01	9
		średnia	6,24	98,6	1,58•10 ⁻³	0,11	0,14	0,053	0,043	0,099	0,10	0,018	0,19	0,83	
		min	4,99	28,7	7,08•10 ⁻⁵	0,024	0,036	0,0015	0,018	0,028	0,053	0,0013	0,058	0,43	
	PPms	max	7,51	500	1,66•10 ⁻¹	4,91	1,43	0,66	0,36	1,39	3,77	0,35	2,96	16,9	30
		średnia	5,84	86,6	1,49•10 ⁻²	0,41	0,31	0,077	0,053	0,32	0,42	0,066	0,38	2,22	
		min	3,78	9,70	3,09•10 ⁻⁵	0,016	0,016	0,0018	0,00083	0,051	0,014	0,0060	0,075	0,22	

podczas dni z odnotowanym występowaniem mas powietrza typu PPms mogą wynikać z faktu większej intensywności tworzenia szronu podczas dni z napływem mas powietrza typu PPK z uwagi na stosunkowo małą zawartość pary wodnej w troposferze powodującą zmniejszenie natężenia promieniowania zwrotnego atmosfery.

Wpływ typu pola barycznego na chemizm próbek szronu

W tabeli 33 zaprezentowano zróżnicowanie składu chemicznego próbek szronu w zależności od typu pola barycznego. Na rysunku 48 przedstawiono średnie wartości liczbowe parametru TIC wyznaczone dla próbek szronu w zależności od rodzaju cyrkulacji atmosferycznej. Wartości liczbowe parametru TIC w badanych próbkach szronu wynosiły odpowiednio:

- 3,35 meq/dm³ w cyklonalnych sytuacjach pogodowych;
- 2,83 meq/dm³ w antycyklonalnych sytuacjach pogodowych;
- 2,04 meq/dm³ w przejściowych sytuacjach pogodowych.



Rysunek 48. Wyznaczone średnie wartości liczbowe parametru TIC dla badanych próbek szronu w zależności od typu cyrkulacji mas powietrza

Prawdopodobną przyczyną otrzymanych zależności jest:

- stosunkowo mała wydajność osadzania się szronu przy charakterystycznym dla pogody niżowej dość wyraźnym ruchu powietrza (*wywołany poziomym gradientem ciśnienia*) i zwiększonym zachmurzeniu, w tej sytuacji zanieczyszczenia dostające się na powierzchnię próbnika w wyniku depozycji suchej ulegają pochłonięciu przez zmniejszoną ilość wody, co w efekcie powoduje wzrost wartości liczbowej parametru TIC w próbkach szronu zebranych podczas pogody niżowej;

Tabela 33. Zróżnicowanie składu chemicznego próbek szronu od typu cyrkulacji mas powietrza

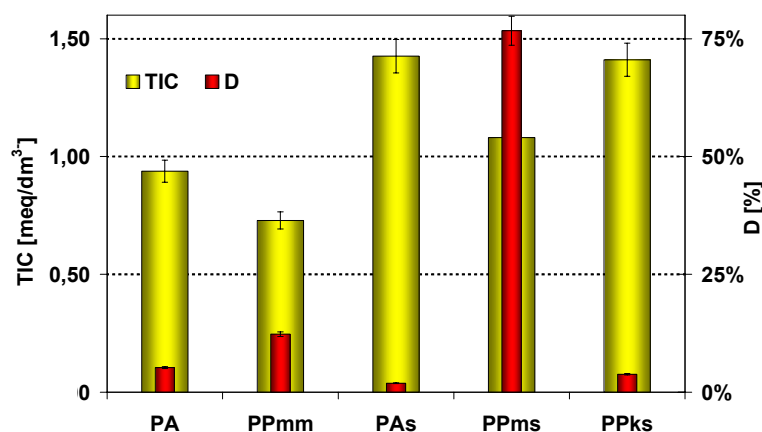
Tereny	Rodzaj cyrkulacji mas powietrza		pH	Przewodnictwo [μS/cm]	Stężenie [meq/dm ³]									Liczba próbek		
					H ⁺	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻		TIC	
Miejskie w strefie wybrzeża	A	max	7,02	134	5,01•10 ⁻⁴	0,55	0,40	0,23	0,083	0,51	0,66	0,051	0,34	2,41	10	
		średnia	6,68	70,9	2,53•10 ⁻⁴	0,25	0,21	0,085	0,054	0,25	0,37	0,031	0,20	1,58		
		min	6,30	30,0	9,55•10 ⁻⁵	0,10	0,065	0,011	0,028	0,077	0,18	0,015	0,11	0,68		
	T	max	7,29	192,5	4,17•10 ⁻³	0,36	0,45	0,24	0,092	0,37	0,66	0,055	0,27	1,99		24
		średnia	6,21	52,6	1,13•10 ⁻³	0,15	0,17	0,090	0,051	0,14	0,26	0,024	0,10	0,95		
		min	5,38	6,10	5,13•10 ⁻⁵	0,042	0,0022	0,0059	0,029	0,041	0,031	0,0094	0,015	0,11		
	C	max	6,94	1280	6,03•10 ⁻³	2,63	0,51	0,20	0,093	2,37	2,24	0,10	3,06	11,7		9
		średnia	6,01	239	2,07•10 ⁻³	0,45	0,22	0,076	0,069	0,47	0,46	0,031	0,49	2,19		
		min	5,22	21,5	1,15•10 ⁻⁴	0,039	0,0039	0,026	0,030	0,049	0,050	0,014	0,010	0,17		
Miejskie poza strefą wybrzeża	A	max	7,03	245	2,75•10 ⁻²	2,37	1,02	0,74	0,65	0,96	2,20	0,42	3,69	10,9	14	
		średnia	5,61	119	1,14•10 ⁻²	0,98	0,58	0,27	0,25	0,48	1,00	0,19	0,98	4,98		
		min	4,56	75,5	9,33•10 ⁻⁵	0,29	0,26	0,053	0,018	0,042	0,22	0,016	0,27	1,97		
	T	max	7,40	326	2,63•10 ⁻³	1,06	1,12	0,35	1,20	1,50	1,47	0,20	2,15	7,18		23
		średnia	6,79	174	3,92•10 ⁻⁴	0,45	0,48	0,17	0,24	0,50	0,64	0,055	0,70	3,32		
		min	5,58	34,0	3,98•10 ⁻⁵	0,047	0,28	0,080	0,062	0,078	0,22	0,012	0,28	1,19		
	C	max	-	-	-	2,27	0,76	0,24	0,44	2,47	2,94	0,21	2,69	11,9		3
		średnia	-	-	-	1,59	0,72	0,15	0,33	1,41	1,99	0,11	1,39	7,10		
		min	-	-	-	0,92	0,64	0,074	0,22	0,76	1,17	0,061	0,56	3,42		
Rolnicze	A	max	7,15	275	5,13•10 ⁻²	0,30	0,94	0,18	0,073	0,54	0,68	0,35	0,66	3,01	13	
		średnia	5,82	102	8,40•10 ⁻³	0,16	0,31	0,051	0,044	0,17	0,23	0,091	0,31	1,49		
		min	4,29	28,7	7,08•10 ⁻⁵	0,016	0,032	0,0046	0,00083	0,063	0,047	0,0071	0,080	0,32		
	T	max	7,36	260	1,66•10 ⁻¹	4,91	1,43	0,66	0,36	1,39	3,77	0,25	2,96	16,9		24
		średnia	5,86	52,0	1,46•10 ⁻²	0,36	0,23	0,078	0,051	0,29	0,33	0,039	0,32	1,90		
		min	3,78	9,70	4,37•10 ⁻⁵	0,017	0,016	0,0015	0,00083	0,028	0,014	0,0013	0,058	0,22		
	C	max	7,51	500	5,13•10 ⁻⁴	2,68	0,78	0,28	0,16	1,28	2,69	0,086	1,59	9,91		4
		średnia	6,99	278	1,88•10 ⁻⁴	0,79	0,42	0,13	0,078	0,45	0,82	0,041	0,56	3,44		
		min	6,29	55,0	3,09•10 ⁻⁵	0,031	0,13	0,0077	0,041	0,14	0,063	0,018	0,078	0,44		

- występowanie stagnacji powietrza przy silnej radiacyjnej inwersji temperatury podczas pogody wyżowej (*często prawie bezgradientowe pole ciśnienia*), w takim przypadku zasoby wilgoci w przygruntowej warstwie powietrza nie są efektywnie uzupełniane przez ruchy turbulencyjne przyczyniając się do zmniejszenia intensywności tworzenia szronu.

3.2.3. Wpływ warunków meteorologicznych na chemizm próbek osadu ciekłego

Wpływ rodzaju mas powietrza na chemizm próbek osadu ciekłego

Na rysunku 49 przedstawiono zależność średniej wartości liczbowej parametru TIC i całkowitej zawartości zanieczyszczeń w próbkach osadu ciekłego zebranego na stacji Szrenica od typu mas powietrza.



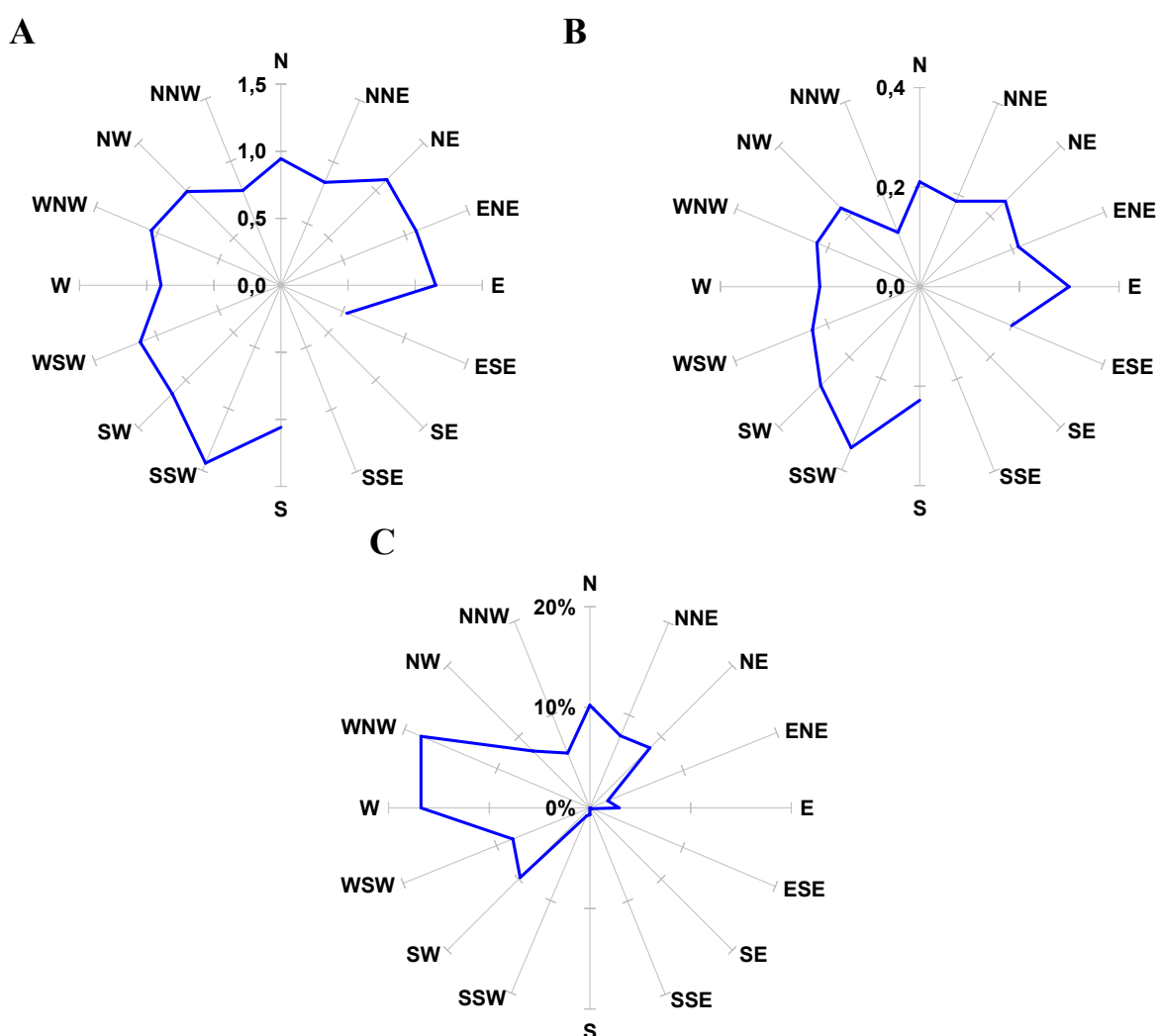
Rysunek 49. Zależność średniej wartości liczbowej parametru TIC oraz całkowitej zawartości zanieczyszczeń (D) osadu ciekłego zebranego na Szrenicy od rodzaju mas powietrza

Próbki osadu ciekłego, który powstał podczas dni z zalegającymi przez długi czas (*starymi*) masami powietrza (*typu* PAs, PPms, PPks), charakteryzują się dużymi wartościami parametru TIC (*odpowiednio*: 1,4; 1,4; 1,1 meq/dm³), natomiast próbki osadu ciekłego powstałego zarówno w świeżej arktycznej jak i w świeżej polarnomorskiej masie powietrza charakteryzują się niższymi wartościami TIC (*odpowiednio*: 0,94 oraz 0,73 meq/dm³). W próbkach osadu ciekłego powstałego podczas świeżej arktycznej oraz w starej arktycznej masie powietrza oznaczono najwyższe stężenia jonów SO₄²⁻. Charakterystyczną cechą świeżej morskiej masy powietrza jest stosunkowo wysoka zawartość jonów sodu i chloru. Tak więc pochodzenie mas

powietrza wydaje się być czynnikiem mniej wpływającym na chemizm osadu ciekłego w porównaniu z wiekiem tych mas.

Wpływ kierunku cyrkulacji mas powietrza na chemizm próbek osadu ciekłego

Na rysunku 50 A przedstawiono zależność między średnimi wartościami liczbowymi parametru TIC wyznaczonymi w próbkach osadu ciekłego zebranych na Szrenicy i kierunkami cyrkulacji mas powietrza. Indywidualne składniki obecne w próbkach osadu ciekłego mogą wykazywać większe zróżnicowanie, jeśli chodzi o poziom zawartości stężeń związanych z kierunkiem cyrkulacji mas powietrza.



Rysunek 50. Zależność pomiędzy:

A - wartością liczbową parametru TIC, B - stężeniem NH_4^+ , C - całkowitą zawartością zanieczyszczeń w próbkach osadu ciekłego pobranych na Szrenicy od kierunku cyrkulacji mas powietrza

Przykładem jest malejące stężenie jonów NH_4^+ podczas kierunku cyrkulacji mas powietrza NNW ($0,12 \text{ meq/dm}^3$) w porównaniu z kierunkiem SW ($0,30 \text{ meq/dm}^3$), co można wyjaśnić występowaniem dużego obszaru leśnego w sektorze NNW, gdzie działalność rolnicza jest mniejsza oraz intensywnym rolnictwem w dorzeczu Kotliny Czeskiej położonej w sektorze SW (*rysunek 50 B*). Na rysunku 50 C przedstawiono względny udział kierunków cyrkulacji mas powietrza w całkowitej depozycji zanieczyszczeń. Na stan lasów w Sudetach wpływa więc fakt, że aż za 95 % zanieczyszczeń depozycji mgielnej na tym terenie odpowiada następująca cyrkulacja atmosferyczna: SW-W-NW-N-NE.

3.2.4. Porównanie składu chemicznego różnych form osadów atmosferycznych w zależności od panujących warunków meteorologicznych

Porównanie składu chemicznego zebranych próbek rosy i szronu

Wartości parametru TIC obliczonego dla próbek rosy pobranych na terenach stacji miejskich leżących w strefie wybrzeża były dwukrotnie większe niż w próbkach szronu, co może być efektem występowania lokalnej cyrkulacji atmosferycznej przy wyraźnym kontraście termicznym pomiędzy morzem i lądem. Morze jest w chłodnej części roku cieplejsze niż ląd, co szczególnie łatwo zauważyć w okresie nocy. Dochodzi wówczas do wytworzenia lokalnej cyrkulacji o genezie termicznej, w której w dolnej części warstwy granicznej atmosfery powietrze płynie od strony lądu ku morzu. Zasięg horyzontalny takiej cyrkulacji może wynosić kilkadziesiąt kilometrów powodując systematyczny napływ na teren miasta powietrza z głębi lądu, co w przypadku Trójmiasta oznacza obszary leśne i rolnicze ze stosunkowo czystym powietrzem. W warunkach topograficznych Trójmiasta intensywność takiej cyrkulacji może być zwiększona ze względu na grawitacyjne przyspieszenie ruchu chłodnego powietrza zgodnie ze spadkiem terenu tzn. od strony krawędzi Wysoczyzny Kaszubskiej na wschód w stronę Zatoki Gdańskiej. W ciepłej części roku kontrast termiczny nocą jest słabszy i cyrkulacja tego typu nie występuje lub nie jest tak wyraźna, lepiej zaznaczona jest natomiast przeciwnie skierowana bryza dzienna.

Zawartości różnego typu zanieczyszczeń w zebranych próbkach szronu w zależności od sytuacji synoptycznej nie były zbyt zróżnicowane. Prawdopodobną przyczyną takich relacji jest stosunkowo mała wydajność osadzania szronu przy charakterystycznym dla sytuacji cyklonalnych dość wyraźnym ruchu powietrza

i zwiększonym zachmurzeniu. Brak takiej prawidłowości w przypadku rosy może łączyć się z faktem, że niżej w cieplej części roku są płytsze i nie wytwarzają tak intensywnej cyrkulacji atmosferycznej jak w przypadku chłodnej części roku, ponadto związane są z nimi większe opady atmosferyczne ułatwiające proces usuwania zanieczyszczeń w wyniku depozycji mokrej.

Porównanie składu chemicznego próbek osadu ciekłego i sadzi

Różnice między wartościami liczbowymi parametrów pH i pAi dla próbek zebranych na Szrenicy były wyraźnie większe dla próbek osadu ciekłego w porównaniu z próbkami sadzi, co można wytłumaczyć znacznie większym udziałem NH_4^+ i Ca^{2+} w strukturze jonowej osadu ciekłego w cieplej części roku (*patrz rozdział 3.1.5.*). Przeważająca latem chwiejna równowaga termiczna, która sprzyja pionowej wymianie powietrza, przyczynia się do wzrostu miąższości warstwy mieszania i wynoszeniu zanieczyszczeń na wyższe wysokości (*w tym na poziom odpowiadający grzbietowym partiom Karkonoszy*). Zimą przeważa natomiast równowaga stała, która ogranicza pionowe mieszanie powietrza i miąższość warstwy granicznej jest wyraźnie mniejsza. Dodatkowo w obszarach górskich (*bez względu na porę roku*) istnieje tendencja do wydajniejszego, pionowego wynoszenia zanieczyszczeń za sprawą kanalizowania się przepływu powietrza poprzez cyrkulację dolinną.

3.3. Wykorzystanie chemometrii na etapie opracowania wieloparametrowych zbiorów danych pomiarowych uzyskanych w trakcie badań analitycznych próbek osadów atmosferycznych

Aby wydobyć użyteczną informację z wielowymiarowych układów danych pomiarowych dotyczących oznaczania związków organicznych i nieorganicznych w próbkach osadów atmosferycznych i ułatwić wizualizację otrzymanych wyników, zastosowano znane techniki chemometryczne.

W przypadku badań analitycznych zastosowanie nowoczesnych technik pomiarowych połączone ze skróceniem czasu analiz prowadzi do uzyskiwania obszernych zbiorów danych w stosunkowo krótkim czasie. Zastosowanie technik chemometrycznych do obróbki zbiorów wyników pomiarowych sprawia, że możliwe jest „wydobycie” dodatkowych informacji z posiadanych danych.

Interpretacja zbiorów danych pomiarowych związanych z analizą środowiskową wymaga przekształcenia skorelowanych zmiennych pierwotnych w nowe, wzajemnie ortogonalne zmienne zwane czynnikami. Na etapie obróbki wieloparametrowych zbiorów danych pomiarowych uzyskanych w wyniku analizy odpowiednich próbek środowiskowych zalicza się:

- analizę głównych składowych (*ang.* PCA);
- analizę czynnikową (*ang.* FA);
- analizę funkcji dyskryminacyjnej (*ang.* DA);
- analizę skupień (*ang.* CA).

Analiza funkcji dyskryminacyjnej jest wykorzystywana do rozstrzygnięcia, które zmienne ze względu na średnią pewnej zmiennej pozwalają najlepiej podzielić (*dyskryminować*) zbiór danych pomiarowych na występujące w naturalny sposób grupy oraz do klasyfikacji przypadków do różnych grup z większą niż przypadkowa trafnością. Określa więc zróżnicowanie pomiędzy grupami „elementów” nominalnych, które są opisywane zmiennymi numerycznymi. Wartości numeryczne funkcji dyskryminacyjnych są współrzędnymi położenia na płaszczyźnie opisanej przez dwie takie funkcje [169, 204].

Głównym celem podejścia chemometrycznego opartego na zastosowaniu techniki PCA jest wykrycie wewnętrznej struktury danych pomiarowych i opisanie jej za pomocą parametrów: czynników lub głównych składowych, które z tej struktury wynikają [205]. Nowe zmienne konstruuje się jako kombinację liniową danych wyjściowych w taki sposób, aby każdy kolejny czynnik opisywał maksymalną wariancję danych i był ortogonalny do poprzedniego [206]. Graficzne przedstawienie ładunków czynnikowych i wartości własnych służy do badania zależności między zmiennymi czy między przypadkami (*próbkami*), wyszukiwania tendencji oraz grupowania punktów odbiegających [207]. Cechą charakterystyczną analizy chemometrycznej zbiorów danych z wykorzystaniem techniki PCA jest możliwość:

- wyznaczania w kolejności malejącego zasobu zmienności (*którego miarą są tzw. wartości własne*);
- przypisania głównym składowym i grupom obiektów określonej interpretacji naukowej;
- dokonania oceny (*na podstawie odpowiednich kryteriów*) jaka część zmienności występujących w danych ma charakter przypadkowy, związany z popełnianymi błędami pomiarowymi.

Stopień przynależności punktów, dla którego pierwsza składowa główna jest najlepiej dopasowana do zawartości macierzy określa algorytm analizy głównych składowych z rozmytą pierwszą składową (*ang.* FPCA-1) [208]. W algorytmie tym wektory własne powstają w wyniku rozmywania pierwszej składowej głównej, podczas gdy pozostałe składowe nie są rozmywane. W celu przewycięzenia tej niedogodności opracowano ortogonalną rozmytą analizę głównych składowych (*ang.* FPCA-o) [209].

3.3.1. Zastosowanie analizy dyskryminacyjnej do klasyfikacji zebranych próbek rosy

Technikę analizy dyskryminacyjnej wykorzystano do klasyfikacji próbek rosy (zebranych w okresie sierpień 2004 - październik 2005 na terenie Gdyni, Gdańska, Mławy, Sopotu, Krakowa, w których oznaczono stężenia wybranych związków nieorganicznych i organicznych) na naturalnie wyłaniające się grupy oraz by zidentyfikować parametry fizykochemiczne odpowiedzialne za podobieństwa i różnice pomiędzy poszczególnymi miejscami pobierania próbek. Aby ocenić jakość dyskryminacji zastosowano następujące kryteria:

- **lambdę Wilksa** (λ), którą stosuje się do wyznaczenia istotności statystycznej mocy dyskryminacyjnej aktualnego modelu, jej wartość mieści się w zakresie od 1 (*brak mocy dyskryminacyjnej*) do 0 (*maksymalna moc dyskryminacyjna*);
- **cząstkową lambdę Wilksa** (λ^*), opisującą swoisty wkład danej zmiennej do dyskryminacji grup, im ta wartość jest bliższa zeru, tym większy wkład tej zmiennej do dyskryminacji;
- **wartość tolerancji**, czyli wartość opisującą nadmiarowość danej zmiennej, jeśli tolerancja jest równa 0 lub bardzo bliska, oznacza to, że wkład danej zmiennej do dyskryminacji jest minimalny w świetle wkładu pozostałych.

Zastosowanie klasycznego wariantu techniki PCA oraz analizy wiązkowej okazało się być niewystarczające, aby określić klasyfikacje próbek ze względu na miejsce pobierania.

W tabeli 34 przedstawiono dane ilustrujące udział poszczególnych cech w dyskryminacji próbek rosy według ich miejsca pobierania (*wszystkie miejsca pobierania próbek; 1 - Sopot, 2 - Gdynia, 3 - Gdańsk, 4 - Mława, 5 - Kraków*). Największy wkład w dyskryminacji grup mają zmienne: wartość pH, stężenie jonów chlorkowych i sodowych. Można zauważyć, że udziały w dyskryminacji grup takich zmiennych jak stężenie jonów magnezowych i siarczanowych są podobne. Dwa

pierwsze czynniki F1 i F2 (wartości własne > 1,0) wyjaśniają ponad 82 % całkowitej zmienności. Najwyższe współczynniki korelacji stwierdzono dla zmiennych:

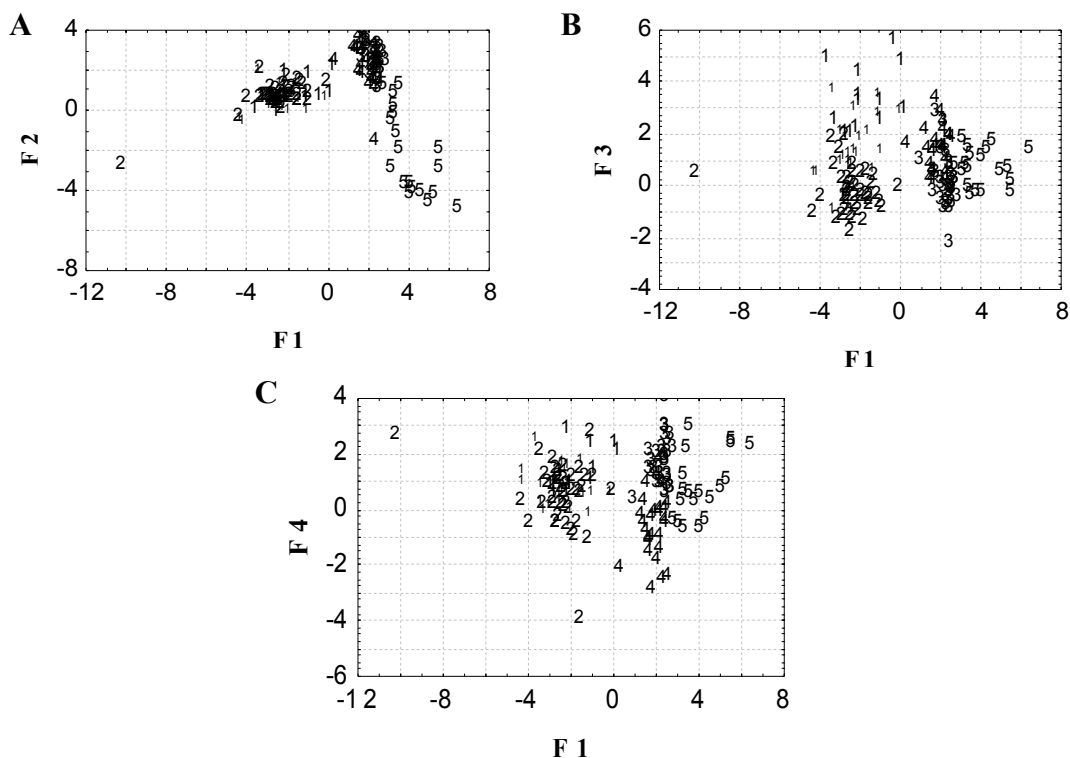
- **czynnik F1:** wartość pH, Na⁺, Cl⁻, SO₄²⁻ (*czynnik odzwierciedla wpływ aerozoli morskich*);
- **czynnik F2:** wartość pH, TC, TOC, Ca²⁺ (*czynnik odzwierciedla wpływ przemysłu rafineryjnego, transportu kołowego*);
- **czynniki F3-F5:** Na⁺, Mg²⁺ (*czynniki odzwierciedlające wpływ aerozoli morskich*).

Tabela 34. Zmienne modelu dla próbek rosy zebranych na terenie Gdyni, Gdańska, Sopotu, Mławy i Krakowa

Zmienne	λ	λ^*	Wartość tolerancji	Funkcje				
				1	2	3	4	5
Przewodnictwo	0,011	0,92	0,42	-0,015	-0,51	-0,050	-0,25	0,058
pH	0,017	0,55	0,044	-3,04	-1,47	-0,12	-0,17	1,56
F ⁻	0,010	0,96	0,37	-0,10	-0,027	-0,099	-0,022	-0,60
Cl ⁻	0,013	0,75	0,027	-2,99	-0,26	-0,60	-1,36	-1,31
SO ₄ ²⁻	0,011	0,85	0,032	2,09	-0,21	-0,19	1,34	0,82
HCOO ⁻	0,011	0,92	0,75	0,19	0,13	-0,35	-0,049	-0,14
HCO ₃ ⁻	0,010	0,93	0,28	0,21	0,52	0,0080	0,072	0,30
Ca ²⁺	0,011	0,91	0,019	-1,92	1,03	-0,045	-0,55	-1,76
Mg ²⁺	0,011	0,85	0,0049	-0,64	0,34	-4,70	-6,68	-3,38
Na ⁺	0,013	0,76	0,0033	6,40	0,74	5,26	7,04	4,39
NH ₄ ⁺	0,010	0,94	0,54	-0,18	-0,20	-0,075	-0,16	-0,43
TIC	0,010	0,96	0,15	-0,24	-0,56	0,014	-0,12	0,065
TOC	0,011	0,86	0,034	0,11	2,20	-0,021	1,27	0,81
TC	0,011	0,88	0,031	0,11	-2,24	0,31	-0,71	-0,88
H ₂ O ₂	0,011	0,90	0,57	-0,20	0,067	0,41	0,021	-0,47
			Wartość własna	6,77	2,14	0,97	0,62	0,33
			Wariancja całkowita [%]	62,5	82,2	91,2	96,9	100

Na rysunku 51 przedstawiono dwuwymiarowe wykresy obrazujące rozrzut zliczeń obiektów, które wskazują zadawalające rozróżnienie próbek według miejsca ich pobierania. Można stwierdzić, że najmniej zadawalające wyniki uzyskano dla próbek zebranych na terenie Gdyni.

W tabeli 35 przedstawiono dane ilustrujące udział poszczególnych cech w dyskryminacji próbek rosy według ich miejsca pobierania (*uwzględniono stacje pomiarowe zlokalizowane na terenie Gdańska, Krakowa i Mławy*). Największy wkład w dyskryminacji grup mają zmienne: Ag, B, Bi. Ponadto można zauważyć, że udziały w dyskryminacji grup takich zmiennych jak U, Be, Se, Sn, Ba i Al są podobne. Pierwszy czynnik F1 (*wartość własna > 1,0*) wyjaśnia ponad 57 % całkowitej zmienności.



Rysunek 51. Wykresy obrazujące rozrzut zliczeń obiektów czterech funkcji dyskryminacyjnych (wyniki oznaczeń parametrów fizykochemicznych i stężeń analitów w próbkach rosy):
A - F1:F2, B - F1:F3, C - F1:F4

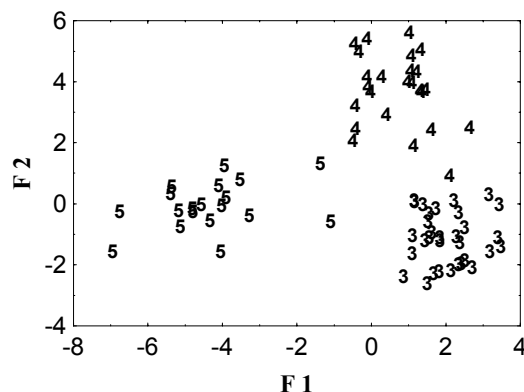
Najwyższe współczynniki korelacji stwierdzono dla zmiennych:

- **czynnik F1:** B, Ba, Ag ;
- **czynnik F2:** F⁻, NO₃⁻, Se i Br⁻ (czynnik odzwierciedla wpływ źródeł emisji związanych z produkcją mineralnych nawozów fosforowych).

Tabela 35. Zmienne modelu dla próbek rosy zebranych na terenie Gdańska, Mławy i Krakowa

Zmienne	λ	λ^*	Wartość tolerancji	Funkcje	
				1	2
pH	0,024	0,89	0,54	-0,46	0,13
F ⁻	0,023	0,90	0,61	-0,13	-0,42
Br ⁻	0,022	0,95	0,65	-0,12	-0,28
NO ₃ ⁻	0,023	0,93	0,68	0,048	-0,36
Tl	0,022	0,97	0,67	0,21	-0,041
Ag	0,025	0,84	0,73	0,50	-0,019
U	0,022	0,95	0,50	0,22	0,28
Bi	0,025	0,86	0,73	0,41	0,23
Be	0,022	0,95	0,52	0,13	0,30
Fe	0,023	0,90	0,47	-0,41	0,25
Se	0,023	0,94	0,49	0,14	0,35
Sn	0,023	0,95	0,55	-0,33	-0,13
B	0,025	0,85	0,15	-1,08	0,053
Ba	0,023	0,93	0,20	0,62	0,082
Al	0,022	0,95	0,28	0,36	-0,26
H ₂ O ₂	0,023	0,91	0,56	0,42	0,14
Wartość własna				6,81	5,00
Wariancja całkowita [%]				57,7	100

Na rysunku 52 przedstawiono dwuwymiarowe wykresy obrazujące rozrzut zliczeń obiektów, które wskazują zadawalające rozróżnienie próbek według miejsca ich pobierania (*Gdańsk, Mława, Kraków*). Można stwierdzić, że najbardziej zadawalające wyniki uzyskano dla próbek zebranych na terenie Gdańska.



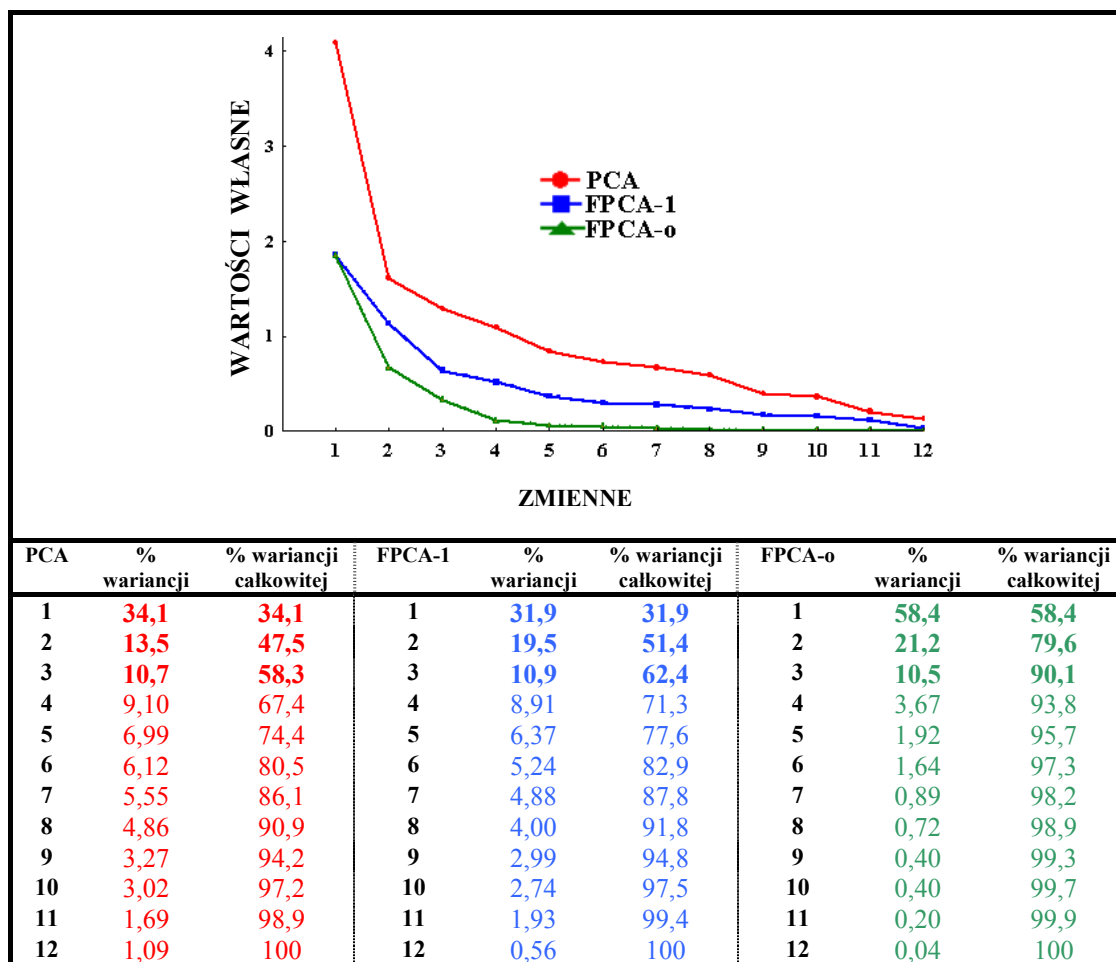
Rysunek 52. Wykres obrazujący rozrzut zliczeń obiektów dwóch funkcji dyskrimacyjnych F1: F2 (wyniki oznaczeń parametrów fizykochemicznych i stężeń analitów w próbkach rosy)

W sposób bardziej szczegółowy powyższe podejście zostało opisane w pracy wysłanej do redakcji czasopisma *Chemosphere* [210].

3.3.2. Wykorzystanie algorytmów FPCA-1 i FPCA-o i klasycznej techniki PCA na etapie oceny zbiorów danych pomiarowych uzyskanych w trakcie analizy zebranych próbek sadzi

Efektywność dwóch nowych algorytmów w stosunku do klasycznego wariantu techniki PCA porównano analizując dane dotyczące zanieczyszczeń próbek sadzi (utworzono macierz 108×12 ; 108 próbek - przypadki, obiekty; 12 oznaczonych analitów i parametrów fizykochemicznych-zmienne) zebranych na terenie trzech stacji w okresie 2004-2007 (*Szrenica - S*; *Gdańsk - G*; *Zakopane - Z*). Na rysunku 53 przedstawiono wartości własne macierzy korelacji utworzonych dla algorytmów FPCA-1 i FPCA-o i klasycznej techniki PCA. Analizując trzy pierwsze główne składowe można zauważyć, że zastosowanie techniki PCA prowadzi do wyjaśnienia 58,3 % ogólnej zmienności, natomiast zastosowanie algorytmów FPCA-1 i FPCA-o prowadzi odpowiednio do wyjaśnienia 62,3 % i 90,1 % ogólnej zmienności.

Na rysunku 54 przedstawiono trójwymiarowe wykresy wartości czynnikowych składowych PC1-PC2-PC4, które odzwierciedlają układ zmiennych i przypadków w przestrzeni danych, w oparciu o wartości czynnikowe. Zaobserwowano wyraźne oddzielenie miejsc zbierania próbek zlokalizowanych w Gdańsku i Zakopanem.



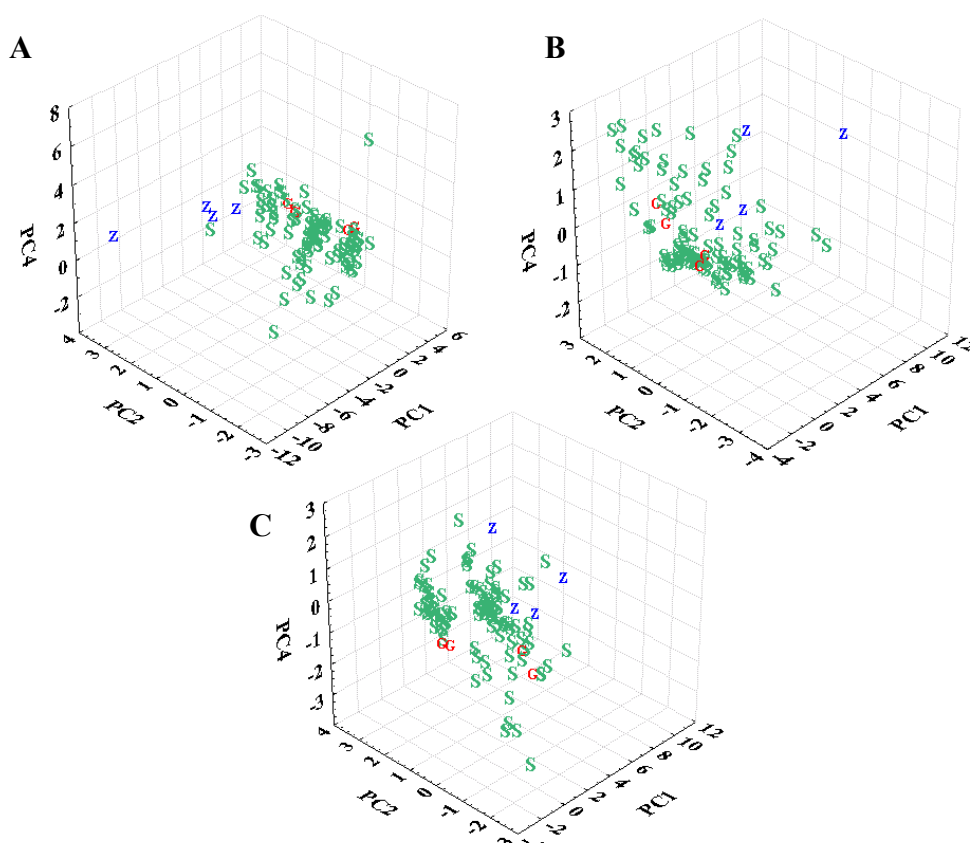
Rysunek 53. Wartości własne macierzy korelacji dla algorytmów FPCA-1 i FPCA-o i klasycznej techniki PCA

(wyniki oznaczeń parametrów fizykochemicznych i stężeń analitów w próbkach sadzi)

Na rysunku 55 przedstawiono trójwymiarowe wykresy rozrzutu ładunków, które odzwierciedlają układ zmiennych (*analitów*) i przypadków (*próbek*) w przestrzeni danych, w oparciu o matryce ładunków. Pierwsza i druga składowa główna „reprezentuje” zanieczyszczenia antropogeniczne, natomiast trzecia i czwarta główna składowa zanieczyszczenia wchodzące w skład aerozoli morskich.

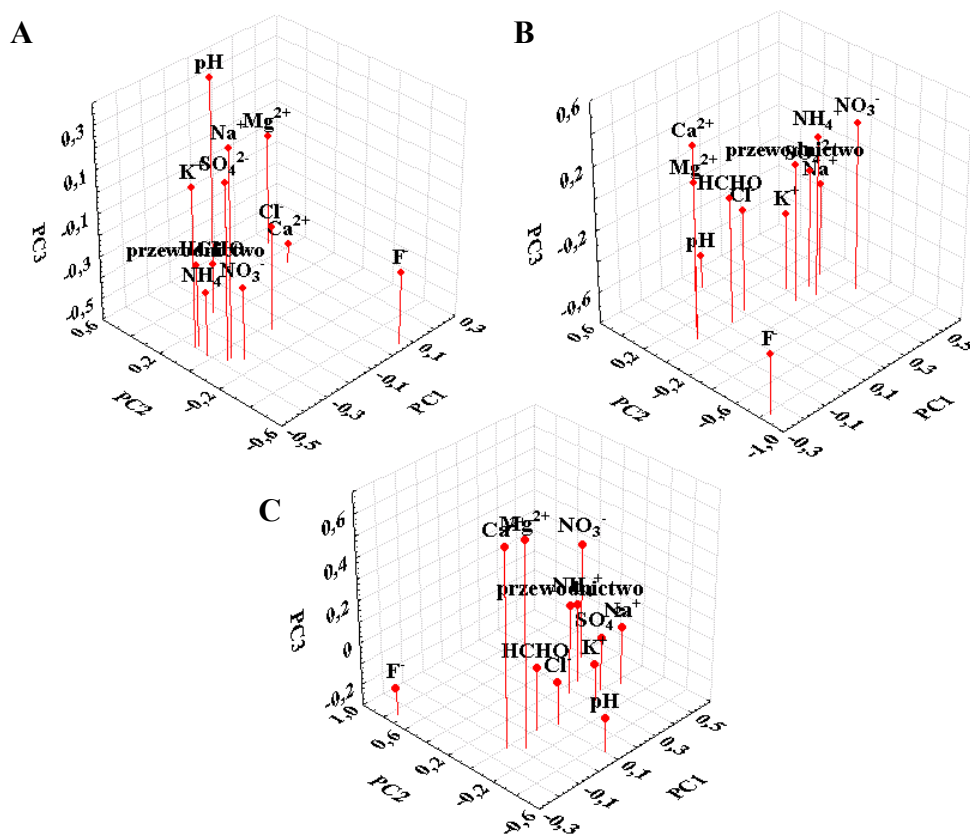
Zastosowane algorytmy FPCA-1 i FPCA-o pozwalają na wyodrębnienie większej liczby miejsc zbierania próbek i analitów w stosunku do sytuacji, kiedy stosuje się klasyczny wariant techniki PCA.

W sposób bardziej szczegółowy powyższe podejście zostało opisane w pracy wysłanej do redakcji czasopisma *Analytical and Bioanalytical Chemistry* [211].



Rysunek 54. Rozkład wartości czynnikowych w przestrzeni opisanej trzema składowymi PC1-PC2-PC4 (wyniki oznaczeń parametrów fizykochemicznych i stężeń analitów w próbkach sadzi):

A - klasyczna technika PCA, B - algorytm FPCA-1, C - algorytm FPCA-o



Rysunek 55. Rozkład ładunków czynnikowych w przestrzeni opisanej trzema składowymi PC1-PC2-PC3 (wyniki oznaczeń parametrów fizykochemicznych i stężeń analitów w próbkach sadzi):

A - klasyczna technika PCA, B - algorytm FPCA-1, C - algorytm FPCA-o

4. Wnioski i podsumowanie

Atmosfera stanowi ważne środowisko występowania i przemian wody. Zdolność łączenia się cząstek wody z higroskopijnymi cząstkami różnych substancji zawartych w atmosferze, powoduje zanieczyszczenie wody atmosferycznej, które zależy od zmiennego w czasie i przestrzeni stopnia zanieczyszczenia atmosfery.

W związku z ciągłą cyrkulacją mas powietrza, atmosfera jest istotnym czynnikiem transportu na znaczne odległości substancji w niej zawartych. Stanowią one jedno z podstawowych źródeł zanieczyszczeń obszarowych, które przyczyniają się do wprowadzania do wody i gleby ładunku zanieczyszczeń w wyniku procesów mokrej i suchej depozycji. W wyniku cyrkulacji mas powietrza zmienny jest także udział napływających mas powietrza, które charakteryzują się inną zawartością wody i substancji zanieczyszczających. Dlatego ocena zmienności stopnia zanieczyszczenia próbek osadów i opadów atmosferycznych wymaga także uwzględnienia w rozważaniach analizy warunków meteorologicznych panujących na danym terenie.

Badania próbek osadów i opadów atmosferycznych, przeprowadzone w ramach pracy doktorskiej, pozwoliły na wyciągnięcie następujących wniosków odnośnie chemizmu zebranych próbek:

1. Poziom stężenia zanieczyszczeń w próbkach osadów atmosferycznych jest średnio 2-3 krotnie wyższy niż w próbkach opadów, co czyni je bardzo dobrym materiałem do badań stopnia zanieczyszczenia atmosfery. Spowodowane może to być różnym sposobem formowania się poszczególnych typów mokrej depozycji. Ponadto:
 - osad ciekły tworzy się z mgły, która powstając m.in. w obrębie granicznej warstwy atmosfery (*większy poziom stężenia zanieczyszczeń porównaniu z warstwami znajdującymi się wyżej*) wchłania zanieczyszczenia, przez co jej kropelki mają kilka razy większy ładunek zanieczyszczeń niż opad atmosferyczny;
 - zjawisko szronu występuje również w obrębie granicznej warstwy atmosfery, przy czym ta forma depozycji mokrej tworzy się głównie w chłodnej części roku, gdy emisja zanieczyszczeń jest sezonowo zwiększona.
2. Stężenia oznaczanych składników i wartości liczbowe odpowiednich parametrów fizykochemicznych w próbkach mokrej depozycji determinowane są przez warunki meteorologiczne panujące na danym terenie, które mają wpływ na formowanie się osadów atmosferycznych:

- podczas tworzenia się szronu występuje zazwyczaj słaby ruch powietrza i przeważa stała równowaga termiczna utrudniająca dyspersję zanieczyszczeń, ponadto zwiększona częstość intensywnej cyrkulacji atmosferycznej powoduje przemieszczanie się zanieczyszczeń na większe odległości niż w ciepłej części roku;
 - osad ciekły powstający na terenie nizinnym z mgły radiacyjnej jest bardziej zanieczyszczony w porównaniu z osadem ciekłym powstającym na terenie górskim z mgły adwekcyjnej, wynika to z dużo niższej zawartości wody oraz większego wpływu antropogenicznych źródeł emisji w przypadku mgły radiacyjnej, większą rolę w kształtowaniu składu chemicznego mgły adwekcyjnej odgrywa transport zanieczyszczeń ze źródeł punktowych usytuowanych nawet setki kilometrów po stronie dowietrznej (*zgodnej z przeważającym kierunkiem cyrkulacji atmosferycznej*) jak również tendencja do wydajniejszego, pionowego wynoszenia zanieczyszczeń za sprawą kanalizowania się przepływu powietrza poprzez cyrkulację dolinną, różnice w miąższości warstwy granicznej pomiędzy warunkami odpowiadającymi mgle radiacyjnej i orograficznej, przekładają się na różny stopień rozrzedzenia zanieczyszczeń w następstwie mieszania pionowego;
 - większe stężenie zanieczyszczeń w próbkach rosy wiąże się z sytuacjami antycyklonalnymi, szczególnie na terenach miejskich, gdzie występuje całodobowa emisja zanieczyszczeń ze źródeł lokalnych, a w warunkach nocnej przygruntowej inwersji termicznej stężenie zanieczyszczeń w powietrzu może rosnąć, w cyklonalnych i przejściowych sytuacjach synoptycznych pionowe mieszanie powietrza jest silniejsze, co zwiększa dyspersję związków emitowanych z podłoża.
3. Na skład chemiczny próbek osadów atmosferycznych istotnie wpływa lokalizacja miejsc zbierania próbek i rzeźba terenu:
- rosa powstaje w warunkach bliskich ciszy atmosferycznej, przez co ruch powietrza w dużym stopniu uwarunkowany jest topografią terenu (*splyw chłodnego powietrza z form wypukłych do form wklęsłych*), dlatego też chemizm rosy nawiązuje do charakteru otoczenia stanowisk pomiarowych: na stacjach zlokalizowanych na terenach miejskich wartości liczbowe parametru TIC obliczone dla próbek rosy są ponad dwukrotnie większe niż na stacjach zlokalizowanych poza miastem;
 - w próbkach różnych form mokrej depozycji zebranych na stacjach zlokalizowanych w strefie wybrzeża stwierdzono wyższe wartości stężeń jonów

chlorkowych i sodowych, spowodowane jest to bliskością Morza Bałtyckiego (*aerozole morskie*);

- odnotowano niższe stężenia analitów w próbkach osadu ciekłego i sadzi pobranych na terenach górskich niż na terenach nizinnych czy w kotlinach górskich (*kumulacja zanieczyszczeń*).

Badania rodzaju i ilości zanieczyszczeń przenoszonych wraz z osadami atmosferycznymi pozwalają na monitorowanie procesu degradacji środowiska, a co za tym idzie, mogą być podstawą do podejmowania przedsięwzięć mających na celu przeciwdziałanie negatywnym oddziaływaniom zanieczyszczeń na środowisko.

IV. STRESZCZENIE W JĘZYKU POLSKIM

Jakość atmosfery może być oceniana na podstawie wyników badań analitycznych próbek osadów i opadów atmosferycznych, które stanowią media do transportu składników atmosfery do powierzchni ziemi przy udziale pary wodnej. Aby osiągnąć wiarygodne informacje dotyczące ilości i jakości zanieczyszczeń obecnych w tego typu próbkach, niezbędny jest dłuższy czas monitorowania a także specyficzne urządzenia służące do ich pobierania. Badania prowadzone na przestrzeni kilku lat pozwolą na określenie dróg przedostawania się zanieczyszczeń z atmosfery do środowiska.

Studia literaturowe przeprowadzone w ramach pracy doktorskiej dotyczące sposobów pobierania próbek osadów i opadów atmosferycznych a także wód spływających wykazały, że istnieje bardzo szeroka gama rozwiązań konstrukcyjnych o różnym stopniu automatyzacji oraz umożliwiły dobór odpowiednich urządzeń służących do pobierania wybranych form mokrej depozycji.

Istotnym zagadnieniem był wybór odpowiednich technik analitycznych umożliwiających oznaczenie różnego typu zanieczyszczeń w próbkach osadów atmosferycznych o małej objętości i charakteryzujących się złożonym składem matrycy. Sprawdzono przydatność i zakres stosowalności technik:

- chromatografii jonowej;
- izotachforezy;
- spektrofotometrii;
- wysokosprawnej chromatografii cieczowej (z detekcją UV)

wyznaczając odpowiednie parametry walidacyjne, koszt aparatury oraz praco- i czasochłonność toku postępowania.

Po wykonaniu badań modelowych z wykorzystaniem próbek roztworów wzorcowych (*kalibracja, walidacja*), przeprowadzono badania analityczne próbek rzeczywistych (235 próbek rosy, 124 próbek szronu, 108 próbek sadzi, 88 próbek osadu ciekłego, 290 próbek śniegu, 82 próbek deszczu), w celu oznaczenia w nich poziomu zawartości wybranych związków organicznych i nieorganicznych. Próbki zbierano na 18 stacjach pomiarowych zlokalizowanych na terenie Polski w okresie od grudnia 2003 do stycznia 2007 roku.

Określono poziomy stężenie składników śladowych obecnych w próbkach osadów atmosferycznych zebranych na terenach wyraźnie różniących się pod względem położenia geograficznego jak również poziomem antropopresji. Zbadano wpływ czynników meteorologicznych na chemizm poszczególnych form mokrej depozycji. W celu uzyskania

informacji o istniejących współzależnościach pomiędzy zawartością poszczególnych analitów a miejscem pobierania poszczególnych typów osadów atmosferycznych. zastosowano techniki chemometryczne.

Stwierdzono średnio 2-3 razy wyższe poziomy stężenie zanieczyszczeń w próbkach osadów atmosferycznych niż w próbkach innych form mokrej depozycji pobranych z tych samych terenów (*deszcz, śnieg*), co może być spowodowane np. różnym sposobem formowania się osadów i opadów atmosferycznych. Czyni to osady atmosferyczne bardzo dobrym materiałem do badań w celu uzyskania informacji o stopniu zanieczyszczenia atmosfery. Wykonane badania potwierdziły także wpływ lokalizacji miejsc zbierania próbek i warunków meteorologicznych panujących podczas pobierania próbek na zawartość oznaczanych w nich związków.

V. STRESZCZENIE W JĘZYKU ANGIELSKIM

The quality of atmosphere can be assessed based on results of analytical studies of atmospheric precipitation and deposits samples, which constitute media transporting atmospheric ingredients to the surface of the Earth. To obtain reliable information concerning quality and quantity of pollutants present in this sort of samples, longer monitoring time as well as specific devices for sampling are required. Studies conducted within the last few years enable determining pathways of pollutants migration from atmosphere to the environment.

The literature studies conducted within the framework of thesis doctoral studies concerning sampling of atmospheric precipitation and deposits as well as of runoff waters have indicated, that there is a very wide range of construction solutions at varying scale of automation and enabled choosing proper devices that are used to sample selected forms of wet deposition.

One of the essential topics was choosing proper analytical techniques that could allow determination of different types of pollutants present in small-volume samples of atmospheric deposits characterised by complex matrices. The usefulness and applicability of:

- ion chromatography;
- isotachophoresis;
- spectrophotometry;
- high performance liquid chromatography with UV detection

were determined with the use of appropriate validation parameters, cost of apparatus and time- and labour- consumption of the procedure.

After running research with the application of standard solutions and model samples (*calibration, validation*) the analysts of real samples were carried out (*235 dew samples, 124 hoarfrost samples, 108 rime samples, 88 fogwater samples, 290 snow samples, 82 rain samples*) in order to determine the concentration levels of selected organic and inorganic chemicals. Samples were collected at 18 stations localised in the area of Poland since December 2003 till January 2007.

The concentration levels of trace constituents, present in atmospheric deposit samples collected in the areas distinctly varying in geographic localisation as well as in level of anthropopression, were determined. The influence of meteorological parameters on chemistry of particular forms of wet deposition was also studied. In order to find out

correlations between content of particular analytes and the sampling point of a given type of atmospheric deposit, the chemometric techniques have been used.

It was found out that the concentration level of pollutants in samples of atmospheric deposits was 2-3 times higher than in samples of other wet precipitation collected from the same area (rain, snow). This can result from, e.g. different formation mechanism of atmospheric deposits and precipitation. It makes atmospheric deposits very suitable material for studies aiming at receiving information on the atmospheric pollution level. The studies conducted proved the influence of sampling localisation and meteorological conditions prevailing during the sample collection on the content of chemicals being determined.

VI. DOROBK NAUKOWY**Publikacje**

1. **K. Skarżyńska**, Ż. Polkowska, J. Namieśnik, Pobieranie próbek opadów i osadów atmosferycznych do analizy, *Chemia i Inżynieria Ekologiczna*, **11**, 343-397 (2004)
2. **K. Skarżyńska**, Ż. Polkowska, J. Namieśnik, Samples handling and determination of physico-chemical parameters in rime, hoarfrost, dew, fog and cloud water samples - a review, *Polish Journal of Environmental Studies*, **15**, 185-209 (2006)
3. Ż. Polkowska, **K. Skarżyńska**, T. Górecki, J. Namieśnik, Formaldehyde in various forms of atmospheric precipitation and deposition from highly urbanized regions, *Journal of Atmospheric Chemistry*, **53**, 211-236 (2006)
4. **K. Skarżyńska**, Ż. Polkowska, J. Namieśnik, Próbkki wód spływnych – sposób pobierania z różnych powierzchni i ich skład chemiczny, *Ecological Chemistry and Engineering*, **13**, 421-446 (2006)
5. **K. Skarżyńska**, Ż. Polkowska, J. Namieśnik, Sampling of atmospheric precipitation and deposits for analysis of atmospheric pollution, *Journal of Automated Methods and Management in Chemistry*, **1**, 1-19 (2006)
6. **K. Skarżyńska**, Ż. Polkowska, A. Przyjazny, J. Namieśnik, Application of different sampling procedures in studies of composition of various types of runoff waters, *Critical Review in Analytical Chemistry*, **37**, 91-105 (2007)
7. Ż. Polkowska, **K. Skarżyńska**, A. Dubiella-Jackowska, W. Staszek, J. Namieśnik, Evaluation of pollutant loading in the runoff waters from a major urban highway (Gdańsk beltway, Poland), *Global Nest International Journal*, **9**, 269-275 (2007)
8. **K. Klimaszewska**, Ż. Polkowska, J. Namieśnik, Major ions and their relationship in rime and hoarfrost samples from highly urbanized regions, *Polish Journal of Environmental Studies*, **16**, 943-948 (2007)
9. **K. Klimaszewska**, Ż. Polkowska, J. Namieśnik, Influence of mobile sources on pollution of runoff waters from roads with high traffic intensity, *Polish Journal of Environmental Studies*, **16**, 889-897 (2007)

Opracowania książkowe

1. Ż. Polkowska, K. Skarżyńska, J. Namieśnik, Stężenie formaldehydu w wodach spływających z arterii komunikacyjnych, powierzchni dachów budynków i koron drzew, wodach gruntowych i rzecznych oraz w opadach i osadach atmosferycznych na terenie aglomeracji miejskich, *Stan i antropogeniczne zmiany jakości wód w Polsce*, t. V, 67-76 (2007)

Artykuły opublikowane w całości w materiałach konferencyjnych

1. **K. Skarżyńska**, Ż. Polkowska, J. Namieśnik, Relationship in major ions in rime and hoarfrost samples from highly urbanized regions, W: International Conference Protection and Restoration of the Environment VIII: proceedings, Chania, Crete, Greece, July 3-7, 2006 (CD-ROM) 1-8
2. Ż. Polkowska, **K. Skarżyńska**, A. Dubielła-Jackowska, W. Staszek, J. Namieśnik, Evaluation of pollutant loading in the runoff waters from a major urban highway (Gdańsk beltway, Poland), W: International Conference Protection and Restoration of the Environment VIII: proceedings, Chania, Crete, Greece, July 3-7, 2006 (CD-ROM) 1-8
3. J. Namieśnik, Ż. Polkowska, **K. Skarżyńska**, Analytics of dew and fog samples - problems and challenges, Materiały: 4th International Conference on Fog, Fog Collection and Dew, 22.07-27.07.2007, La Serena, Chile, s.323-326
4. Ż. Polkowska, M. Błaś, **K. Skarżyńska**, M. Sobik, K. Nowiński, J. Namieśnik, Fog water chemical composition in different geographic regions of Poland, Materiały: 4th International Conference on Fog, Fog Collection and Dew, 22.07-27.07.2007, La Serena, Chile, s.121-124
5. M. Sobik, Ż. Polkowska, **K. Skarżyńska**, M. Błaś, B. Walna, J. Namieśnik, Rime and hoarfrost chemistry in Poland – an introductory analysis from meteorological perspective, Materiały: 4th International Conference on Fog, Fog Collection and Dew, 22.07-27.07.2007, La Serena, Chile, s.125-128

Prace objęte procesem redakcyjnym

1. **K. Skarżyńska**, Ż. Polkowska, P. Konieczka, T. Górecki, J. Namieśnik, Comparison of ion chromatography and isotachopheresis for determination of anions in atmospheric wet deposition samples, *Analytical letters* (wysłano do redakcji)
2. **K. Skarżyńska**, Ż. Polkowska, C. Sârbu, D. Lech, P. Paślawski, S. Małek, J. Namieśnik, Applying linear discriminant function analysis to the characterization and discrimination of dew samples collected in Poland (2004-2005), *Chemosphere* (wysłano do redakcji)
3. **K. Skarżyńska**, C. Sârbu, Ż. Polkowska, M. Błaś, M. Sobik, J. Namieśnik, Characterization and comparing of rime samples by Applying Classical and Fuzzy Principal Components Analysis, *Analytical and Bioanalytical Chemistry* (wysłano do redakcji)
4. Ż. Polkowska, M. Sobik, M. Błaś, **K. Klimaszewska**, B. Walna, J. Namieśnik, Rime and hoarfrost chemistry in Poland – an introductory analysis from meteorological perspective, *Environment Science and Technology* (wysłano do redakcji)
5. Ż. Polkowska, M. Błaś, **K. Klimaszewska**, M. Sobik, S. Małek, J. Namieśnik, Chemical characterization of dew water collected in different geographic regions of Poland, *Sensors for Urban Environmental Monitoring* (wysłano do redakcji)
6. M. Błaś, Ż. Polkowska, **K. Klimaszewska**, M. Sobik, K. Nowiński, J. Namieśnik, Fog water chemical composition in different geographic regions of Poland, *Atmospheric Environment* (wysłano do redakcji)

Doniesienia konferencyjne**a) plakaty**

1. Ż. Polkowska, **K. Skarżyńska**, B. Zabiegała, J. Namieśnik, Contamination of runoff waters from roads with high traffic intensity in the urban region of Gdańsk, Poland, Materiały: 12th International Symposium Advances and Applications of Chromatography in Industry, 29.06-01.07.2004, Bratysława, Słowacja, J06
2. **K. Skarżyńska**, Ż. Polkowska, J. Namieśnik, The influence of mobile sources on acidity of runoff waters from roads with high traffic intensity of Gdańsk, *Acid Rain*

- 2005, Materiały: 7th International Conference on Acid Deposition, 12.06-17.06.2005, Praga, Czechy, s.125
3. **K. Skarżyńska**, Ż. Polkowska, J. Namieśnik, Wpływ źródeł mobilnych na poziom zanieczyszczeń obecnych w wodach spływających z arterii komunikacyjnych, Materiały: VII Polska Konferencja Chemii Analitycznej, Analityka w rozwoju cywilizacji, 03.07-07.07.2005, Toruń, s.207
 4. **K. Skarżyńska**, Ż. Polkowska, J. Namieśnik, Samples handling and determination of physico-chemical parameters in rime, hoarfrost and dew samples, Materiały: 6th Balaton Symposium on High-Performance Separation Methods, 07.09-09.09.2005, Siófok, Węgry, P-57
 5. **K. Skarżyńska**, Ż. Polkowska, J. Namieśnik, Samples handling and determination of physico-chemical parameters in runoff water samples, Materiały: 11th International Symposium on Separation Sciences, 12.09-14.09.2005, Pardubice, Czechy, s.169
 6. Ż. Polkowska, **K. Skarżyńska**, J. Namieśnik, HCHO in various forms of atmospheric precipitation, Materiały: 11th International Symposium on Separation Sciences, 12.09-14.09.2005, Pardubice, Czechy, s.188
 7. **K. Skarżyńska**, Problemy analityki osadów atmosferycznych - porównanie techniki chromatografii jonowej i izotachoforezy, Materiały: Sesja Sprawozdawcza Studium Doktoranckiego przy Wydziale Chemicznym Politechniki Gdańskiej, 25.09-26.09.2006, Gdańsk, s.26
 8. Ż. Polkowska, **K. Skarżyńska**, I. Demkowska, J. Namieśnik, Zanieczyszczenia obecne w próbkach śniegu jako źródło informacji o stanie środowiska w dużej aglomeracji miejskiej, Materiały: XLIX Zjazd Polskiego Towarzystwa Chemicznego i Stowarzyszenia Inżynierów i Techników Przemysłu Chemicznego, 18.09-22.09.2006, Gdańsk, s.221
 9. Ż. Polkowska, **K. Skarżyńska**, J. Namieśnik, Wybrane formy osadów atmosferycznych jako źródło informacji o stanie środowiska, Materiały: XLIX Zjazd Polskiego Towarzystwa Chemicznego i Stowarzyszenia Inżynierów i Techników Przemysłu Chemicznego, 18.09-22.09.2006, Gdańsk, s.221
 10. **K. Skarżyńska**, Ż. Polkowska, J. Namieśnik, P. Konieczka, T. Górecki, Comparison of ion chromatography and isotachopheresis for the determination of anions in atmospheric wet deposition samples, Materiały: 58th Pittsburgh

- Conference on Analytical Chemistry and Applied Spectroscopy, 25.02-2.03.2007, Chicago, USA, 780-15 P
11. **K. Skarżyńska**, Ż. Polkowska, J. Namieśnik, T. Górecki, Major ions in rime and hoarfrost samples from different towns in Poland, Materiały: 58th Pittsburgh Conference on Analytical Chemistry and Applied Spectroscopy, 25.02-2.03.2007, Chicago, USA, 2320-18P
 12. **K. Skarżyńska**, Ż. Polkowska, C. Sarbu, J. Namieśnik, D. Lech, P. Paślawski, S. Małek, Application of chemometric approach in studies of dew chemistry (on the basis of samples collected in Poland), Materiały: 4th International Conference on Fog, Fog Collection and Dew, 22.07-27.07.2007, La Serena, Chile, s.261-264
 13. Ż. Polkowska, **K. Skarżyńska**, M. Sobik, M. Błaś, S. Małek, J. Namieśnik, Chemical characterization of dew water collected in different geographic regions of Poland, Materiały: 4th International Conference on Fog, Fog Collection and Dew, 22.07-27.07.2007, La Serena, Chile, s.257-260

b) wystąpienia ustne

1. **K. Skarżyńska**, Opady i osady atmosferyczne jako wskaźnik oceny stopnia zanieczyszczenia powietrza atmosferycznego, Materiały Sesji Sprawozdawczej Studium Doktoranckiego przy Wydziale Chemicznym Politechniki Gdańskiej, 23.09-24.09.2004, Gdańsk, s.20
2. **K. Skarżyńska**, Opady i osady atmosferyczne jako źródło informacji o stanie zanieczyszczenia powietrza atmosferycznego, Sesja Naukowa Katedry Chemii Analitycznej Wydziału Chemicznego Politechniki Gdańskiej, 16.04-17.04.2005, Sobieszewo
3. **K. Skarżyńska**, Ż. Polkowska, J. Namieśnik, Opady i osady atmosferyczne jako źródło informacji o stopniu zanieczyszczenia powietrza atmosferycznego, Materiały: Sesji Sprawozdawczej Studium Doktoranckiego przy Wydziale Chemicznym Politechniki Gdańskiej, 22.09-23.09.2005, Gdańsk, s.33
4. **K. Skarżyńska**, Ż. Polkowska, J. Namieśnik, Relationship in major ions in rime and hoarfrost samples from highly urbanized regions, Materiały: Protection and Restoration of the Environment VIII, 03.07-07.07.2006, Chania, Kreta, s. 545-546
5. Ż. Polkowska, **K. Skarżyńska**, A. Dubiella-Jackowska, W. Staszek, J. Namieśnik, Evaluation of pollutant loading in the runoff waters from a major urban highway

- (Gdańsk beltway, Poland), Materiały: Protection and Restoration of the Environment VIII, 03.07-07.07.2006, Chania, Kreta, s. 315-316
6. **K. Skarżyńska**, Ż. Polkowska, J. Namieśnik, Zastosowanie chromatografii jonowej i izotachoforezy do oznaczania wybranych anionów w próbkach osadów atmosferycznych, Materiały: XLIX Zjazd Polskiego Towarzystwa Chemicznego i Stowarzyszenia Inżynierów i Techników Przemysłu Chemicznego, 18.09-22.09.2006, Gdańsk, s.190
 7. J. Namieśnik, Ż. Polkowska, **K. Skarżyńska**, Analytics of dew and fog samples - problems and challenges, Materiały: 4th International Conference on Fog, Fog Collection and Dew, 22.07-27.07.2007, La Serena, Chile, s.323-326
 8. Ż. Polkowska, M. Błaś, **K. Skarżyńska**, M. Sobik, K. Nowiński, J. Namieśnik, Fog water chemical composition in different geographic regions of Poland, Materiały: 4th International Conference on Fog, Fog Collection and Dew, 22.07-27.07.2007, La Serena, Chile, s.121-124
 9. M. Sobik, Ż. Polkowska, **K. Skarżyńska**, M. Błaś, B. Walna, J. Namieśnik, Rime and hoarfrost chemistry in Poland – an introductory analysis from meteorological perspective, Materiały: 4th International Conference on Fog, Fog Collection and Dew, 22.07-27.07.2007, La Serena, Chile, s.125-128

Przyznane granty, stypendia i wyróżnienia

1. Grant promotorski na realizację projektu badawczego pod tytułem: „*Różne formy osadów atmosferycznych jako źródło informacji o stanie środowiska na terenach aglomeracji miejskich*” (nr 1 T09A 040 30) przyznany przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego
2. Przyznanie przez Towarzystwo Naukowe Warszawskie i Fundacje na rzecz Nauki Polskiej dofinansowania udziału w konferencji 4th *International Conference on Fog, Fog Collection and Dew, 22.07-27.07.2007, La Serena, Chile* w ramach programu Stypendia Konferencyjne dla Młodych Pracowników Naukowych
3. Przyznanie nagrody za *Najlepszy poster* podczas VII Polskiej Konferencji Chemii Analitycznej, *Analityka w rozwoju cywilizacji*, 03.07-07.07.2005, Toruń
4. Przyznanie na rok akademicki 2006/2007 dodatkowego stypendium naukowego Rektora PG za wyróżniający się dorobek naukowy

Inne osiągnięcia:

1. Członek Komitetu Organizacyjnego XLIX Zjazdu Polskiego Towarzystwa Chemicznego i Stowarzyszenia Inżynierów i Techników Przemysłu Chemicznego
2. Współredaktor Materiałów Zjazdowych XLIX Zjazdu Polskiego Towarzystwa Chemicznego i Stowarzyszenia Inżynierów i Techników Przemysłu Chemicznego
3. Zajęcia dydaktyczne z młodzieżą w ramach współpracy z I Akademickim Liceum Ogólnokształcącym w Gdyni im. Zasłużonych Ludzi Morza

VII. LITERATURA

1. Juda J., Chruściel S., Ochrona powietrza atmosferycznego, WNT, Warszawa 1974
2. Zwoździak J., Metody prognozy i analizy stężeń zanieczyszczeń w powietrzu w regionie Czarnego Trójkąta, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 1995
3. Flemming G., Klimat-środowisko-człowiek, Państwowe Wydawnictwo Rolnicze i Leśne, Warszawa 1983
4. Markiewicz M.T., Podstawy modelowania rozprzestrzeniania się zanieczyszczeń w powietrzu atmosferycznym, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa 2004
5. Iribarne J.V., Cho H.R., Fizyka atmosfery, PWN, Warszawa 1988
6. Sorbjan Z., Turbulencja i dyfuzja w dolnej atmosferze, PWN, Warszawa 1983
7. Erisman J.W., Draaijers G.P.J., Atmospheric deposition in relation to acidification and eutrophication, Elsevier, Amsterdam 1995
8. Fowler D., Gallagher M.W., Lovett G.M., Fog, cloudwater and wet deposition [w] Models and methods for the quantification of atmospheric input to ecosystems (red. Lovbläd G., Erisman J.W., Fowler D.) Nordiske Seminar-og Arbejdsrapporter, Copenhagen, **573**, 51-74 (1993)
9. Juda-Rezler K., Oddziaływanie zanieczyszczeń powietrza na środowisko, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa 2000
10. Seaman N.L., Meteorological modelling for air-quality assessments, *Atmos. Environ.*, **34**, 2231-2259 (2000)
11. Kostin S., Podstawy meteorologii, PWN, Warszawa 1956
12. Zwoździak J., Zwoździak A., Szczurek A., Meteorologia w ochronie atmosfery, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 1998
13. Atkinson R., Kinetics and mechanisms of the gas-phase reactions of the hydroxyl radical with organic compounds under atmospheric conditions, *Chem. Rev.*, **86**, 69-201 (1986)
14. Pruppacher H.R., Klett J.D., Microphysics of clouds and precipitation, Kluwer Academic Publishers 1997
15. Seinfeld J.H., Atmospheric chemistry and physics of air pollution, John Wiley and Sons, New York 1986
16. Seinfeld J.H., Pandis S.N., Atmospheric chemistry and physics: from the air pollution to climate change, John Wiley and Sons, New York 1998
17. Finlayson-Pitts B.J., Pitts J.N., Atmospheric chemistry, John Wiley and Sons, New York 1986
18. Atkinson R., Atmospheric chemistry of VOCs and NO_x, *Atmos. Environ.*, **34**, 2063-2101 (2000)
19. Jacob J.D., Heterogeneous chemistry and tropospheric ozone, *Atmos. Environ.*, **34**, 2131-2159 (2000)
20. Harris G.W., Carter W.P.L., Winer A.M., Pitts J.N., Platt U., Perner D., Observations of nitrous acid in the Los Angeles atmosphere and implications for the predictions of ozone-precursor relationships, *Environ. Sci. Technol.*, **16**, 414-419 (1982)
21. Atkinson R., Kinetics and mechanisms of gas-phase reactions of the NO₃ radical with organic compounds, *J. Phys. Chem.*, **20**, 459-507 (1991)
22. Wayne R.P., Barnes I., Biggs P., Burrows J.P., Canosa-Mas C.E., Hjorth J., Le Bras G., Moortgat G.K., Perner D., Poulet G., Restelli G., Sidebottom H., The nitrate radical: physics, chemistry and the atmosphere, *Atmos. Environ.*, **25A**, 1-206 (1991)
23. Platt U., Heinh F., Nitrate radicals in tropospheric chemistry, *Isr. J. Chem.*, **34**, 289-300 (1994)

-
24. Greadel T.E., Goldberg K.I., Kinetic studies of raindrop chemistry. Inorganic and organic processes, *J. Geophys. Res.*, **88**, 10865-10882 (1983)
 25. Hevitt C.N., The atmospheric chemistry of sulphur and nitrogen in power station plumes, *Atmos. Environ.*, **35**, 1155-1170 (2001)
 26. Martin L.R., Damschen D.E., Aqueous oxidation of sulphur dioxide by hydrogen peroxide at low pH, *Atmos. Environ.*, **15**, 1615-1621 (1981)
 27. Mader P.M., Kinetics of the hydrogen Peroxide-sulphite reaction in alkaline solution, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 2634-2639 (1958)
 28. Martin L.R., Good T.W., Catalysed oxidation of sulphur dioxide in solution: the iron-manganese synergism, *Atmos. Environ.*, **25A**, 2395-2399 (1991)
 29. Cooper W.J., Zika R.B., Photochemical formation of hydrogen peroxide in surface ground waters exposed to sunlight, *Science*, **220**, 711-712 (1983)
 30. McElroy W.J., Sources of hydrogen peroxide in cloudwater, *Atmos. Environ.*, **20**, 427-438 (1986)
 31. Boyce S.D., Hoffman M.R., Kinetics and mechanism of the formation of hydroxymethanesulfonic acid at low pH, *J. Phys. Chem.*, **88**, 4740-4746 (1984)
 32. Jacob D.J., Chemistry of OH in remote clouds and its role in the production of formic acid and peroxymonosulfate, *J. Geophys. Res.*, **91**, 9807-9826 (1986)
 33. Pandis S.N., Seinfeld J.H., Mathematical modelling of acid deposition due to radiation fog, *J. Geophys. Res.*, **94**, 12911-12923 (1989)
 34. Hicks B.B., Baldocchi D.D., Meyers T.P., Hosker R.P., Matt D.R., A preliminary multiple resistance routine for deriving dry deposition velocities from measured quantities, *Water, Air, Soil Pollut.*, **36**, 311-330 (1987)
 35. Sehmel A.G., Particle and gas dry deposition: a review, *Atmos. Environ.*, **14**, 983-1011 (1980)
 36. Seinfeld J.H., Pandis S.N., Atmospheric chemistry and physics, John Wiley and Sons, New York 1988
 37. Smith R.I., Fowler D., Sutton M.A., Flechard C., Coyle M., Regional estimation of pollutant gas deposition in the UK: model description, sensitivity analysis and outputs, *Atmos. Environ.*, **34**, 3757-3777 (2000)
 38. Fowler D., Unsworth M.H., Turbulent transfer of sulphur dioxide to wheat crop, *Quart. J. Roy. Met. Soc.*, **105**, 767-783 (1979)
 39. Sutton M.A., Burkhardt J.K., Development of resistance models to describe measurements of bi-directional ammonia surface-atmospheric exchange, *Atmos. Environ.*, **32**, 473-480 (1998)
 40. Falkowska L., Korzeniewski K., Chemia atmosfery, Wydawnictwa Uniwersytetu Gdańskiego, Gdańsk 1995
 41. Fowler D., Transfer to Terrestrial surfaces, *Phil. Trans. R. Soc. Lond.*, **B30**, 281-297 (1984)
 42. Dore A.J., Choularton T.W., Fowler D., An improved wet deposition map of the United Kingdom incorporating the seeder-feeder effect over mountainous terrain, *Atmos. Environ.*, **26A**, 1375-1381 (1992)
 43. Hill F.F., Browning K.A., Bader M.J., Radar and rain-gauge observations of orographic rain over South Wales, *Quart. J. Roy. Met. Soc.*, **107**, 643-670 (1981)
 44. Haiden T., Analytical solution of washout in stratiform clouds, *Contrib. Atmos. Phys.*, **68**, 3-14 (1995)
 45. Fowler D., Cape J.N., Leith I.D., Choularton T.W., Gay M.J., Jones A., The influence of altitude on rainfall composition, *Atmos. Environ.*, **22**, 1355-1362 (1988)

-
46. Janiszewski F., Wskazówki dla posterunków meteorologicznych, IMGW, Warszawa 1988
 47. Okołowicz W., Klimatologia ogólna, PWN, Warszawa 1969
 48. Chromow S.P., Meteorologia i klimatologia, PWN, Warszawa 1969
 49. Bac S., Rojek M., Meteorologia i klimatologia, PWN, Warszawa 1981
 50. Huschke R.E., Glossary of meteorology, American Meteorological Society, Boston 1959
 51. Błaś M., Sobik M., Znaczenie lasu w kształtowaniu przychodu wody z mgły w Sudetach, *Inżynieria Środowiska*, **4-Ś/2002**, 129-140 (1999)
 52. Zangvil A., Six years of dew observations in the Negev Desert, Israel, *J. Arid Environ.*, **32**, 361-371 (1996)
 53. Agam A., Berliner P.R., Diurnal water content changes in the bare soil of a coastal desert, *J. Hydrometeorology*, **5**, 922-933 (2004)
 54. Hillel D., Soil and water: physical principles and processes, Academic Press, New York 1971
 55. <http://pl.wikipedia.org/wiki/Grafika:Dew.arp.750pix.jpg>
 56. <http://chmury.pl/wolken/wo14844.htm>
 57. Schemenauer R.S., Banic C.M., Urquizo N., High elevation fog and precipitation chemistry in southern Quebec, Canada, *Atmos. Environ.*, **29**, 2235-2252 (1995)
 58. <http://chmury.pl/wolken/wob73.htm>
 59. http://commons.wikimedia.org/wiki/Image:Hoarfrost_reif.jpg
 60. <http://chmury.pl/wolken/wob81.htm>
 61. <http://chmury.pl/wolken/wo10728.htm>
 62. Parczewski W., O występowaniu rosy, rosy białej i szronu w Polsce, *Wiadomości Służby Hydrologicznej i Meteorologicznej*, **61**, 17-25 (1965)
 63. Xiao-Yan L., Effects of gravel and sand mulches on dew deposition in the semiarid region of China, *J. Hydrology*, **260**, 151-160 (2002)
 64. Kidron G.J., Altitude dependent dew and fog in the Negev Desert, Izrael, *Agric. For. Meteorol.*, **96**, 1-8 (1999)
 65. Hutorowicz H., Nowy typ rosografu, *Zeszyty Naukowe WSR w Olsztynie*, **1**, 154-156 (1956)
 66. Agam N., Berliner P.R., Dew formation and water vapor adsorption in semi-arid environments - A review, *J. Arid Environ.*, **65**, 572-590 (2006)
 67. Ferrier R.C., Jenkins A., Elston D.A., The composition of rime ice as an indicator of the quality of winter deposition, *Environ. Pollut.*, **87**, 259-266 (1995)
 68. Kidron G.J., Analysis of dew precipitation in three habitats within a small arid drainage basin, Negev Highlands, Israel, *Atmos. Res.*, **55**, 257-270 (2000)
 69. Woźniak Z., Osady z mgły w Sudetach (znaczenie osadów i sposób pomiaru przychodu wody z mgły), *Prace Karkonoskiego Towarzystwa Naukowego*, **53**, 24-34 (1991)
 70. Duncan L.C., Chemistry of rime and snow collected at a site of central Washington Cascades, *Environ. Sci. Technol.*, **26**, 61-66 (1992)
 71. Berg N., Dunn P., Fenn M., Spatial and temporal variability of rime ice and snow chemistry at five sites in California, *Atmos. Environ.*, **25A**, 915-926 (1991)

-
72. Elias V., Tesar M., Buchtele J., Occult precipitation: sampling, chemical analysis and process modelling in the Sumava Mts. (Czech Republic) and in the Taunus Mts. (Germany), *J. Hydrology*, **166**, 409-420 (1995)
73. Rózdzyński K., Miernictwo meteorologiczne, T.2, IMGW, Warszawa 1996
74. Khemani L.T., Momin G.A., Prakasa Rao P.S., Safai P.D., Prakash P., Influence of alkaline particulates on the chemistry of fog water at Delhi, North India, *Water, Air, Soil Pollut.*, **34**, 183-189 (1987)
75. Kapoor R.K., Tiwari S., Ali K., Singh G., Chemical analysis of fogwater at Dehli, North India, *Atmos. Environ.*, **27A**, 2453-2455 (1993)
76. Schemenauer R. S., Cereceda P., The quality of fog water collected for domestic and agricultural use in Chile, *J. Appl. Meteorol.*, **31**, 275-290 (1992)
77. Liu W.J., Zhang P.Y., Li M.H., Meng R.F., Liu H.Y., Wang M.C., Fog - and rainwater chemistry in the tropical seasonal rain forest of Xishuangbanna, Southwest China, *Water, Air, Soil Pollut.*, **167**, 295-309 (2005)
78. Aikawa M., Hiraki T., Shoga M., Tamaki M., Chemistry of fog water water collected in the Mt. Rokko Area (Kobe City, Japan) between April 1997 and March 2001, *Water, Air, Soil Pollut.*, **160**, 373-393 (2005)
79. Lorenc H., Atlas Klimatu Polski, IMGW, Warszawa 2005
80. Templeton D.M., Ariese F., Cornelis R., Danielsson L.-G., Muntau H., Van Leeuwen H.P., Łobiński R., Guidelines for terms related to chemical speciation and fractionation of elements. Definitions, structural aspects, and methodological approaches, *Pure Appl. Chem.*, **72**, 1453-1470 (2000)
81. Baumgardner R.E., Kronmiller K.G., Anderson J.B., Bowser J.J., Edgerton E.S., Development of an automated cloud water collection system for use in atmospheric monitoring networks, *Atmos. Environ.*, **31**, 2003-2010 (1997)
82. Igawa M., Matsumura K., Okochi H., High frequency and large deposition of acid fog on high elevation forest, *Environ. Sci. Technol.*, **36**, 1-6 (2002)
83. Aneja V.P., Claiborn C.S., Bradow R.L., Dynamic chemical characterization of mountain clouds, *Atmos. Environ.*, **24A**, 563-572 (1990)
84. Glotfelty D.E., Majewski M.S., Seiber J.N., Distribution of several organophosphorus insecticides and their oxygen analogues in a foggy atmosphere, *Environ. Sci. Technol.*, **24**, 353-357 (1990)
85. Millet M., Wortham H., Mirabel Ph., Solubility of polyvalent cations in fogwater at an urban site in Strasbourg (France), *Atmos. Environ.*, **29**, 2625-2631 (1995)
86. Gordon C.A., Herrera R., Hutchinson T.C., Studies of fog events at two cloud forests near Caracas, Venezuela - II. Chemistry of fog, *Atmos. Environ.*, **28**, 323-337 (1994)
87. Gryniewicz M., Polkowska Ż., Namieśnik J., Sampling of atmospheric precipitation for the analysis. Description applied samplers, *Chem. Inż. Ekol.*, **9**, 853-867 (2002)
88. Skarżyńska K., Polkowska Ż., Namieśnik J., Próbkki wód spływnych - sposób pobierania z różnych powierzchni i ich skład chemiczny, *Ecol. Chem. Eng.*, **13**, 421-446 (2006)
89. Skarżyńska K., Polkowska Ż., Przyjazny A., Namieśnik J., Application of different sampling procedures in studies of composition of various types of runoff waters, *Cri. Rev. Anal. Chem.*, **37**, 91-105 (2007)
90. Klimaszewska K., Polkowska Ż., Namieśnik J., The influence of mobile sources on acidity of runoff waters from roads with high traffic intensity of Gdansk, *Pol. J. Environ. Stud.*, **16**, 883-891 (2007)

-
91. Schell D., Maser R., Wobrock W., Jaeschke W., Georgii H.-W., Kos G.P.A., Arends B.G., Beswick K.M., Bower K.N., Gallagher M.W., A two-stage impactor for fog droplet collection: design and performance, *Atmos. Environ.*, **31**, 2671-2679 (1997)
 92. Marple V.A., Willeke A., Impactor Design, *Atmos. Environ.*, **10**, 891-896 (1976)
 93. Richartz H., Reischel A., Trautner F., Hutzinger O., Nitrated phenols in fog, *Atmos. Environ.*, **24A**, 3067-3071 (1990)
 94. Igawa M., Munger J.W., Hoffmann M.R., Analysis of aldehydes in cloud- and fogwater samples by HPLC with a postcolumn reaction detector, *Environ. Sci. Technol.*, **23**, 556-561 (1989)
 95. Munger J.W., Collett J.L.Jr, Daube B.C.Jr, Hoffmann M.R., Fogwater chemistry at Riverside, California, *Atmos. Environ.*, **24B**, 185-205 (1990)
 96. Munger J.W., Collett J.L.Jr, Daube B.C.Jr, Hoffmann M.R., Chemical composition of coastal stratus clouds: dependence on droplet size and distance from the coast, *Atmos. Environ.*, **23**, 2305-2320 (1989)
 97. Collett J.L.Jr, Daube B.C.Jr, Munger J.W., Hoffmann M.R., A comparison of two cloudwater/fogwater collectors: the rotating arm collector and the caltech active strand cloudwater collector, *Atmos. Environ.*, **24A**, 1685-1692 (1990)
 98. Hering S.V., Blumenthal D.L., Brewer R.L., Gertler A., Hoffman M., Kadlecsek J.A., Pettus K., Field intercomparison of five types of fogwater collectors, *Environ. Sci. Technol.*, **21**, 654-663 (1987)
 99. Hutorowicz H., Metody pomiaru rosy, *Ekologia Polska*, IXB, 53-63 (1963)
 100. Moore K.F., Eli Sherman D., Reilly J.E., Collet J.L.Jr., Development of a multi-stage cloud water collector Part 1: Design and field performance evaluation, *Atmos. Environ.*, **36**, 31-44 (2002)
 101. Jacob D.J., Waldman J.M., Haghi M., Hoffman M.R., Flagan R.C., Instrument to collect fogwater for chemical analysis, *Rev. Sci. Instrum.*, **56**, 1291-1293 (1985)
 102. Schomburg C.J., Glotfelty D.E., Seiber J.N., Pesticide occurrence and distribution in fog collected near Monterey, California, *Environ. Sci. Technol.*, **25**, 155-160 (1991)
 103. Chernyak S.M., Rice C.P., McConnell L.L., Evidence of currently-used pesticides in air, ice, fog, seawater and surface microlayer in the Bering and Chukchi seas, *Mar. Pollut. Bull.*, **32**, 410-419 (1996)
 104. Vermeulen A.T., Wyers G.P., Römer F.G., Van Leeuwen N.F.M., Draaijers G.P.J., Erisman J.W., Fog deposition on a coniferous forest in The Netherlands, *Atmos. Environ.*, **31**, 375-386 (1997)
 105. Kimball K.D., Jagels R., Gordon G.A., Weathers K.C., Carlisle J., Differences between New England coastal fog and mountain cloud water chemistry, *Water, Air, Soil Pollut.*, **39**, 383-393 (1988)
 106. Herckes P., Lee T., Trenary L., Kang G., Chang H., Collett J.L.Jr., Organic matter in central California radiation fogs, *Environ. Sci. Technol.*, **36**, 4777-4782 (2002)
 107. Klemm O., Talbot R.W., Klemm K.I., Sulfur dioxide in coastal New England fog, *Atmos. Environ.*, **26A**, 2063-2075 (1992)
 108. Collett J.L.Jr, Daube B.C.Jr, Gunz D., Hoffman M.R., Intensive studies of Sierra Nevada cloudwater chemistry and its relationship to precursor aerosol and gas concentrations, *Atmos. Environ.*, **24A**, 1741-1757 (1990)
 109. Collett J.L.Jr., Daube B.C.Jr., Hoffmann M.R., The chemical composition of intercepted cloudwater in the Sierra Nevada, *Atmos. Environ.*, **24A**, 959-972 (1990)
 110. Johnson C.A., Sigg L., Zobrist J., Case studies on the chemical composition of fogwater: the influence of local gaseous emissions, *Atmos. Environ.*, **21**, 2365-2374 (1987)

-
111. Jacob D.J., Waldman J.M., Munger J.W., Hoffmann M.R., Chemical composition of fogwater collected along the California Coast, *Environ. Sci. Technol.*, **19**, 730-736 (1985)
 112. Waldman J.M., Munger J.W., Jacob D.J., Hoffmann M.R., Chemical characterization of stratus cloudwater and its role as a vector for pollutant deposition in a Los Angeles pine forest, *Tellus*, **37B**, 91-108 (1985)
 113. Lin N-H., Saxena V.K., In-cloud scavenging and deposition of sulfates and nitrates: case studies and parameterization, *Atmos. Environ.*, **25A**, 2301-2320 (1991)
 114. Li Z., Aneja V.P., Regional analysis of cloud chemistry at high elevations in the eastern United States, *Atmos. Environ.*, **26A**, 2001-2017 (1992)
 115. Burkhard E.G., Dutkiewicz V.A., Husain L., A study of SO₂, SO₄²⁻ and trace elements in clear air and clouds above the Midwestern United States, *Atmos. Environ.*, **28**, 1521-1533 (1994)
 116. Saxena V.K., Durkee P.A., Menon S., Anderson J., Burns K.L., Nielsen K.E., Physico-chemical measurements to investigate regional cloud-climate feedback mechanisms, *Atmos. Environ.*, **30**, 1573-1579 (1996)
 117. Clark K.L., Nadkarni N.M., Schaefer D., Gholz H.L., Cloud water and precipitation chemistry in a tropical montane forest, Monteverde, Costa Rica, *Atmos. Environ.*, **32**, 1595-1603 (1998)
 118. Watanabe K., Ishizaka Y., Takenaka C., Chemical characteristics of cloud water over the Japan Sea and the Northwestern Pacific Ocean near the central part of Japan: airborne measurements, *Atmos. Environ.*, **35**, 645-655 (2001)
 119. Plessow K., Acker K., Heinrichs H., Möller D., Time study of trace elements and major ions during two cloud events at the Mt. Brocken, *Atmos. Environ.*, **35**, 367-378 (2001)
 120. Lange C.A., Matschullat J., Zimmermann F., Sterzik G., Wienhaus O., Fog frequency and chemical composition of fog water - a relevant contribution to atmospheric deposition in the eastern Erzgebirge, Germany, *Atmos. Environ.*, **37**, 3731-3739 (2003)
 121. Daube B.C.Jr, Kimball K.D., Lamar P.A., Weathers K.C., Two new ground-level cloud water sampler designs which reduce rain contamination, *Atmos. Environ.*, **21**, 893-900 (1987)
 122. Krupa S.V., Sampling and physico - chemical analysis of precipitation: a review, *Environ. Pollut.*, **120**, 565-594 (2002)
 123. Takenaka N., Soda H., Sato K., Terada H., Suzue T., Bandow H., Maeda Y., Difference in amounts and composition of dew from different types of dew collectors, *Water, Air, Soil Pollut.*, **147**, 51-60 (2003)
 124. Scheller E., Amino acids in dew - origin and seasonal variation, *Atmos. Environ.*, **35**, 2179-2192 (2001)
 125. Jiries A., Chemical composition of dew in Amman, Jordan, *Atmos. Res.*, **57**, 261-268 (2001)
 126. Puxbaum H., Tschewenka W., Relationships of major ions in snow fall and rime at Sonnblick Observatory (SBO, 3106 m) and implications for scavenging processes in mixed clouds, *Atmos. Environ.*, **32**, 4011-4020 (1998)
 127. Dore A.J., Sobik M., Migala K., Patterns of precipitation and pollutant deposition in the western Sudete Mountains, Poland, *Atmos. Environ.*, **33**, 3301-3312 (1999)
 128. Bridges K. S., Jickells T. D., Davies T. D., Zeman Z., Hunova I., Aerosol, precipitation and cloud water chemistry observations on the Czech Krusne Hory plateau adjacent to a heavily industrialised valley, *Atmos. Environ.*, **36**, 353-360 (2002)

-
129. Skarżyńska K., Polkowska Ż., Namieśnik J., Pobieranie próbek opadów i osadów atmosferycznych do analizy, *Chem. Inż. Ekol.*, **11**, 343-397 (2004)
130. Skarżyńska K., Polkowska Ż., Namieśnik J., Samples handling and determination of physico-chemical parameters in rime, hoarfrost, dew, fog and cloud water samples - a review, *Pol. J. Environ. Stud.*, **15**, 185-209 (2006)
131. Skarżyńska K., Polkowska Ż., Namieśnik J., Sampling of atmospheric precipitation and deposits for analysis of atmospheric pollution, *J Autom. Methods Manage. Chem.*, **1**, 1-19 (2006)
132. Foster J.R., Pribush R.A., Carter B.H., The chemistry of dews and frosts in Indianapolis, Indiana, *Atmos. Environ.*, **24A**, 2229-2236 (1990)
133. Migala K., Liebersbach J., Sobik M., Rime in the Giant Mts. (The Sudetes, Poland), *Atmos. Res.*, **64**, 63-73 (2002)
134. Mueller S.F., Weatherford F.P., Chemical deposition to a high elevation spruce forest, *Water, Air, Soil Pollut.*, **38**, 345-363 (1988)
135. Reisinger L.M., Imhoff R.E., Analysis of summertime cloud water measurements made in Southern Appalachian spruce forest, *Water, Air, Soil Pollut.*, **45**, 1-15 (1989)
136. Unsworth M.H., Wilshaw J.C., Wet, occult and dry deposition of pollutants on forests, *Agric. For. Meteorol.*, **47**, 221-238 (1989)
137. Schmitt G., The temporal distribution of trace element concentrations in fogwater during individual fog events, w: Atmospheric Pollutants in Forest Areas: their deposition and interception (red. Georgii H.-W.), Dordrecht 1986
138. Baron H., Sobik M., Rola opadów atmosferycznych w zakwaszaniu środowiska przyrodniczego wierzchołki Karkonoszy, *Acta Univ. Wratisl.*, **1705**, 59-73 (1995)
139. Kmiec G., Zwoździak A., Acker K., Wieprecht W., Cloud/fog water chemistry at high elevation in the Sudeten Mountains, South-Western Poland, Materiały: 1st International Conference on Fog and Fog Collection (red: Schemenauer R.S., Bridgman H.), Vancouver, Canada, July 19-24, 1998, str. 69-72
140. Kalina M.F., Zambo E., Puxbaum H., Cloud water chemistry and impact on total deposition of sulphur and nitrogen at different elevational levels in an alpine valley (Achenkirch, 930-1758 m a.s.l., Tyrol, Austria), Materiały: 1st International Conference on Fog and Fog Collection (red: Schemenauer R.S., Bridgman H.), Vancouver, Canada, July 19-24, 1998, str. 57-60
141. Crossley A., Harvey F.J., Cape J.N., Guillevic C., Binnie J., Wilson D.B., Fowler D., Long-term measurements of cloud frequency and chemical composition in an upland forest in Scotland, Materiały: 1st International Conference on Fog and Fog Collection (red: Schemenauer R.S., Bridgman H.), Vancouver, Canada, July 19-24, 1998, str. 321-324
142. Couture M.D., Banic C.M., Schemenauer R.S., Leitch W.R., Wiebe H.A., Comparison of the chemistry of fog water from mountain sites and cloud water from airborne platforms, Materiały: 1st International Conference on Fog and Fog Collection (red: Schemenauer R.S., Bridgman H.), Vancouver, Canada, July 19-24, 1998, str. 109-112
143. Mindas J., Skvarenina J., Fog occurrence and chemistry in mountainous regions of Slovakia, Materiały: 1st International Conference on Fog and Fog Collection (red: Schemenauer R.S., Bridgman H.), Vancouver, Canada, July 19-24, 1998, str. 361-364

-
144. Inglis D.W.F., Choularton T.W., Dunning B.J., Cook P., The contribution of hill fog to pollutant deposition at a mountain site in Northern England, *Materiały: 1st International Conference on Fog and Fog Collection* (red: Schemenauer R.S., Bridgman H.), Vancouver, Canada, July 19-24, 1998, str. 73-76
145. Inglis D., Gallagher M.W., Choularton T.W., Base cation and acidic deposition by fog, rain and aerosol at a UK coastal site, *Materiały: 1st International Conference on Fog and Fog Collection* (red: Schemenauer R.S., Bridgman H.), Vancouver, Canada, July 19-24, 1998, str. 161-162
146. Aneja V.P., Kim D.S., Baumgardner R.E., Paur R.J., Temporal variability in cloud water acidity on Mt. Mitchell by the cloud and rain acidity/conductivity (CRAC) real-time analyzer, *Materiały: International Conference on Global and Regional Environmental Atmospheric Chemistry* (red. Newman L., Wang W., Kiang C.), Washington 1990, 497-526
147. Collet J.Jr, Daube B.Jr, Munger J.W., Hoffmann M.R., Cloudwater chemistry in Sequoia National Park, *Atmos. Environ.*, **23**, 999-1007 (1989)
148. Choularton T.W., Gay M.J., Jones A., Fowler D., Cape J.N., Leith I.D., The influence of altitude on wet deposition: comparison between field measurements at Great Dun Fell and the predictions of a seeder-feeder model, *Atmos. Environ.*, **22**, 1363-1371 (1988)
149. Acker K., Moller D., Wieprecht W., Naumann S., Mt. Brocken, a site for a cloud chemistry measurement programme in Central Europe, *Water, Air, Soil Pollut.*, **85**, 1979-1984 (1995)
150. Anderson J.B., Baumgardner R.E., Mohnen V.A., Bowser J.J., Cloud chemistry in the eastern United States, as sampled from three high-elevation sites along Appalachian Mountains, *Atmos. Environ.*, **33**, 5105-5114 (1999)
151. Dutkiewicz V.A., Das M., Husain L., The relationship between regional SO₂ emissions and downwind aerosol sulphate concentrations in the northeastern US, *Atmos. Environ.*, **34**, 1821-1832 (2000)
152. Lacaux J.P., Loemba-Ndembu J., Lefeuvre B., Cros B., Delmas R., Biogenic emissions and biomass burning influences on the chemistry of the fogwater and stratiform precipitations in the African equatorial forest, *Atmos. Environ.*, **26A**, 541-551 (1992)
153. Grosjean D., Wright B., Carbonyls in urban fog, ice fog, cloudwater and rainwater, *Atmos. Environ.*, **17**, 2093-2096 (1983)
154. Klemm O., Bachmeier A.S., Talbot R.W., Klemm K.I., Fog chemistry at the New England Coast: influence of air mass history, *Atmos. Environ.*, **28**, 1181-1188 (1994)
155. Collett J.L.Jr, Hoag K.J., Eli Sherman D., Bator A., Richards L.W., Spatial and temporal variations in San Joaquin Valley fog chemistry, *Atmos. Environ.*, **33**, 129-140 (1999)
156. Anastasio C., McGregor K.G., Chemistry of fog water in California's Central Valley: 1. In situ photoformation of hydroxyl radical and singlet molecular oxygen, *Atmos. Environ.*, **35**, 1079-1089 (2001)
157. Wrzesinsky T., Klemm O., Summertime fog chemistry at a mountainous site in central Europe, *Atmos. Environ.*, **34**, 1487-1496 (2000)
158. Herckes P., Hannigan M.P., Trenary L., Lee T., Collett J.L.Jr., Organic compounds in radiation fogs in Davis (California), *Atmos. Res.*, **64**, 99-108 (2002)
159. Schemenauer R.S., Cereceda P., Monsoon cloudwater chemistry on the Arabian Peninsula, *Atmos. Environ.*, **26**, 1583-1587 (1992)

-
160. Eckardt F.D., Schemenauer R.S., Fog water chemistry in the Namib Desert, Namibia, *Atmos. Environ.*, **32**, 2595-2599 (1998)
161. Muselli M., Beysens D., Marcillat J., Milimouk I., Nilsson T., Louche A., Dew water collector for potable water in Ajaccio (Corsica Island, France), *Atmos. Res.*, **64**, 297-312 (2002)
162. Rubio M. A., Lissi E., Villena G., Nitrite in rain in dew in Santiago city, Chile. Its possible impact on the early morning start of the photochemical smog, *Atmos. Environ.*, **36**, 293-297 (2002)
163. Adzuhata T., Inotsume J., Okamura T., Kikuchi R., Ozeki T., Kajikawa M., Ogawa N., Evaluation of ionic pollutants of acid fog and rain using a factor analysis and back trajectories, *Anal. Sci.*, **17**, 71-76 (2001)
164. Konieczka P., Namieśnik J., Zygmunt B., Bulska E., Świtaj-Zawadka A., Naganowska A., Kremer E., Rompa M., Ocena i kontrola jakości wyników analitycznych (red. Konieczka P., Namieśnik J.), CEEAM, Gdańsk 2004
165. Konieczka P., Namieśnik J., Zygmunt B., Bulska E., Świtaj-Zawadka A., Naganowska A., Kremer E., Rompa M., Ocena i kontrola jakości wyników pomiarów analitycznych (red. Konieczka P., Namieśnik J.), WNT, Warszawa 2007
166. Porównanie międzylaboratoryjne Wody Naturalne 4, Dziekanów Leśny 2005
167. STN 75 7430: Izotachoforetické stanovenie chloridov, dusičnanov, siranov, dusitanov, fluoridov a fosforečnanov vo vodach
168. Skarżyńska K., Polkowska Ż., Konieczka P., Górecki T., Namieśnik J., Comparison of ion chromatography and isotachopheresis for determination of anions in atmospheric wet deposition samples, *Anal. Lett.* (wysłano do redakcji)
169. Cardenas L.M., Brassington D.J., Allan B.J., Coe H., Alicke B., Platt U., Wilson K.M., Plane J.M.C., Penkett S.A., Intercomparison of formaldehyde measurements in clean and polluted atmospheres, *J. Atmos. Chem.*, **37**, 53-80 (2000)
170. Kawamura K., Steinberg S., Kaplan I. R., Concentrations of monocarboxylic and dicarboxylic acids and aldehydes in southern California wet precipitations: comparison of urban and nonurban samples and compositional changes during scavenging, *Atmos. Environ.*, **30**, 1035-1052 (1996)
171. Kieber R.J., Rhines M.F., Willey J.D., Avery G.B.Jr., Rainwater formaldehyde: concentration, deposition and photochemical formation, *Atmos. Environ.*, **33**, 3659-3667 (1999)
172. Kieber R.J., Mopper K., Determination of picomolar concentrations of carbonyl compounds in natural waters, including seawater, by liquid chromatography, *Environ. Sci. Technol.*, **24**, 1477-1481 (1990)
173. Levsen K., Behnert S., Prieß B., Svoboda M., Winkeler H.D., Zietlow J., Organic compounds in precipitation, *Chemosphere*, **21**, 1037- 1061 (1990)
174. Kawamura K., Streinberg S., Ng L., Kaplan I.R., Wet deposition of low molecular weight mono-and dicarboxylic acids, aldehydes and inorganic species in Los Angeles, *Atmos. Environ.*, **35**, 3917-3926 (2001)
175. Benning L., Wahner A., Measurements of atmospheric formaldehyde (HCHO) and acetaldehyde (CH₃CHO) during POPCORN 1994 using 2,4-DNPH coated silica cartridges, *J. Atmos. Chem.*, **31**, 105-117 (1998)

-
176. Polkowska Ż., Skarzyńska K., Dubiella-Jackowska A., Staszek W., Namieśnik J., Evaluation of pollutant loading in the runoff waters from a major urban highway (Gdańsk beltway, Poland), *Global Nest Int. J.*, **9**, 269-275 (2007)
177. Conko K.M., Rice K.C., Kennedy M.M., Atmospheric wet deposition of trace elements to a suburban environment, Reston, Virginia, USA, *Atmos. Environ.*, **38**, 4025-4033 (2004)
178. Treier K., Pajuste K., Frey J., Recent trends in chemical composition of bulk precipitation at Estonian monitoring stations 1994–2001, *Atmos. Environ.*, **38**, 7009-7019 (2004)
179. Cini R., Prodi F., Santachiara G., Porcu F., Bellandi S., Stortini A.M., Oppo C., Udisti R., Pantani F., Chemical characterization of cloud episodes at a ridge in Tuscan Appenines, Italy, *Atmos. Res.*, **61**, 311-334 (2002)
180. Zimmermann F., Matschullat J., Brüggemann E., Pleßow K., Wienhaus O., Temporal and elevation-related variability in precipitation chemistry from 1993 to 2002, Eastern Erzgebirge, Germany, *Water, Air, Soil Pollut.*, **170**, 123-141 (2006)
181. Möller D., Acker K., Wieprecht W., A relationship between liquid water content and chemical composition in clouds, *Atmos. Res.*, **41**, 321-335 (1996)
182. Watanabe K., Takebe Y., Sode N., Igarashi Y., Takahashi H., Dokiya Y., Fog and rain water chemistry at Mt. Fuji: A case study during the September 2002 campaign, *Atmos. Res.*, **82**, 652-662 (2006)
183. Hara H., Kitamura M., Mori A., Noguchi I., Ohizumi T., Seto S., Takeuchi T., Deguchi T., Precipitation chemistry in Japan 1989-1993, *Water, Air, Soil Pollut.*, **85**, 2307-2312 (1995)
184. Polkowska Ż., Błaś M., Klimaszewska K., Sobik M., Małek S., Namieśnik J., Chemical characterization of dew water collected in different geographic regions of Poland, *Sensor Urban Environ. Monit.* (wysłano do redakcji)
185. Sasakawa M., Uematsu M., Relative contribution of chemical composition to acidification of sea fog (stratus) over the northern North Pacific and its marginal seas, *Atmos. Environ.*, **39**, 1357-1362 (2005)
186. Beysens D., Muselli M., Milimouk I., Ohayon C., Berkowicz S. M., Soyeux E., Mileta M., Ortega P., Application of passive radiative cooling for dew condensation, *Energy*, **31**, 1967-1979 (2006)
187. Beysens D., Ohayon C., Muselli M., Clus O., Chemical and biological characteristics of dew and rain water in an urban coastal area (Bordeaux, France), *Atmos. Environ.*, **40**, 3710-3723 (2006)
188. Polkowska Ż., Sobik M., Błaś M., Klimaszewska K., Walna B., Namieśnik J., Rime and hoarfrost chemistry in Poland – an introductory analysis from meteorological perspective, *Environ. Sci. Technol.* (wysłano do redakcji)
189. Klimaszewska K., Polkowska Ż., Namieśnik J., Major ions and its relationship in rime and hoarfrost samples from highly urbanized regions, *Pol. J. Environ. Stud.*, **16**, 937-942 (2007)
190. Błaś M., Polkowska Ż., Klimaszewska K., Sobik M., Nowiński K., Namieśnik J., Fog water chemical composition in different geographic regions of Poland, *Atmos. Environ.* (wysłano do redakcji)
191. Watanabe K., Ishizaka Y., Takenaka Ch., Chemical composition of fog water near the summit of Mt. Norikura in Japan, *J. Meteorol. Soc. Jpn.*, **77**, 997-1006 (1999)

-
192. Fuzzi S., Facchini M.C., Orsi G., Lind J.A., Wobrock W., Kessel M., Maser R., Jaeschke W., Enderle K.H., Arends B.G., Berner A., Solly I., Kruisz C., Reischl G., Pahl S., Kaminski U., Winkler P., Ogren J.A., Noone K.J., Hallberg A., Fierlinger-Oberlinninger H., Puxbaum H., Marzorati A., Hansson H.C., Wiedensohler A., Svenningsson I.B., Martinsson B.G., Schell D., Georgii H.W., The Po Valley Fog Experiment 1989: an overview, *Tellus*, **44B**, 448-468 (1992)
193. Fuzzi S., Facchini M.C., Orsi G., Bonforte G., Martinotti W., Ziliani G., Mazzali P., Rossi P., Natale P., Grosa M.M., Rampado E., Vitali P., Raffaelli R., Azzini G., Grotti S., The NEVELPA project: a regional network for fog chemical climatology over the Po Valley basin, *Atmos. Environ.*, **30**, 201-213 (1996)
194. Khare P., Satsangi G.S., Kumar N., Maharaj Kumari K., Srivastava S.S., HCHO, HCOOH and CH₃COOH in air and rain water at a rural tropical site in north central India, *Atmos. Environ.*, **31**, 3867-3875 (1997)
195. Kawamura K., Kaplan I.R., Organic compounds in rainwater, w: Organic chemistry of the atmosphere (red: Hansen L.D., Eatough D.J.), CRC Press Inc., Boca Raton, 233-284 (1991)
196. Grosjean E., Grosjean D., Freser M.P., Cass G.R., Air quality model evaluation data for organics. 2. C1-C14 carbonyls in Los Angeles air, *Environ. Sci. Technol.*, **30**, 2687-2703 (1996)
197. Levsen K., Behnert S., Winkeler H.D., Organic compounds in precipitation, *Fresenius J. Anal. Chem.*, **340**, 665-671 (1991)
198. Pena R.M., Garcia S., Herrero C., Losada M., Vazquez A., Lucas T., Organic acids and aldehydes in rainwater in a northwest region of Spain, *Atmos. Environ.*, **36**, 5277-5288 (2002)
199. Perrier S., Houdier S., Domine F., Cabanes A., Legagneux L., Sumner A. L., Shepson P. B., Formaldehyde in Arctic snow. Incorporation into ice particles and evolution in the snowpack, *Atmos. Environ.*, **36**, 2695-2705 (2002)
200. Economou C., Mihalopoulos N., Formaldehyde in the rainwater in the eastern Mediterranean: occurrence, deposition and contribution to organic carbon budget, *Atmos. Environ.*, **36**, 1337-1347 (2002)
201. Pandis S.N., Seinfeld, J.H., Sensitivity analysis of a chemical mechanism for aqueous phase atmospheric chemistry, *J. Geophys. Res.*, **94**, 1105-1126 (1989)
202. Polkowska Ż., Skarżyńska K., Górecki T., Namieśnik J., Formaldehyde in various forms of atmospheric precipitation and deposition from highly urbanized regions, *J. Atmos. Chem.*, **53**, 211-236 (2006)
203. Polkowska Ż., Skarżyńska K., Namieśnik J., Stężenie formaldehydu w wodach spływających z arterii komunikacyjnych, powierzchni dachów budynków i koron drzew, wodach gruntowych i rzecznych oraz w opadach i osadach atmosferycznych na terenie aglomeracji miejskich, Stan i antropogeniczne zmiany jakości wód w Polsce, t. IV (w druku)
204. Struck B.D., Pelzer R., Ostapczuk P., Emons H., Mohl C., Statistical evaluation of ecosystem properties influencing the uptake of As, Cd, Co, Cu, Hg, Mn, Ni, Pb, Zn in seaweed (*Fucus vesiculosus*) and common mussel (*Mytilus edulis*), *Sci. Total Environ.*, **207**, 29-42 (1997)
205. Flury B., Riedwyl H., Multivariate Statistics - A Practical Approach, Chapman and Hall, London 1988
206. Astel A., Wykorzystanie technik chemometrycznych w badaniach zanieczyszczeń opadów atmosferycznych, rozprawa doktorska pod kierunkiem prof. dr hab. inż. J. Namieśnika, Politechnika Gdańska, Gdańsk 2003

-
207. Szczepaniak K., Sârbu C., Astel A., Raińska E., Biziuk M., Culicov O., Frontasyeva M.V., Bode P., Assessment of the impact of a phosphatic fertilizer plant on the adjacent environment using fuzzy logic, *Central Eur. Sci. J.*, **1**, 29-55 (2006)
208. Cundari T.R., Sârbu C., Pop H.F., Robust fuzzy principal component analysis (FPCA). A comparative study concerning interaction of carbon-hydrogen bonds with molybdenum-oxo bonds, *J. Chem. Inform. Comput. Sci.*, **42**, 1363-1369 (2002)
209. Pop H.F., Sârbu C., A New Fuzzy Regression Algorithm, *Anal. Chem.*, **68**, 771-778 (1996)
210. Skarżyńska K., Polkowska Ż., Sârbu C., Lech D., Paślawski P., Małek S., Namieśnik J., Applying linear discriminant function analysis to the characterization and discrimination of dew samples collected in Poland (2004-2005), *Chemosphere* (wysłano do redakcji)
211. Skarżyńska K., Sârbu C., Polkowska Ż., Błaś M., Sobik M., Namieśnik J., Characterization and comparing of rime samples by Applying Classical and Fuzzy Principal Components Analysis, *Anal. Bioanal. Chem.* (wysłano do redakcji)