

Politechnika Gdanska  
Wydział Chemiczny  
Katedra Chemii Analitycznej

Rozprawa doktorska

**MONITOROWANIE I MAPOWANIE ZANIECZYSZCZENIA POWIETRZA  
ATMOSFERYCZNEGO PRZEZ ZWIĄZKI Z GRUPY *BTEX* NA OBSZARZE  
AGLOMERACJI TRÓJMIEJSKIEJ**  
(próba zastosowania technik sztucznej inteligencji do prognozowania poziomów steżeń  
związków z grupy *BTEX*)

**mgr inż. Magdalena Urbanowicz**

Promotor: **prof. dr hab. inż. Jacek Namiesnik**

Gdansk 2009

*Składam serdeczne podziękowania*

*Panu prof. dr hab. inż. Jackowi Namiesnikowi*

*- za przekazana wiedze, cenne wskazówki i uwagi,  
bez których nie powstałaby ta praca,  
również za naukę systematyczności i nieustanna mobilizacje do pracy  
oraz przede wszystkim za okazywana pomoc i życzliwość*

*Pragne złożyć serdeczne podziękowania również*

*Pani dr inż. Bożenie Zabiegale*

*- za przekazane umiejętności i dzielenie się wiedzą,  
cenne wskazówki i uwagi, bez których nie powstałaby ta praca  
okazana życzliwość, wyrozumiałość, wielokrotna pomoc,  
stworzenie wspaniałej atmosfery i warunków pracy*

*Panu inż. Wacławowi Janickiemu i Panu dr hab. inż. Piotrowi Konieczce*

*- za cenne wskazówki i uwagi, przekazana wiedza,  
wielokrotna pomoc i życzliwość*

*Wszystkim Pracownikom i Doktorantom Katedry Chemii Analitycznej*

*- za wspólne lata pracy, przekazana wiedza, poświęcony czas  
i stworzenie miłej atmosfery pracy*

*Ministerstwu Nauki i Szkolnictwa Wzszego*

*- za wsparcie finansowe w realizacji badań*

*Fundacji ARMAAG*

*- za współpracę oraz możliwość prowadzenia badań  
na stacjach pomiarowych zarządzanych przez Fundację*

*Rodzinnie i Przyjaciółom*

*- za wiare, troskę, wsparcie,  
rozumiałość.*

## SPIS TRESCI

SPIS TRESCI.....	1
SPIS SKRÓTÓW I AKRONIMÓW.....	3
I CZESC TEORETYCZNA .....	8
1.0 Wstep.....	8
2.0 Ocena jakosci powietrza atmosferycznego .....	9
2.1. Kryteria w systemach oceny jakosci powietrza atmosferycznego.....	10
2.2 Ocena poziomu zawartosci substancji z grupy <i>BTEX</i> w powietrzu atmosferycznym .....	11
2.3 Indeksy jakosci powietrza .....	13
3.0 Zródla emisji zwiasków z grupy <i>BTEX</i> do powietrza atmosferycznego.....	15
3.1 Ruch uliczny jako potencjalnie główne źródło emisji zwiasków z grupy <i>BTEX</i> do powietrza atmosferycznego.....	15
4.0 Wplyw zwiasków z grupy <i>BTEX</i> na srodowisko nieozywione i organizmy zywe .....	22
5.0 Monitoring zwiasków z grupy <i>BTEX</i> w powietrzu atmosferycznym.....	26
6.0 Pobieranie próbek analitów z grupy <i>LZO</i> z powietrza atmosferycznego.....	27
6.1 Technika dozymetrii pasywnej .....	31
6.2 Zastosowanie techniki dozymetrii pasywnej na etapie pobierania analitów z grupy <i>BTEX</i> z powietrza atmosferycznego.....	34
7.0 Analiza i obróbka danych monitoringowych w celu ich wykorzystania do zarzadzania srodowiskiem i oceny ryzyka srodowiskowego .....	41
7.1 Tworzenie map poziomów stezen zwiasków z grupy <i>BTEX</i> w powietrzu atmosferycznym .....	41
7.2 Modelowanie poziomów stezen zwiasków z grupy <i>BTEX</i> w powietrzu atmosferycznym .....	46
7.2.1 Wykorzystanie modeli srodowiskowych do prognozowania poziomów stezen zwiasków z grupy <i>BTEX</i> w powietrzu atmosferycznym na obszarze zurbanizowanym .....	48
7.2.2 Sztuczne sieci neuronowe .....	51
7.2.3 Systemy ekspertowe .....	53
CEL PRACY.....	55
II CZESC DOSWIADCZALNA .....	58
1.0 Odczynniki i materialy .....	58
2.0 Elementy wyposazenia i aparatura laboratoryjna .....	58
2.1 Dozymetry pasywne .....	58

2.1.1 Punkty pomiarowe .....	60
2.1.2 Osłony zapewniające prawidłową pracę dozymetrów w czasie ekspozycji .....	64
2.1.3 Czas ekspozycji próbników pasywnych .....	64
2.1.4 Dane meteorologiczne .....	65
2.2 Aparatura laboratoryjna wykorzystana w badaniach .....	67
3.0 Procedury analityczne wykorzystane w badaniach .....	67
3.1 Dwustopniowa desorpcja termiczna .....	70
3.1.1 Kalibracja układu <i>TD-GC-MS</i> .....	71
4.0 Wyniki i ich omówienie .....	72
4.1 Oznaczanie poziomów stężeń związków z grupy <i>BTEX</i> w powietrzu atmosferycznym na terenie aglomeracji Trójmiejskiej i Tczewa .....	72
4.2 Kontrola i zapewnienie jakości wyników pomiarowych ( <i>QC/QA</i> ) .....	73
4.3 Stężenia związków z grupy <i>BTEX</i> w powietrzu atmosferycznym .....	75
4.4 Sezonowy rozkład poziomów stężeń związków z grupy <i>BTEX</i> .....	86
4.3.1 Przestrzenny rozkład poziomów stężeń związków z grupy <i>BTEX</i> .....	89
5.0 Analiza korelacji pomiędzy poziomami stężeń związków z grupy <i>BTEX</i> w powietrzu atmosferycznym .....	100
5.1 Porównanie i ocena pracy wybranych do badań trzech typów dozymetrów pasywnych wykorzystywanych na etapie pobierania próbek analitów z powietrza atmosferycznego .....	109
5.2 Oszacowanie nowych wartości liczbowych stałych kalibracyjnych dla dozymetru pasywnego w oparciu o skorygowane wartości poziomów stężeń związków z grupy <i>BTEX</i> .....	118
6.0 Utworzenie bazy danych w oparciu o wykonane pomiary poziomów stężeń związków z grupy <i>BTEX</i> w powietrzu atmosferycznym .....	121
7.0 Wykorzystanie sztucznych sieci neuronowych do oceny stopnia zanieczyszczenia powietrza atmosferycznego .....	121
6.3 Wykorzystanie modelu systemu wieloagentowego do przewidywania poziomów stężeń monitorowanych związków z grupy <i>BTEX</i> w powietrzu atmosferycznym na terenie aglomeracji Trójmiejskiej i Tczewa .....	125
7.0 Podsumowanie i wnioski .....	129
STRESZCZENIE .....	151
ABSTRACT .....	152
DORÓBEK NAUKOWY .....	153
ZALACZNIKI .....	151
LITERATURA .....	164

## SPIS SKRÓTÓW I AKRONIMÓW

<i>Skrót/Akronim</i>	<i>Termin obcojezyczny</i>	<i>Termin w języku polskim</i>
<b>ADMS-urban</b>	<i>Atmospheric Dispersion Modeling System (Urban)</i>	model wykorzystywany do opisu zjawisk dyspersji w powietrzu (dla miast)
<b>ADREA-HF</b>	<i>nazwa własna</i>	model obliczeniowy dynamiki płynów wykorzystywany do obliczania poziomów zanieczyszczeń powietrza pochodzących z ruchu ulicznego
<b>AEOLIUS</b>	<i>Assessing the Environment of Locations in the Urban Streets</i>	środowiskowa ocena wpływu ruchu ulicznego
<b>AEOLIUSQ</b>	<i>nazwa własna</i>	model wykorzystywany do szacowania poziomu zanieczyszczeń powietrza w kanionie ulicznym
<b>AEOLUS</b>	<i>Assessing the Environment Of Locations In Urban Streets</i>	model wykorzystywany do kontroli i szacowania jakości powietrza w zatoczonych kanionach ulicznych
<b>AI</b>	<i>Artificial Intelligence</i>	sztuczna inteligencja
<b>APRAC</b>	<i>Urban Diffusion Model for Carbon Monoxide from Motor Vehicle Traffic</i>	model wykorzystywany do opisu dyfuzji tlenku węgla w powietrzu pochodzącego z ruchu ulicznego
<b>ARMAAG</b>		Agencja Regionalnego Monitoringu Atmosfery Aglomeracji Gdanskiej
<b>ATMO</b>		francuski indeks jakości powietrza
<b>AQI</b>	<i>Air Quality Index</i>	indeks jakości powietrza
<b>AQMS</b>	<i>Air Quality Management System</i>	system zarządzania jakością powietrza
<b>BTEX</b>	<i>Benzene Toluene Ethylbenzene Xylenes</i>	benzen, toluen, etylobenzen, ksyleny
<b>CALGRID</b>	<i>California Photochemical Grid Model</i>	model wykorzystywany do opisu rozprzestrzeniania się zanieczyszczeń odpowiedzialnych za tworzenie się smogu fotochemicznego (zapropozowany i po raz pierwszy stosowany w Kalifornii, USA)
<b>CALINE4</b>	<i>California Line Source Dispersion Model</i>	model wykorzystywany do opisu zjawisk dyspersji zanieczyszczeń powietrza pochodzących ze źródeł liniowych
<b>CALMET/ CALPUFF</b>	<i>nazwa własna</i>	model wykorzystywany do opisu transportu zanieczyszczeń powietrza
<b>CAR</b>	<i>Calculation of Air Pollution from Road Traffic</i>	model wykorzystywany do szacowania poziomu zanieczyszczeń powietrza pochodzących z ruchu ulicznego

*Spis skrótów i akronimów. cd.*

<b>CAR-FMI</b>	<i>Contaminants in the Air from a Road Model-Finnish Meteorological Institute</i>	model wykorzystywany do opisu rozprzestrzeniania się zanieczyszczeń powietrza pochodzących z ruchu ulicznego opracowany przez Finski Instytut Meteorologiczny
<b>CAQI</b>	<i>Common Air Quality Index</i>	ogólny indeks jakości powietrza
<b>CHENSI</b>	<i>nazwa własna</i>	model wykorzystywany do opisu rozprzestrzeniania się zanieczyszczeń powietrza
<b>CITEAIR</b>	<i>Common Information to European Air</i>	ogólna informacja o jakości powietrza
<b>COPREM</b>	<i>Constrained Physical Receptor Model</i>	model receptorowy z ograniczeniami fizycznymi
<b>CPBM</b>	<i>Canyon Plume-Box Model</i>	model wykorzystywany do opisu rozprzestrzeniania się zanieczyszczeń powietrza w kanionie ulicznym
<b>ECD</b>	<i>Electron Capture Detector</i>	detektor wychwytu elektronów
<b>EEA</b>	<i>European Environment Agency</i>	Europejska Agencja Środowiska
<b>ESTD</b>	<i>External Standard</i>	technika wzorca zewnętrznego
<b>FID</b>	<i>Flame Ionization Detector</i>	detektor płomieniowo- jonizacyjny
<b>FloVENT</b>	<i>Computational Fluid Dynamics FloVENT Model</i>	model dynamiki płynów <i>FloVENT</i>
<b>FLUENT</b>	<i>Discrete Phase Models FLUENT</i>	nieciągły model fazowy - <i>FLUENT</i>
<b>GC</b>	<i>Gas Chromatography</i>	chromatografia gazowa
<b>GIS</b>	<i>Geographic Information System</i>	geograficzny system informatyczny
<b>GLP</b>	<i>Good Laboratory Practice</i>	dobra praktyka laboratoryjna
<b>GME</b>	<i>Global Model</i>	model globalny
<b>GUS</b>		Główny Urząd Statystyczny
<b>HIWAY-2</b>	<i>Highways Model</i>	model wykorzystywany do szacowania poziomu stężeń niereaktywnych (nie ulegających przemianom chemicznym w atmosferze) zanieczyszczeń powietrza występujących w pobliżu drogi o dużym natężeniu pojazdów mechanicznych
<b>ICM</b>		Interdyscyplinarne Centrum Modelowania Matematycznego i Komputerowego

*Spis skrótów i akronimów. cd.*

<b>IDW</b>	<i>Inverse Distance Weighting</i>	metoda odwrotnej odległości
<b>LC</b>	<i>Lethal Concentration</i>	stężenie śmiertelne
<b>LCLo</b>	<i>Lethal Concentration Low</i>	najniższe stężenie substancji w powietrzu (inne niż stężenie śmiertelne), które powoduje śmierć ludzi i zwierząt
<b>LD</b>	<i>Lethal Dose</i>	dawka śmiertelna
<b>LOD</b>	<i>Limit of Detection</i>	granica wykrywalności
<b>LOQ</b>	<i>Limit of Quantification</i>	granica oznaczalności
<b>LQI</b>	<i>Luftqualitätsindex</i>	niemiecki indeks jakości powietrza (Dolna Saksonia)
<b>LZO</b>		lotne związki organiczne
<b>MAP</b>	<i>Modelling of Atmospheric Pollution</i>	model służący do opisu rozprzestrzeniania się zanieczyszczeń obecnych w powietrzu
<b>MERCURE</b>	<i>nazwa własna</i>	model wykorzystywany do opisu zjawisk dyspersji zanieczyszczeń w powietrzu
<b>MIMO</b>	<i>nazwa własna</i>	model wykorzystywany do opisu ruchu masy powietrza w pobliżu kompleksów budynków
<b>MISKAM</b>	<i>nazwa własna</i>	model wykorzystywany do szacowania poziomu zanieczyszczeń powietrza pochodzących z ruchu ulicznego
<b>MITRAS</b>	<i>Mikroskaliges Chemie, Transport- und Strömungsmodell</i>	model wykorzystywany do opisu zjawisk dyspersji reaktywnych (ulegających przemianom chemicznym w atmosferze) zanieczyszczeń powietrza pochodzących z ruchu ulicznego
<b>MEMO</b>	<i>nazwa własna</i>	model wykorzystywany do opisu ruchu masy powietrza oraz opisu zjawisk dyspersji niereaktywnych zanieczyszczeń nad obszarami zurbanizowanymi
<b>METRAS</b>	<i>Mesoskaliges Transport und Strömungsmodell</i>	model wykorzystywany do opisu transportu zanieczyszczeń w powietrzu atmosferycznym uwzględniający strumienie ruchu ulicznego
<b>MLP</b>	<i>Multilayer Perceptrons</i>	perceptrony wielowarstwowe
<b>MS</b>	<i>Mass Spectrometry</i>	spektrometria mas
<b>NMHC</b>	<i>Non Methane Hydrocarbons</i>	węglowodory niemetanowe



*Spis skrótów i akronimów. cd.*

<b>OSPM</b>	<i>Operational Street Pollution Model</i>	model służący do opisu rozprzestrzeniania się zanieczyszczeń powietrza pochodzących z ruchu ulicznego
<b>PANCHE</b>	<i>nazwa własna</i>	model dynamiki płynów wykorzystywany do szacowania poziomu stężeń zanieczyszczeń pochodzących z ruchu ulicznego i przemysłu
<b>PDMS</b>	<i>Polidimetylosiloxane</i>	polidimetylosiloksan
<b>PHOENICS</b>	<i>Computational Fluid Dynamics Model code PHOENICS</i>	model dynamiki płynów <i>PHOENICS</i>
<b>PM</b>	<i>Particulate Matter</i>	pył zawieszony
<b>PROKAS-V</b>	<i>Programm zur Berechnung von KFZ-bedingten Abgaskonzentrationen an Strassen</i>	system do obliczania poziomu stężenia gazów spalinowych z silników mechanicznych
<b>PUFFER</b>	<i>nazwa własna</i>	model wykorzystywany do opisu rozprzestrzeniania się zanieczyszczeń w kanionie ulicznym
<b>QC/QA</b>	<i>Quality Control/Quality Assurance</i>	kontrola i zapewnienie jakości wyników
<b>RBF</b>	<i>Radial Basis Functions</i>	metoda funkcji podstaw radialnych
<b>SLAQ</b>	<i>Street Level Air Quality</i>	indeks jakości powietrza ulicznego
<b>SR</b>	<i>Sampling Rate</i>	szybkość pobierania analitu
<b>SSN</b>		sztuczne sieci neuronowe
<b>STAR-CD</b>	<i>nazwa własna</i>	model dynamiki płynów wykorzystywany do opisu transportu zanieczyszczeń powietrza
<b>STREET</b>	<i>nazwa własna</i>	model wykorzystywany do szacowania poziomu zanieczyszczeń powietrza pochodzących z ruchu ulicznego
<b>STREET BOX</b>	<i>nazwa własna</i>	przestrzenny model służący do opisu transportu zanieczyszczeń pochodzących z ruchu ulicznego
<b>STREET-SRI</b>	<i>nazwa własna</i>	model wykorzystywany do szacowania jakości powietrza w kanionach ulicznych
<b>TASCflow</b>	<i>nazwa własna</i>	model wykorzystywany do szacowania i przewidywania zjawisk dyspersji zanieczyszczeń powietrza w kanionach ulicznych

*Spis skrótów i akronimów. cd.*

<b><i>TD</i></b>	<b><i>Thermal Desorption</i></b>	desorpcja termiczna
<b><i>TWA</i></b> <i>concentration</i>	<b><i>Time Weighted Average</i></b> <i>concentration</i>	średnie wazone w czasie stężenie
<b><i>UK DMRB</i></b>	<b><i>Design Manual for Road</i></b> <b><i>and Bridges screening</i></b> <i>model</i>	model wykorzystywany do przewidywania poziomu stężeń zanieczyszczeń powietrza w pobliżu dróg
<b><i>UK AQI</i></b>	<b><i>UK Air Quality Index</i></b>	brytyjski indeks jakości powietrza
<b><i>WWA</i></b>		wielopierscieniowe węglowodory aromatyczne
<b><i>TRI</i></b>	<b><i>Toxic Release Inventory</i></b>	spis źródeł emisji związków toksycznych

## I CZESC TEORETYCZNA

### 1.0 Wstep

Postępująca urbanizacja coraz większych obszarów należy traktować jako poważne zagrożenie dla środowiska. Szacuje się, iż obecnie około 75% ludności w Europie żyje na obszarach miejskich, a do 2020 roku odsetek ten wzrośnie do 80% [1]. W rezultacie ekspansja miejska, wywiera ogromny wpływ na środowisko, oddziałuje również bezpośrednio na jakość życia ludzi mieszkających na obszarach zurbanizowanych oraz w ich otoczeniu.

Postęp cywilizacyjny sprawia, iż do atmosfery emitowana jest szeroka gama związków chemicznych. Do tej grupy związków zalicza się również lotne związki organiczne (*LZO*), które z punktu widzenia jakości powietrza atmosferycznego oraz ze względu na ich istotną rolę w chemizmie atmosfery, mają szczególne znaczenie. Lotne związki organiczne uwalniane są do atmosfery z wielu źródeł zarówno kontrolowanych jak i niekontrolowanych. Z powodu swojej stosunkowo wysokiej lotności oraz dużej preżności par są związkami dominującymi w atmosferze. Mogą przemieszczać się na obszary znacznie oddalone od źródeł emisji zwiększając w ten sposób ryzyko narazenia populacji na negatywne działanie tych związków. Zarówno powszechność występowania jak i właściwości *LZO* powodują, iż ludzie zamieszkujący dany obszar są w większym stopniu narażeni na negatywne działanie tych zanieczyszczeń. Problemy związane z obecnością *LZO* w środowisku dotyczą zarówno problemów zdrowotnych ludności (rozwój chorób cywilizacyjnych bezpośrednio związanych z narażeniem na działanie *LZO*) ale mają również istotny wpływ na proces tworzenia się ozonu (w warstwie troposfery), oraz powstawania prekursorów aerozoli miejskich w wyniku procesów fotochemicznych.

Zagrożenie jakie mogą stanowić *LZO* ilustruje fakt, że w spisie źródeł emisji związków toksycznych (*TRI*), zebranych dla największych źródeł emisji w USA w 1992 r., *LZO* stanowią 32% ogólnej liczby związków. Spośród substancji zanieczyszczających atmosferę 60% to *LZO*, zaś wśród związków rakotwórczych, zawartych w spisie związków toksycznych aż 73% stanowią lotne związki organiczne [2]. Także wyniki prac badawczych przeprowadzonych przez komisję zajmującą się oceną jakości powietrza (*Air Resources Board*) w Stanach Zjednoczonych Ameryki [3] potwierdzają, że obecne w środowisku *LZO* mogą wpłynąć na podwyższenie poziomu ryzyka zachorowań na raka (Tabela 1). Staże się więc oczywiste, iż dbając o środowisko i chcąc ocenić stopień

narazenia endemicznego populacji na obecność *LZO* w środowisku, niezbędne jest monitorowanie poziomu stężeń tych zanieczyszczeń. W konsekwencji, pomiary poziomu *LZO* w powietrzu atmosferycznym stają się obowiązkowe i służą zarówno do określenia źródeł i mechanizmów transportu zanieczyszczeń, oceny wpływu tych zanieczyszczeń na środowisko i organizmy żywe, jak również do opracowania strategii ograniczania ich niekorzystnego wpływu na organizmy żywe.

**Tabela 1.** Oszacowane, średnie ważone dla populacji, ryzyko zachorowania na raka spowodowane narazieniem na oddziaływanie lotnych związków organicznych obecnych w środowisku na poziomie stężeń rzędu 1 ppb [4]

Związek	Potencjalne ryzyko zachorowania na raka (na milion osób)
benzen	220
tlenek etylenu	80
tetrachlorek węgla	10
dichlorometan	10
dichloroetylen	10
dibromoetylen	4
trichloroetylen	2
chloroform	1

## 2.0 Ocena jakości powietrza atmosferycznego

Występowanie szeregu zanieczyszczeń w powietrzu atmosferycznym, szczególnie na obszarach zurbanizowanych i uprzemysłowionych, stanowi impuls do podejmowania różnego typu działań w zakresie ochrony powietrza. Rozwój aktywności w tym zakresie doprowadził do utworzenia systemów zarządzania jakością powietrza ( *AQMS* ), które mają umożliwić uzyskanie informacji o poziomie stężeń wybranych zanieczyszczeń.

Zgodnie z Dyrektywą Parlamentu Europejskiego i Rady - COM (2005)0447 – C6-0356/2005 – 2005/0183(COD) - w sprawie jakości powietrza atmosferycznego i w sprawie czystszej powietrza, termin „powietrze atmosferyczne” służy do określenia powietrza na zewnątrz budynków, zawartego w troposferze, z wyjątkiem miejsc pracy. Dodatkowo w dyrektywie zawarto definicje średniego składu tak zwanego powietrza czystego, które

stanowi wzorzec do oceny stopnia zanieczyszczenia powietrza atmosferycznego. Odstępstwa od tego składu świadczą o zanieczyszczeniu powietrza atmosferycznego [5].

Podstawowymi aktami prawnymi dotyczącymi oceny i zarządzania jakością powietrza atmosferycznego dla krajów Unii Europejskiej (UE) jest Dyrektywa Ramowa Unii Europejskiej (96/62/EC) oraz późniejsze tak zwane dyrektywy córki.

W Dyrektywie Ramowej Unii Europejskiej określono poziomy substancji szkodliwych w powietrzu atmosferycznym, ujednolicono metody oceny jakości powietrza i zarządzania jakością powietrza w celu ochrony zdrowia ludzkiego i zachowania ekosystemów. Nalożono obowiązek przygotowania wykazu stref i aglomeracji, w których jakość powietrza nie odpowiada przyjętemu kryterium oraz do przedstawienia propozycji programów naprawczych dla tych obszarów. Dodatkowo w Dyrektywie Ramowej Unii Europejskiej określone zostały cele, których realizacja pozwala uniknąć, zminimalizować oraz zapobiec szkodliwym skutkom zanieczyszczenia powietrza atmosferycznego na ludzkie zdrowie i środowisko jako całości [6].

Polska będąc członkiem UE zobowiązana jest do ustanowienia i przestrzegania kryteriów oceny jakości powietrza oraz do prowadzenia systemu monitoringu poziomu zanieczyszczenia w powietrzu atmosferycznym.

Oceny jakości powietrza dokonuje się z uwzględnieniem odpowiednich grup kryteriów, obejmujących pomiary poziomu wybranych zanieczyszczeń.

## **2.1. Kryteria w systemach oceny jakości powietrza atmosferycznego**

Oceny jakości powietrza atmosferycznego dokonuje się w strefach (Ustawa – Prawo ochrony środowiska z dnia 27 kwietnia 2001 r. (Dz. U. Nr 62, poz. 627), w odniesieniu do:

- dopuszczalnych poziomów substancji w powietrzu powiększonych o margines tolerancji – to jest poziomów substancji, które powinny być osiągnięte w określonym terminie i nie powinny zostać przekraczane po tym terminie;
- dopuszczalnych poziomów substancji w powietrzu określonych dla terenu kraju ze względu na ochronę zdrowia ludzi oraz ze względu na ochronę roślin, a także w odniesieniu do alarmowych poziomów niektórych substancji;
- docelowych poziomów substancji w powietrzu – to jest poziomów substancji, które mają zostać osiągnięte za pomocą ekonomicznie uzasadnionych działań technicznych i technologicznych w określonym czasie;

- poziomów celów długoterminowych substancji w powietrzu – to jest poziomów substancji w powietrzu, poniżej których, zgodnie ze stanem współczesnej wiedzy, bezpośredni szkodliwy wpływ na zdrowie ludzi lub środowisko jako całość jest mało prawdopodobny; cel ten ma być osiągnięty w długim okresie czasu, z wyjątkiem sytuacji, kiedy nie może być osiągnięty za pomocą ekonomicznie uzasadnionych działań technicznych i technologicznych.

Pod kątem ochrony zdrowia oraz ochrony roślin, ocena jakości powietrza atmosferycznego obejmuje pomiary poziomu stężeń wybranych zanieczyszczeń. W Tabeli 2 zestawiono zanieczyszczenia, które są przedmiotem monitoringu w celu oceny jakości powietrza atmosferycznego.

**Tabela 2.** Wykaz zanieczyszczeń, które są przedmiotem monitoringu w celu oceny jakości powietrza atmosferycznego

Kryterium oceny	Monitorowane zanieczyszczenia
ochrona zdrowia człowieka	ditlenek azotu ditlenek siarki tlenek węgla benzen ozon pył zawieszony (PM <sub>2,5</sub> , PM <sub>10</sub> ) ołów, arsen, kadm, nikiel, benzo(a)piren w pyłach zawieszonych (PM <sub>10</sub> )
ochrona roślin	ditlenek siarki tlenki azotu ozon

## 2.2 Ocena poziomu zawartości substancji z grupy *BTEX* w powietrzu atmosferycznym

Oceniając jakość powietrza atmosferycznego, porównuje się otrzymane poziomy stężenia analitów z dopuszczalnymi wartościami poziomów stężeń substancji zawartych w aneksie I do Dyrektywy Ramowej. Lista zanieczyszczeń zawarta w aneksie obejmuje między innymi benzen, który w 2001 roku, decyzją Parlamentu Europejskiego i Rady nr 2455/2001/WE został umieszczony w wykazie substancji niebezpiecznych wraz z ich klasyfikacją i oznakowaniem jako substancja rakotwórcza kategorii 1. Zgodnie z kryterium i sposobem klasyfikacji substancji rakotwórczych, określonym przez rozporządzenie

Ministra Zdrowia z dnia 2 września 2003 r. ze zm. (Dz. U. Nr 171, poz. 1666) jest to substancja o udowodnionym działaniu rakotwórczym dla człowieka.

Dopuszczalne wartości poziomu stężenia benzenu, odpowiednio w powietrzu atmosferycznym na terenie kraju i w powietrzu na obszarach ochrony uzdrowiskowej, określone w dziennikach ustaw z 2002 roku (Dz. U. Nr 87, poz. 798; Dz. U. Nr 87, poz. 796; Dz. U. Nr 1, poz. 12) przedstawiono w Tabeli 3.

**Tabela 3.** Dopuszczalny poziom stężenia benzenu w powietrzu atmosferycznym dla obszaru całego kraju i obszarów ochrony uzdrowiskowej

Analit	Typ obszaru	Okres usredniania wyników pomiarów	Dopuszczalny poziom substancji w powietrzu [ $\mu\text{g m}^{-3}$ ]	Dopuszczalna czestosc przekroczenia dopuszczalnego poziomu w roku kalendarzowym <sup>a</sup>	Margines tolerancji [%]/ [ $\mu\text{g m}^{-3}$ ]	
					2009	2010
benzen	obszar kraju	rok kalendarzowy	5 <sup>b</sup>	-	20/1	0
	obszar ochrony uzdrowiskowej		4	-	-	-

<sup>a</sup> czestosc przekroczenia odnosi sie do poziomu dopuszczalnego wraz z marginesem tolerancji

<sup>b</sup> poziom dopuszczalny ze wzgledu na ochrone zdrowia ludzi

Dodatkowo w Rozporządzeniu Ministra Środowiska z dnia 5 grudnia 2002 roku w sprawie wartości odniesienia dla niektórych substancji w powietrzu, znajdują się informacje dotyczące dopuszczalnych stężeń analitów z grupy BTEX. Dane te dla różnych okresów pomiarowych przedstawiono w Tabeli 4.

**Tabela 4.** Dopuszczalne wartości stężeń dla związków z grupy BTEX w powietrzu atmosferycznym dla terenu kraju

Nazwa substancji	Wartosci odniesienia [ $\mu\text{g m}^{-3}$ ] usrednione dla różnego czasu	
	1 godzina	rok kalendarzowy
benzen	30	5
etylobenzen	500	38
toluen	100	10
ksyleny ? izomerów	100	10

## 2.3 Indeksy jakości powietrza

Jakość powietrza to termin powszechnie stosowany do określenia stopnia zanieczyszczenia powietrza atmosferycznego. W celu dokonania prostej charakterystyki jakości powietrza atmosferycznego w odniesieniu do danego obszaru wprowadzono parametry określane mianem indeksu jakości powietrza (*AQI*). Parametr ten obrazuje aktualną jakość powietrza atmosferycznego osobom nie posiadającym specjalistycznej wiedzy z zakresu oceny poziomu zanieczyszczeń i dopuszczalnych stężeń poszczególnych ksenobiotyków. Indeks jakości powietrza jest obecnie szeroko wykorzystywanym narzędziem do prostego i zrozumiałego informowania społeczeństwa o krótkoterminowych (dobowych, godzinowych) stanach jakości powietrza. Pozwala on także na powiązanie informacji o jakości powietrza ze skutkami zdrowotnymi oraz wprowadzenie aspektu doradczego ułatwiającego użytkownikom dopasowanie swego zachowania do istniejącego stanu jakości powietrza.

Indeks jakości powietrza jest wskaźnikiem jakości powietrza obliczanym na podstawie danych pomiarowych dla wybranych zanieczyszczeń i przenoszącym ich stężenie (zawartość) na prostą skalę indeksową. Skala indeksowa uwzględnia zarówno wartości normatywne, jak i efekty zdrowotne, które mogą wystąpić w ciągu kilku godzin lub dni po ekspozycji na zanieczyszczenie powietrza. W większości wypadków ogólna wartość indeksu odpowiada wartości indeksu dla „najgorszego zanieczyszczenia” (zanieczyszczenia, którego poziom stężenia jest najwyższy w porównaniu z regulowanymi wartościami).

W Europie jak do tej pory nie obowiązuje jeden wspólny indeks jakości powietrza. Zarówno poziomy stężenie wybranych zanieczyszczeń na podstawie, których obliczona jest wartość liczbową wskaźnika jakości powietrza jak i kryteria na podstawie których ustala się wartości kryterialne są zmienne. W Tabeli 5 przedstawiono wartości wybranych indeksów jakości powietrza atmosferycznego dla różnych zanieczyszczeń i czasów uśredniania i tak na przykład francuski indeks jakości powietrza (*ATMO*) określany jest wyłącznie dla czterech zanieczyszczeń, w odróżnieniu do brytyjskiego indeksu jakości powietrza, w którym uwzględnia się pięć wybranych zanieczyszczeń [7-9].

Ze względu na duże zróżnicowanie metod indeksowania jakości powietrza w Europie, podjęto próby ujednoczenia w sposobie przedstawiania informacji o aktualnym stanie jakości powietrza atmosferycznego. W ramach projektu *CITEAIR* opracowywany jest powszechny indeks jakości powietrza (*CAQI*) dla krajów Europy [10].

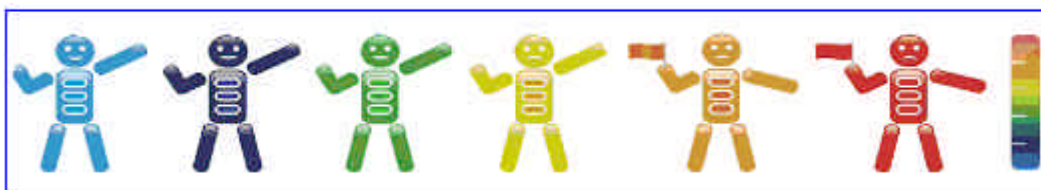


Również na terenie aglomeracji Trójmiejskiej wprowadzono indeks jakości powietrza. Liczbowa wartość indeksu jest wyznaczana co 1 godzinę dla następujących substancji:

- ditlenek azotu;
- ditlenek siarki;
- pył zawieszony o wielkości cząstek poniżej 10 µm (PM<sub>10</sub>);
- benzenu.

Dla każdej substancji wartość indeksowa jest nadawana jest na podstawie przedziału wyliczonych stężeń. Następnie wybierana jest najwyższa wartość indeksu w danej godzinie oraz określana jest substancja dominująca czyli taka dla której indeks w danej godzinie jest najbardziej niekorzystny. Dodatkowo, w celu informacji społeczeństwa o jakości powietrza dla następnego dnia, stworzono system prognoz korzystając z modelu CALMET/CALPUFF w oparciu o prognozy meteorologiczne opracowanych przez Interdyscyplinarne Centrum Modelowania Matematycznego i Komputerowego (ICM) oraz bazy danych dotyczącej punktowych, liniowych i powierzchniowych źródeł emisji dla aglomeracji Gdanskiej i Tczewa.

Przedstawienie stanu jakości powietrza na terenie województwa Pomorskiego zostało rozwiązane przez wizualizację indeksu jakości powietrza w postaci „Atmoludka” – postaci, która przybiera różne pozy i kolory w zależności od poziomu zanieczyszczeń (Rysunek 1). Informacje o stanie powietrza dostępne są na stronie domowej fundacji Agencja Monitoringu Regionalnego Atmosfery Aglomeracji Gdanskiej (ARMAAG) jak również w urzędach miejskich (Gdańsk, Gdynia).



Kolor	Informacja o stanie powietrza
niebieski ciemnoniebieski	jest bardzo dobrze, możesz korzystać ze "świeżego" powietrza bez ograniczeń
zielony	osoby wrażliwe (dzieci, osoby starsze) powinny ograniczyć aktywność ruchową w pobliżu ruchliwych szlaków komunikacyjnych
żółty	wybieraj na spacer tereny odległe od ulic o dużym natężeniu ruchu i dzielnic mieszkaniowych opalanych węglem;
pomarańczowy	aktywność ruchowa na wolnym powietrzu wskazana tylko dla osób zdrowych, zostaw samochód w domu

**Rysunek 1.**

czerwony	jeżeli masz kłopoty ze zdrowiem pozostan w domu, w razie dolegliwości skontaktuj się ze swoim lekarzem, zamknij okna; jeżeli jesteś zdrowy zostaw samochód w domu, skorzystaj z transportu publicznego lub roweru
----------	---

**Rysunek 1.cd.** Wizualizacja wartości liczbowych indeksu jakości powietrza na terenie województwa Pomorskiego [11]

### 3.0 Źródła emisji związków z grupy *BTEX* do powietrza atmosferycznego

Związki z grupy *BTEX* obecne w powietrzu atmosferycznym, zmieniając naturalny skład atmosfery, mogą w sposób negatywny oddziaływać na zdrowie człowieka lub / i na całość środowiska przyrodniczego. Ze względu na źródła pochodzenia związków z grupy *BTEX*, wyróżnia się naturalne źródła emisji zanieczyszczeń, w tym pożary lasów i procesy biologiczne, oraz antropogeniczne źródła emisji *LZO* [12,13].

Przyjmuje się, iż około 72% związków z grupy *BTEX* obecnych w powietrzu atmosferycznym, jest pochodzenia antropogenicznego, pozostałe 28% związane są z naturalnymi źródłami emisji zanieczyszczeń [14]. Udział poszczególnych grup antropogenicznych źródeł emisji związków z grupy *BTEX* do powietrza atmosferycznego przedstawiono na Rysunku 2. Analizując przedstawione dane można stwierdzić, iż dominującym źródłem emisji związków z grupy *BTEX* są procesy niekompletnego spalania paliw stałych i płynnych i stanowią one aż 76% wszystkich źródeł emisji *BTEX*. Z tego aż 56% stanowi emisja związana ze spalinami samochodowymi.

### 3.1 Ruch uliczny jako potencjalnie główne źródło emisji związków z grupy *BTEX* do powietrza atmosferycznego

Emisja zanieczyszczeń ze źródeł motoryzacyjnych, jest przykładem emisji niskiej. Ten typ emisji ma bezpośredni wpływ na ludzi zarówno tych biorących udział w ruchu jak tych którzy są mieszkańcami obszarów sąsiadujących z infrastrukturą drogową. Sytuacja ta jest szczególnie uciążliwa w aglomeracjach miejskich o dużym natężeniu ruchu samochodowego gdzie dodatkowym czynnikiem potęgującym wpływ emisji niskiej jest kanionowa zabudowa ulic ograniczająca dyspersję zanieczyszczeń ze źródeł motoryzacyjnych.

**Tabela 5. Wartości wybranych indeksów jakości powietrza atmosferycznego dla różnych zanieczyszczeń i okresów usredniania stężenia**

Skala oceny	Kategoria indeksu			Monitorowane związki i zakresy ich stezen [ $\mu\text{g m}^{-3}$ ] / okres usredniania wynikóv pomiaróv															
				O <sub>3</sub> / 1h			NO <sub>2</sub> / 1h			SO <sub>2</sub> / 1h			CO / 8h			PM10 / 24h			
	1	2	3	*	1	2	3	1	2	3	**	1	2	3	1	2	3	1	2
1	NISKI	BARDZO DOBRY	BARDZO DOBRY	0-32	0-29	0-32	0-95	0-29	0-24	0-88	0-39	-	0-3,8	-	0-0,9	0-21	0-9	0-9	
2			DOBRY	33-66	30-54	33-64	96-190	30-54	25-49	89-176	40-79	-	3,9-7,6	-	1,0-1,9	22-42	10-19	10-19	
3		ZADOWA - LAJACY	67-99	55-79	65-119	191-266	55-84	50-99	177-265	80-119	-	7,7-11,5	-	2,0-3,9	43-64	20-29	20-34		
4	UMIARKOWANY	DOBRY	DOSTATE - CZNY	100-126	80-104	120-179	267-381	85-109	100-199	266-354	120-159	-	11,6-13,4	-	4,0-9,9	65-74	30-39	35-49	
5			SREDNI	ZLY	127-152	105-129	180-239	382-477	110-134	200-499	355-442	160-199	-	13,5-15,4	-	10,0-29,9	75-86	40-49	50-99
6		BARDZO ZLY	153-179	130-149	= 240	478-572	135-164	= 500	443-531	200-249	-	15,5-17,3	-	= 30	87-96	50-64	= 100		

**Tabela 5. cd.**

<b>7</b>	<b>WYSOKI</b>	<b>MIERNY</b>	-	180-239	150-179	-	573-635	165-199	-	532-708	250-299	-	17,4-19,2	-	-	97-107	65-79	-
<b>8</b>		<b>SLABY</b>	-	240-299	180-209	-	636-700	200-274	-	709-886	300-399	-	19,3=21,2	-	-	108-118	80-99	-
<b>9</b>			-	300-359	210-239	-	701-763	275-399	-	887-1063	400-499	-	21,3-23,1	-	-	119-129	100-124	-
<b>10</b>	<b>BARDZO WYSOKI</b>	<b>BARDZO SLABY</b>	-	=300	=240	-	=764	=400	-	=1064	=500	-	=23,2	-	-	=130	=125	-

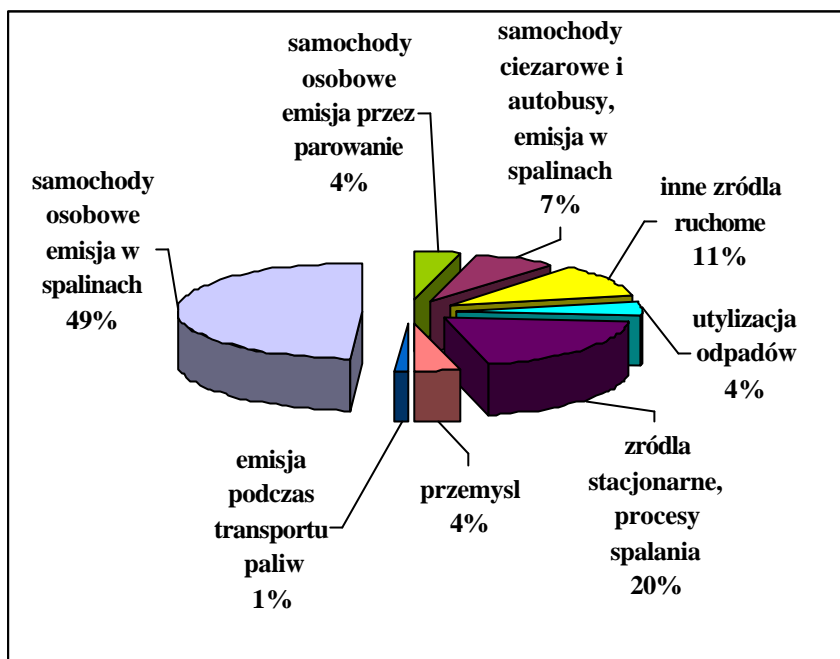
1- **UKAQI** – brytyjski indeks jakości powietrza

2- **ATMO** – francuski indeks jakości powietrza

3 – **LQI** (Luftqualitätsindex) – niemiecki indeks jakości powietrza dla Dolnej Saksonii

\* - indeks dla ozonu wyliczany jest zarówno dla stężenia 1 godzinnego, jak i dla 8 godzinnego stężenia

\*\* - 15 minutowy czas usredniania wyników pomiarów



**Rysunek 2.** Udziały poszczególnych źródeł w całkowitej emisji związków z grupy BTEX do powietrza atmosferycznego [15]

Opisując wpływ transportu drogowego na środowisko można mówić o [16]:

- **bezpośrednim wpływie** w wyniku:
  - zanieczyszczenia powietrza przez składniki gazów spalinowych;
  - wytwarzania i wzniesienia pyłów;
  - wycieków i parowania paliwa i płynów eksploatacyjnych;
  - powodowania hałasu i drgan nawierzchni;
  - promieniowania elektromagnetyczne;
  - wypadków transportowych;
- **pośrednim wpływie** na skutek:
  - oddziaływania infrastruktury transportu na środowisko;
  - oddziaływania procesów projektowania, wytwarzania, zużycia i utylizacji pojazdów, infrastruktury i bazy obsługowej transportu;
  - oddziaływania spowodowanego czynnikami socjologicznymi i cywilizacyjnymi.

Rosnąca z roku na rok liczba samochodów poruszających się po drogach sprawia, że nasila się problem zanieczyszczenia powietrza. Prowadzi to również do upowszechnienia się opinii, iż pojazdy samochodowe stanowią poważny problem ekologiczny, szczególnie dla dużych miast.

Rozwój motoryzacji w Polsce w latach 2000 – 2007 obrazują dane przedstawione na Rysunku 3. Mimo systematycznego przyrostu liczby pojazdów liczba samochodów przypadających na 1000 mieszkańców jest jedna z najniższych w Unii Europejskiej [17].

W efekcie, obserwuje się rosnące zainteresowanie zanieczyszczeniem powietrza atmosferycznego, w tym związkami chemicznymi emitowanymi przez pojazdy samochodowe.

Główne typy zanieczyszczeń emitowanych do atmosfery to:

- związki o charakterze prekursorów ozonu troposferycznego – substancje, które pod wpływem promieniowania słonecznego biorą udział w tworzeniu ozonu w warstwie przyziemnej (33 związki chemiczne, w tym ditlenek węgla, tlenki azotu, związki z grupy *BTEX*, węglowodory oprócz metanu ogółem);
- substancje eutrofizujące – substancje powodujące wzrost stężenia związków biogennych w środowisku (tlenki azotu, amoniak);
- substancje posiadające właściwości kwasotwórcze – substancje, które w kontakcie z wilgocią (para wodna), przy udziale metali zawartych w pyłach, jako katalizatorów ulegają reakcjom utleniania, tworząc kwaśne deszcze (tlenki siarki, tlenki azotu);
- pył zawieszony – substancja negatywnie oddziałująca na organizmy żywe (cząstki materii powstające w wyniku emisji pierwotnej lub w procesach utleniania substancji kwasotwórczych i *LZO*).

Udziały poszczególnych sektorów gospodarki, w tym transportu samochodowego w emisji zanieczyszczeń do powietrza atmosferycznego przedstawiono na Rysunku 4.

W spalinach z silników samochodowych zidentyfikowano ponad 200 związków organicznych, wśród których szczególne miejsce zajmują benzen i jego alkilopochodne: toluen, *m,p,o*-ksylen, etylobenzen, izopropylobenzen, 1,2,4- i 1,3,5-trimetylobenzen [18].

Skład gazów spalinowych emitowanych z układu wylotowego zależy w dużym stopniu od typu silnika. Informacje o średnim składzie spalin wytwarzanych przez dwa różne typy silników przedstawiono w Tabeli 6. Porównując średni skład spalin wytwarzanych przez dwa typy silników, można stwierdzić, iż pojazdy samochodowe z silnikami z zapłonem iskrowym, wnoszą większy ładunek zanieczyszczeń do atmosfery, w porównaniu z emisją z silników z zapłonem samoczynnym.

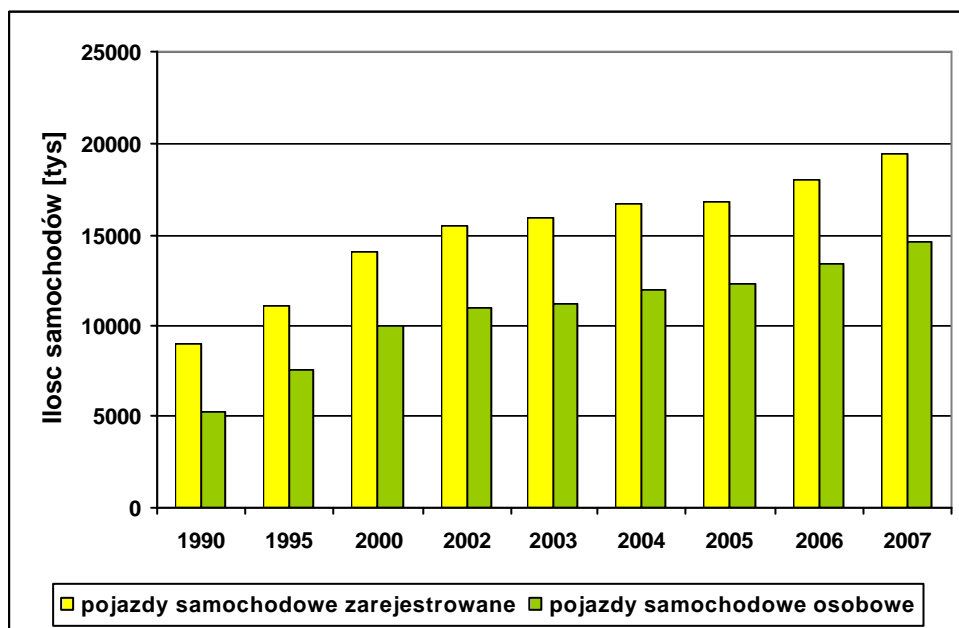
Benzen występujący w gazach odlotowych silników spalinowych w około w trzydziestu procentach pochodzi z benzenu pierwotnie zawartego w paliwie. Pozostałe 70% benzenu powstaje w trakcie pracy silników pojazdów mechanicznych w procesach:

- dealkilacji - poprzez pirolizę głównie toluenu, ksyleny lub innych alkilopochodnych benzenu;
- pirolizy wielopierscieniowych węglowodorów aromatycznych;
- termicznej cyklizacji w wysokiej temperaturze z węglowodorów alifatycznych.

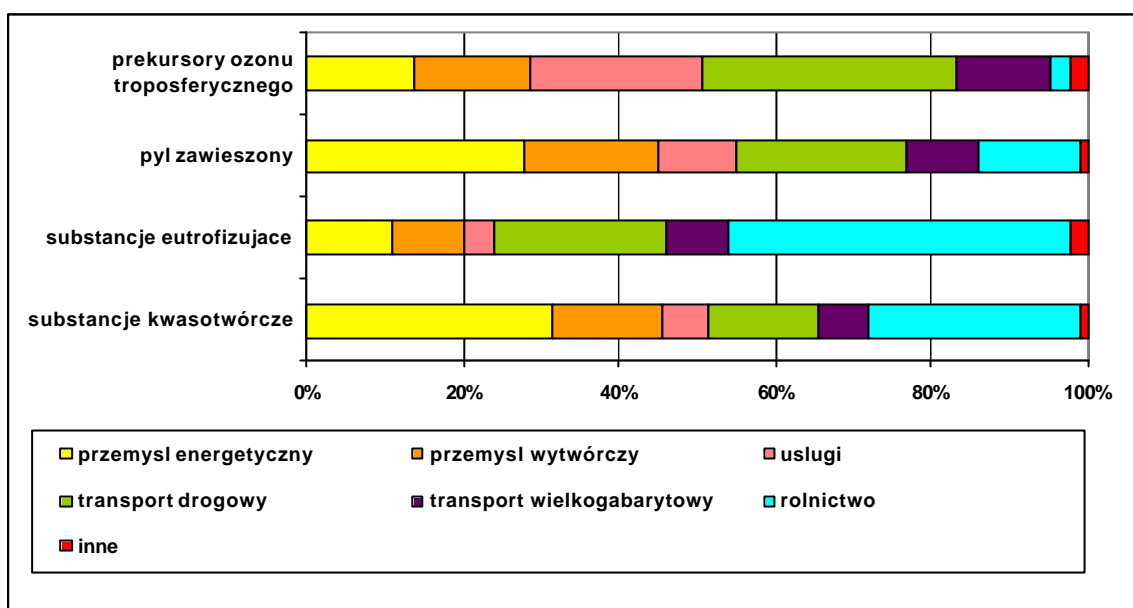
Ilość emitowanego benzenu i jego alkilopochodnych zależy również od warunków pracy silnika samochodowego, związanego ze specyfiką ruchu miejskiego, to jest [19]:

- niestabilnymi warunkami pracy silnika – brak płynności ruchu, częste przyspieszanie i hamowanie;
- dużym udziałem pracy silnika na biegu jałowym i z małym obciążeniem;
- częstymi rozruchami silnika;
- dużym udziałem jazdy przy silniku o zbyt niskiej temperaturze;
- wydłużonym okresem osiągnięcia przez układ oczyszczania spalin temperatury niezbędnej dla skutecznej pracy.

W krajach UE, zwłaszcza na obszarach o wysokiej gęstości zaludnienia, ruch pojazdów mechanicznych jest źródłem około 80-85% całkowitej emisji benzenu [1].



Rysunek 3. Pojazdy mechaniczne zarejestrowane w Polsce wg GUS (2007) [17]



**Rysunek 4.** Procentowy udział poszczególnych sektorów gospodarki w całkowitej emisji głównych typów zanieczyszczeń do powietrza atmosferycznego [1]

**Tabela 6.** Średni skład spalin wytwarzanych przez te dwa typy silników (z zapłonem iskrowym i zapłonem samoczynnym) [20]

Składnik spalin	% w sumarycznej objętości		Toksyczność emitowanego składnika spalin
	Silnik o zapłonie iskrowym	Silnik o zapłonie samoczynnym	
azot	71,0÷76,0	76,0÷77,0	nietoksyczny
tlen	0,1÷2,0	10,0÷16,0	nietoksyczny
para wodna	7,0÷11,0	3,5÷5,0	nietoksyczny
ditlenek węgla	6,5÷14,0	3,5÷7,0	nietoksyczny
wodór	0,1÷4,0	0,0÷0,1	nietoksyczny
tlenek węgla	2,0÷10,0	0,01÷0,4	toksyczny
tlenki azotu	0,0÷0,8	0,0÷0,5	toksyczny
weglowodory	0,1÷1,0	0,01÷0,4	toksyczny
aldehydy	0,0÷0,3	0,0÷0,03	toksyczny
ditlenek siarki	ok. 0,01	ok. 0,04	toksyczny
sadza	0,0÷0,04	0,01÷1,1	toksyczny



#### 4.0 Wpływ związków z grupy *BTEX* na środowisko nieożywione i organizmy żywe

Lotne związki organiczne, odgrywają istotną rolę w chemii środowiska. Mogą one w różny sposób oddziaływać zarówno na abiotyczną jak i biotyczną część środowiska. Związki z grupy *LZO* stanowią substraty dla szeregu procesów chemicznych, którym ulegają zanieczyszczenia emitowane do atmosfery, powodując formowanie tak zwanych zanieczyszczeń wtórnych [21-23].

W przypadku rozpatrywania ich wpływu na część nieożywioną środowiska należy rozważyć:

- udział *LZO* o charakterze prekursorów w tworzeniu smogu fotochemicznego [24,25],
- udział *LZO* w tworzeniu efektu cieplarnianego [26],
- wpływ *LZO* na niszczenie ozonu w stratosferze [27].

Nie bez znaczenia jest również wpływ *LZO* na organizmy żywe w tym na zdrowie ludzkie. Związki z grupy *LZO* mogą przeniknąć do wnętrza organizmu człowieka z poszczególnych elementów środowiska, stanowiąc zagrożenie dla zdrowia i życia człowieka. Drogi przedostawania się *LZO* do organizmu człowieka przedstawiono na Rysunku 5. Związki te mogą być odpowiedzialne za występowanie dwóch rodzajów efektów zdrowotnych: chronicznych oraz ostrych. Ponadto posiadają zdolność do kumulowania się w organizmach żywych zwiększając ryzyko zachorowań na choroby nowotworowe.

Ekspozycja endemiczna człowieka na związki z grupy *BTEX* może prowadzić do wystąpienia poważnych skutków zdrowotnych. Stopień narazenia organizmu zależy przede wszystkim od okresu ekspozycji oraz poziomu stężeń związków przenikających do organizmu. Główną drogą transportu związków z grupy *BTEX* do organizmu człowieka jest układ oddechowy wraz z wdychanym powietrzem. Jeżeli dyfuzja z powietrza zachodzi poprzez skórę, wówczas wpływ na intensywność procesu mają takie czynniki jak wilgotność i stopień uszkodzenia skóry oraz miejsce kontaktu toksyny z ciałem. Znacznie mniejsze dawki związków z grupy *BTEX* mogą przedostawać się do organizmu drogą pokarmową.

Do najbardziej narazonych układów na wystąpienie efektów toksycznych, należą układ oddechowy, krwionośny oraz nerwowy.

Związki z grupy *BTEX* obecne w organizmie człowieka, wywołują objawy zatrucia takie jak [28-30]:

- arytmia i sciskanie w klatce piersiowej;

- uposledzenie szpiku kostnego;
- podrażnienie błon śluzowych, które może powodować:
  - łzawienie oczu;
  - zaczerwienienie spojówek;
  - kaszel;
  - ból gardła;
  - zapalenie skóry;
  - zanik węchu;
- działanie neurotoksyczne;
- zawroty i bóle głowy;
- nudności i wymioty;
- zaburzenie w reprodukcji.

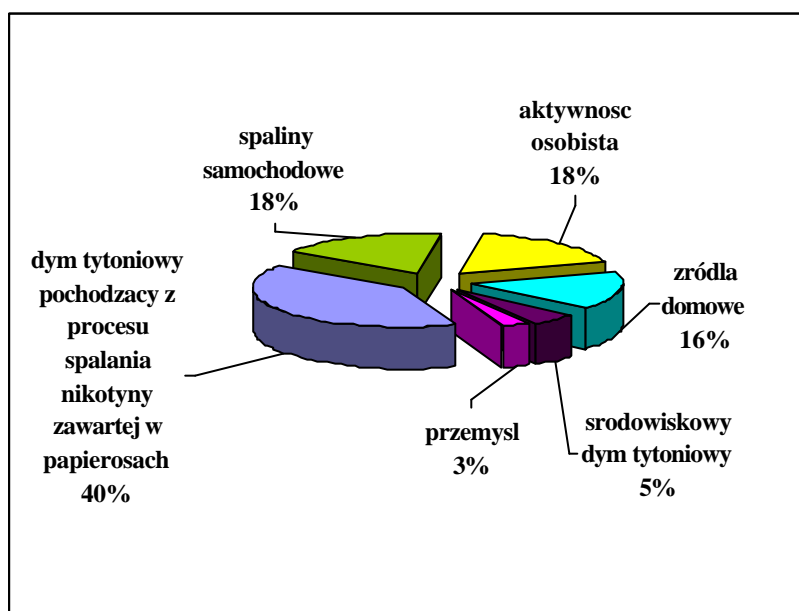
Dla człowieka najbardziej niebezpiecznym związkami z grupy *BTEX* jest benzen. Należy on do związków o udowodnionych właściwościach rakotwórczych i genotoksycznych (bezpośrednio reaguje z kwasem dezoksyrybonukleinowym) [31]. Organizm człowieka jest narażony na negatywne oddziaływanie benzenu podczas wykonywania prac domowych lub też uczestnicząc w ruchu ulicznym. Udziały poszczególnych źródeł benzenu w ekspozycji endemicznej człowieka przedstawiono na Rysunku 6. Już krótkookresowa ekspozycja organizmu człowieka na benzen wywołuje bóle głowy, zmęczenie, osłabienie i kłopoty z koncentracją. Narazenie inhalacyjne człowieka na wysokie stężenia benzenu może prowadzić nawet do śmierci. Zależność wielkości narażenia człowieka oraz skutki narażenia od stężenia benzenu w wdychanym powietrzu przedstawiono w Tabeli 7.

Mimo, że pewna część benzenu jest usuwana z organizmu człowieka w postaci niezmienionej, znaczna jego część ulega w organizmie przemianom metabolicznym. Schemat szlaku przemian metabolicznych benzenu w organizmie człowieka przedstawiono na Rysunku 7. Benzen początkowo jest metabolizowany do tlenku benzenu. W kolejnych etapach przemian metabolicznych powstaje między innymi aldehyd *trans*-, *trans* - mikonowy, który jest prekursorem kwasu *trans*-, *trans* - mikonowego. Aldehyd *trans*-, *trans* - mikonowy jest substancją o właściwościach genotoksycznych i to właśnie on może być odpowiedzialny za działanie toksyczne benzenu na szpik kostny [32].

Informacje o poziomach stężeń oraz wielkości dawek śmiertelnych i toksycznych związków z grupy *BTEX* dla populacji zwierząt, przedstawiono w Tabeli 8 [33].



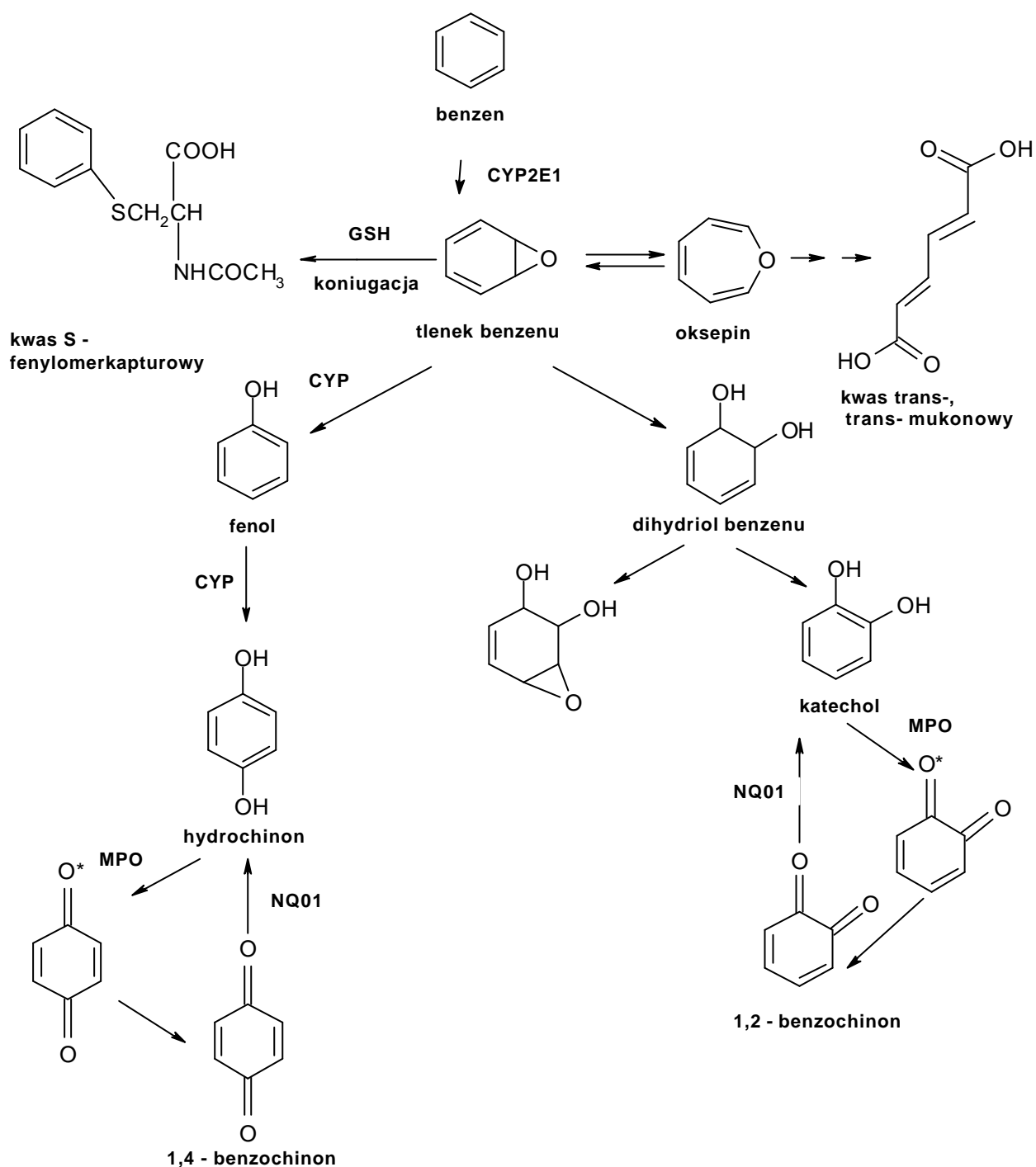
Rysunek 5. Drogi przenikania związków z grupy BTEX do organizmu człowieka [4]



Rysunek 6. Udziały poszczególnych źródeł benzenu w ekspozycji endemicznej człowieka [34]

Tabela 7. Narazenie inhalacyjne ludzi, zależność wielkości narazenia od stężenia benzenu w wdychanym powietrzu [35]

Stężenie [ $\text{mg m}^{-3}$ ] /okres czasu	Skutki narazenia
5	progowe stężenie wyczuwalne zmysłem powonienia
80/8 h	obecność benzenu we krwi, brak objawów
160 ÷ 480/5 h	ból głowy, zmęczenie, nudności, wymioty, osłabienie
1600/1 h	ból
4800/1 h	objawy zatrucia
9600/30 min	oznaki podrażnienia błon śluzowych oczu, dróg oddechowych; może być tolerowane przez okres 0,5 ÷ 1 h
24000/1 h	zagrożenie życia, objawy zatrucia pojawiają się w ciągu 0,5 ÷ 1 h
61000 ÷ 64000/5÷10 min	może spowodować śmierć w ciągu 5 ÷ 10 min narazenia



**Rysunek 7.** Schemat szlaku przemian metabolicznych benzenu w organizmie człowieka [36] (CYP2E1 - cytochrom CYP2E1, CYP - cytochrom P450, GSH- glutation, MPO - mieloperoksydaza, NQO1 - oksydoreduktaza chinonowa)

**Tabela 8.** Poziomy stezeń oraz wielkości dawek śmiertelnych i toksycznych związków z grupy BTEX dla badanej populacji [33]

Poziomy stezeń oraz wielkości dawek śmiertelnych i toksycznych	Benzen	Toluen	Etylobenzen	Ksyleny ? izomerów
Próg wyczuwalności zapachu [mg m <sup>-3</sup> ]	16,25	8,0	0,4-2,6	0,9-9,0
LD <sub>50</sub> (doustnie, szczury) [mg kg <sup>-1</sup> ]	930	5000	3500	4300
LC <sub>50</sub> (inhalacyjnie, szczury) [mg m <sup>-3</sup> ]	32500 (7 h)	15320* (4 h)	17400* (4 h)	22100 (4 h)

\* Najniższe steżenia śmiertelne substancji w warunkach 4 godzinowego narazenia inhalacyjnego szczura (LCLo)

LD<sub>50</sub> - dawka substancji toksycznej, powodująca śmierć 50% badanej populacji, [mg kg<sup>-1</sup>]

LC<sub>50</sub> - steżenie substancji toksycznej, powodujące śmierć 50% badanej populacji, [mg m<sup>-3</sup>]

## 5.0 Monitoring związków z grupy BTEX w powietrzu atmosferycznym

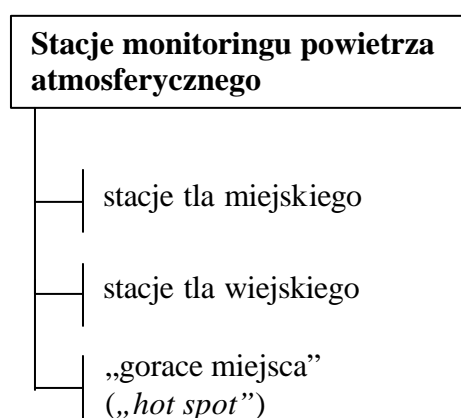
Monitoring atmosfery stanowi bardzo ważne narzędzie wykorzystywane w zakresie zarządzania i oceny ryzyka środowiskowego. Polega on na prowadzeniu systematycznych pomiarów oraz na przetwarzaniu, gromadzeniu i udostępnianiu danych o zmierzonych steżeniach analitów w powietrzu. Podstawowym celem monitorowania jest ocena jakości powietrza atmosferycznego w odniesieniu do norm regulujących dopuszczalne steżenia poszczególnych analitów. Monitoring daje możliwość szacowania zasięgu emisji zanieczyszczeń do powietrza atmosferycznego. Zapewnia również możliwość wczesnego ostrzegania w sytuacji rosnącego poziomu steżenia zanieczyszczeń w powietrzu atmosferycznym i tym samym ułatwia podejmowanie decyzji zmierzających do przywrócenia jakości powietrza atmosferycznego.

Wyróżnia się cztery misje monitoringu atmosfery [37]:

- Misja główna:
  - pozyskiwanie danych poprzez sieci pomiarów automatycznych, manualnych, ze stacji przewoźnych oraz z badań okresowych;
  - stosowanie modeli diagnostycznych dla potwierdzenia czasowej i przestrzennej reprezentatywności pomiarów;
- Misja podstawowa:
  - dokonywanie oceny wpływu bieżących technologii na środowisko;

- rozpowszechnianie informacji o sytuacji bieżącej, tworzenie prognoz krótkoterminowych oraz ostrzeganie w sytuacjach alarmowych;
  - tworzenie stałych raportów z odniesieniem do sytuacji meteorologicznych, porównywanie wyników analiz z pomiarami w innych sieciach;
- Misja ekspercka i prognostyczna:
- przeprowadzanie oceny projektów infrastrukturalnych, przemysłowych;
  - tworzenie prognoz średnio i długoterminowych, wskazywanie kierunków planowania przestrzennego;
- Misja doradcza i szkoleniowa:
- edukacja społeczeństwa, szkolenia władz publicznych;
  - doradztwo przy wprowadzaniu nowych technik i narzędzi informatycznych w monitoringu oceny jakości powietrza atmosferycznego.

Misja główna monitoringu atmosfery realizowana jest w ramach poszczególnych grup stacji monitoringowych, w zależności od typu informacji, które należy uzyskać. Podział stacji monitoringowych w zależności od rodzaju uzyskanych informacji przedstawiono na Rysunku 8.



**Rysunek 8.** Poszczególne grupy stacji monitoringu powietrza atmosferycznego [1]

## 6.0 Pobieranie próbek analitów z grupy *LZO* z powietrza atmosferycznego

Ze względu na to, że stężenie analitów z grupy *LZO* w powietrzu atmosferycznym może ulegać dużym zmianom zarówno w czasie jak i w przestrzeni, odpowiednie urządzenia i metodyki analityczne służące do oceny poziomu stężeń zanieczyszczeń muszą być tak zaprojektowane aby w efekcie ich wykorzystania możliwe było uzyskanie miarodajnych i

rzetelnych informacji o stanie danego elementu środowiska (Rysunek 9). Jednym ze sposobów uzyskania informacji analitycznej jest bezpośredni pomiar stężenia analitu w czasie rzeczywistym. Jako narzędzia analityczne w monitoringu powietrza atmosferycznego do bezpośredniego i ciągłego pomiaru poziomu stężenia wybranych składników (w czasie rzeczywistym) wykorzystywane są monitory i analizatory w postaci urządzeń stacjonarnych oraz urządzeń ruchomych (przenosne, przewoźne). Podejście to wymaga znacznych nakładów inwestycyjnych na zakup odpowiedniej aparatury i urządzeń. W rezultacie, ogranicza to przeprowadzanie badań monitoringowych jakości powietrza na szeroką skalę. W praktyce analitycznej najczęściej zastosowanie znajdują techniki pośrednie uzyskania informacji analitycznej. Nieodzownym etapem każdej metodyki analitycznej przeznaczonej do oznaczania zanieczyszczeń powietrza atmosferycznego i opartej na zasadzie pomiarów pośrednich jest etap pobierania próbek analitów. Z jednej strony jest to pobieranie próbek gazów do odpowiednich próbników (*technika izolacyjna*), z drugiej zaś pobieranie próbek analitów z badanego powietrza.

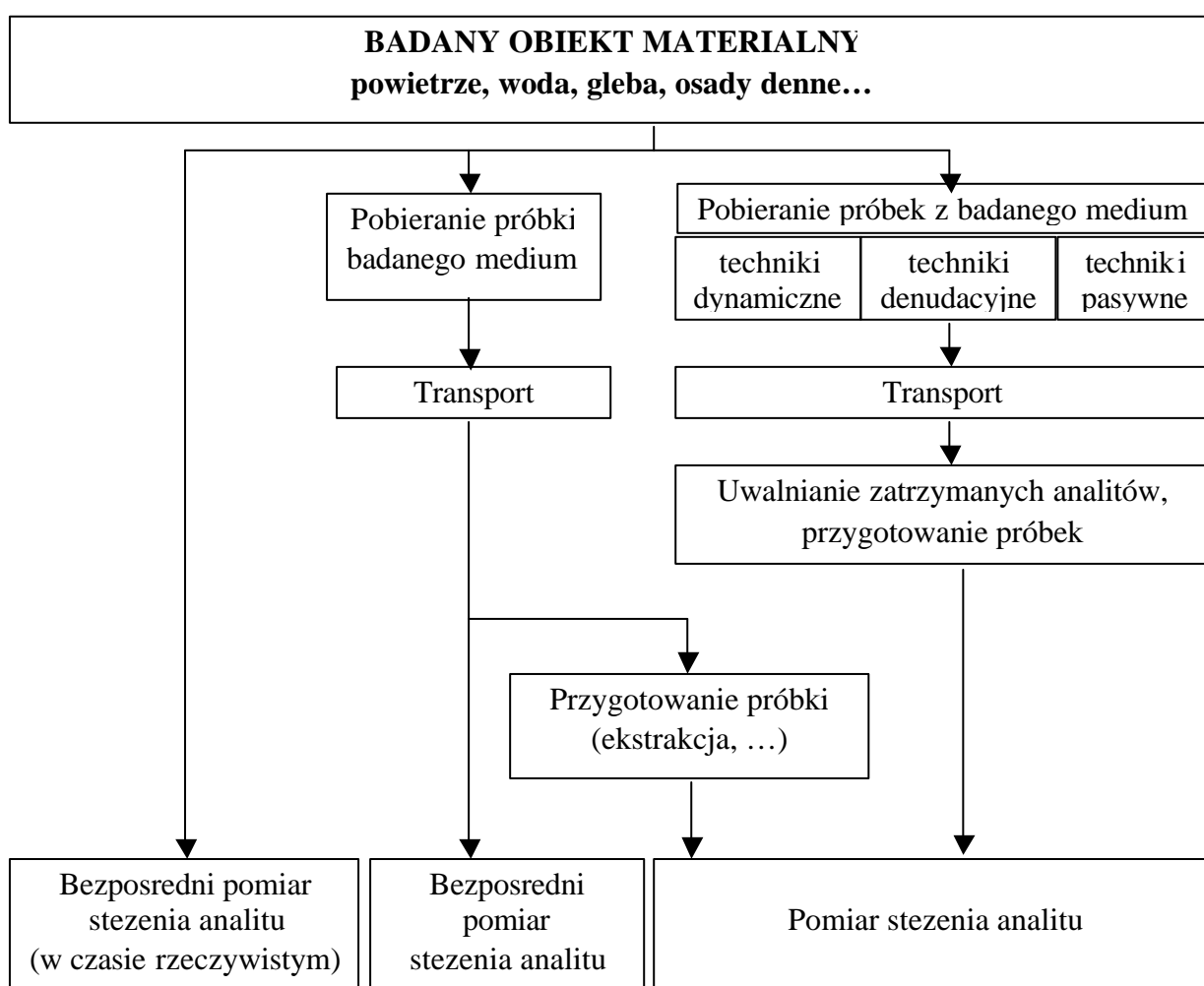
Etap pobierania próbek, odgrywając istotną rolę w procesie analitycznym, decyduje o tym czy pobrana próbka będzie reprezentatywna i czy będzie odzwierciedlała rzeczywisty stan monitorowanego powietrza. W przypadku oceny jakości powietrza atmosferycznego, wybór odpowiedniej techniki pobierania próbek determinuje rodzaj informacji analitycznej uzyskanej w wyniku analizy pobranych próbek. Na Rysunku 10 w sposób schematyczny przedstawiono różne techniki pobierania próbek w celu uzyskania informacji o stężeniu analitów w badanym medium w trakcie określonego okresu pomiarowego.

Biorąc pod uwagę niskie a często nawet bardzo niskie stężenia analitów z grupy *BTEX* w powietrzu atmosferycznym, liczba procedur analitycznych, które mogą być wykorzystane do monitoringu lub oznaczeń tych analitów jest bardzo ograniczona.

W praktyce analitycznej wykorzystuje się trzy grupy technik pobierania próbek analitów z powietrza:

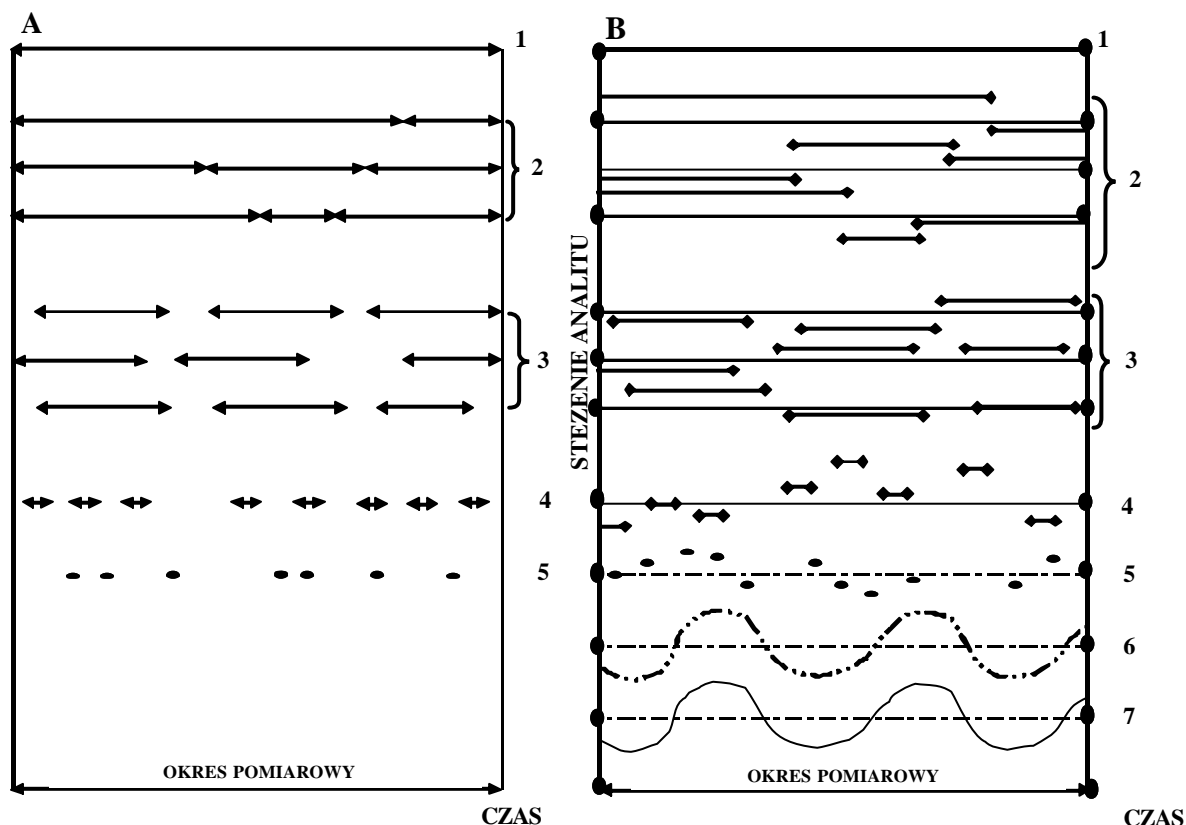
- **techniki dynamiczne** oparte na wymuszonym przepuszczeniu strumienia powietrza atmosferycznego przez medium zatrzymujące. Ruch strumienia powietrza przez pułapkę (kriogeniczną lub też zawierającą złożę sorbenta, warstwę reagenta czy też odpowiedni roztwór pochłaniający bądź też w postaci filtra) jest wymuszony przez odpowiednie urządzenia mechaniczne (*aspiratory*) lub pompy [38];

- **techniki pasywne.** W tym przypadku praca odpowiednich urządzeń jest oparta na wykorzystaniu swobodnego ruchu czasteczek analitów zgodnie z I prawem dyfuzji Ficka [39-41];
- **techniki denudacyjne.** Pobieranie próbek analitów odbywa się w tym przypadku w wyniku swobodnego ruchu czasteczek analitów do powierzchni medium zatrzymującego (ścianka rurki) ze strumienia przepływającego powietrza. Wynika z tego, że zasadą pracy denuderów stanowi połączenie techniki dynamicznego przepuszczania strumienia badanego medium przez pulapkę z pasywnym pobieraniem próbek analitów [42,43].



**Rysunek 9.** Metodyki analityczne służące do oceny poziomu stężenia zanieczyszczeń w danym elemencie środowiska





#### A. Techniki pobierania próbek

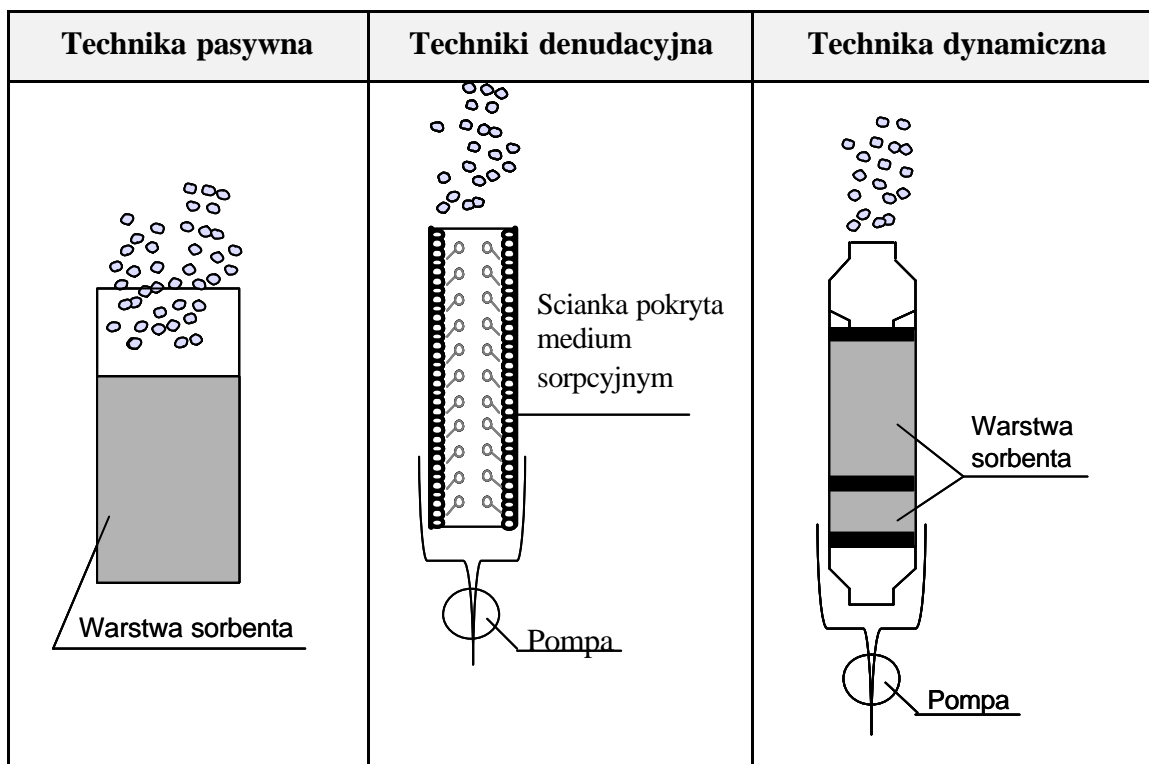
- 1 – jedna próbka za cały okres pomiarowy;
- 2 – kilka kojonych próbek obejmujących cały okres pomiarowy;
- 3 – kilka kolejnych próbek obejmujących wybrane przedziały czasu w ciągu okresu pomiarowego;
- 4 – próbki krótko-okresowe;
- 5 – próbki chwilowe;

#### B. Rodzaje informacji analitycznych uzyskane w wyniku analizy pobranych próbek

- 1 – Steżenie średnie wazone za cały okres pomiarowy;
- 2 - Steżenie średnie wazone za okres pobierania próbki;
- 3 – Steżenie średnie za cały okres pomiarowy;
- 4 – Steżenie krótko-okresowe;
- 5 – Steżenie chwilowe;
- 6 – Steżenie chwilowe lub krótko-okresowe uzyskane w przypadku zastosowania odpowiedniego monitora z dyskretnym pobieraniem próbek;
- 7 – Steżenie chwilowe uzyskane w przypadku zastosowania monitora do ciągłego pomiaru poziomu zawartości analitu;

**Rysunek 10.** Schematyczne przedstawienie różnych technik pobierania próbek w celu uzyskania informacji o steżeniu analitów w badanym medium w trakcie określonego okresu pomiarowego [44]

W sposób schematyczny zasadę działania urządzeń do pobierania próbek analitów z wykorzystaniem trzech grup technik przedstawiono na Rysunku 11.



**Rysunek 11.** Schemat działania urządzeń do pobierania próbek analitów z powietrza atmosferycznego

### 6.1 Technika dozymetrii pasywnej

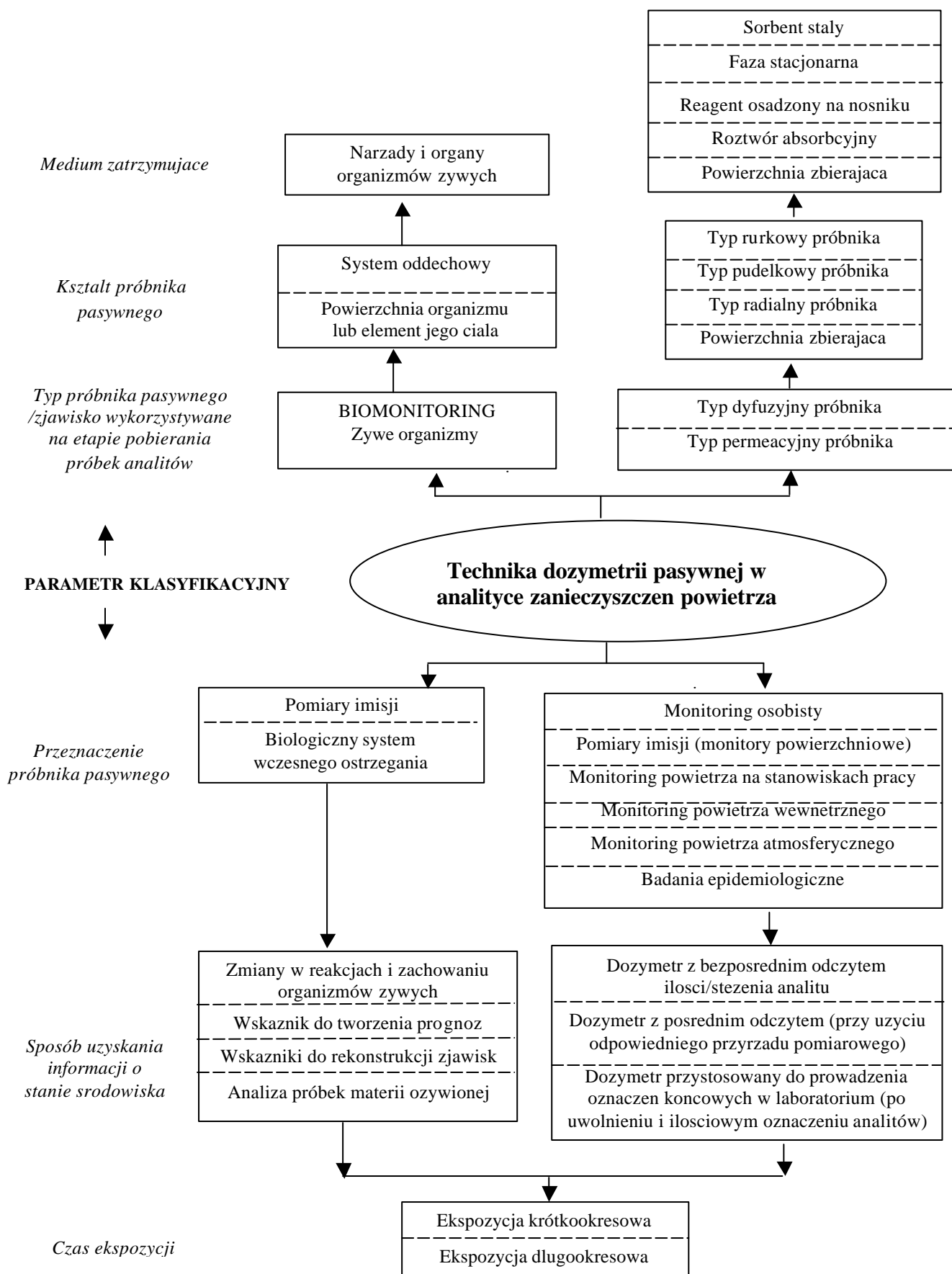
W przypadku pośredniego pomiaru poziomu stężenia zanieczyszczeń, występuje dodatkowy etap pobierania odpowiednich próbek w celu przeprowadzenia analizy w laboratorium. Spośród wymienionych technik pobierania próbek analitów z powietrza atmosferycznego technika dozymetrii pasywnej wydaje się być interesującą alternatywą w stosunku do powszechnie stosowanych technik dynamicznych. Dozymetria pasywna łączy w sobie etap pobierania próbki z etapem izolacji i wzbogacania analitów, które są zatrzymywane w odpowiednim medium zatrzymującym. Prowadzi to do znacznego uproszczenia operacji analitycznych wykonywanych *in situ*. W odróżnieniu od aktywnych technik pobierania próbek analitów, techniki pasywne nie wymagają wymuszonego przepływu powietrza, co podnosi ich konkurencyjność w stosunku do technik dynamicznych i umożliwia prowadzenie badań oceny jakości powietrza atmosferycznego w miejscach odległych i trudno dostępnych [45]. Stąd też technika dozymetrii pasywnej jest coraz szerzej wykorzystywana w praktyce analitycznej na etapie pobierania próbek analitów z różnych mediów, w tym gazowych. Wyznaczenie średniego ważonego w czasie

steżenia analitu w badanym medium dokonuje się na podstawie znajomości czasu ekspozycji dozymetru i masy zatrzymanego analitu w czasie ekspozycji dozymetru. Przy czym czas ekspozycji dozymetrów w przypadku oceny jakości powietrza atmosferycznego trwa najczęściej od kilku dni do kilkunastu tygodni.

Na proces wzbogacania analitów z powietrza atmosferycznego, czyli efektywność pracy dozymetru pasywnego, a tym samym na ilość analitu zatrzymanego w dozymetrze, wpływa wiele parametrów; do najistotniejszych można zaliczyć:

- czas przechowywania dozymetru pasywnego przed pierwszym użyciem (tak zwany „czas życia na półce” – ang. *Shelf Time Life*);
- warunki atmosferyczne (*prędkość wiatru, temperatura powietrza, poziom wilgotności, wysokość ciśnienia atmosferycznego*) [46-51];
- stopień nasycenia medium zatrzymującego przez analit;
- czas odpowiedzi dozymetru na zmianę stężenia analitu;
- ekspozycja dozymetrów w atmosferze, w której występuje wysokie stężenie analitu;
- zjawisko wstecznej dyfuzji/ permeacji analitów z medium zatrzymującego;
- powtarzalność procesu adsorpcji lub reakcji chemicznej analitu z medium zatrzymującym w dozymetrze;
- strata lub rozkład analitów w dozymetrze;
- powtarzalność i skuteczność procesu desorpcji (elucja za pomocą rozpuszczalnika lub desorpcja termiczna);
- czas przechowywania dozymetru po ekspozycji [52,53].

Techniki pasywne w ocenie jakości powietrza są stosowane od początku lat 70-tych XX wieku. Obecnie znanych jest wiele sposobów klasyfikacji dozymetrów pasywnych. Do najczęściej stosowanych należy podział ze względu na: konstrukcję dozymetru, typ oznaczanego związku chemicznego, przeznaczenie czy rodzaj bariery dyfuzyjnej [54]. Klasyfikacje dozymetrów pasywnych z uwzględnieniem różnych parametrów klasyfikacyjnych oraz ich zastosowanie w monitoringu i analizie środowiska przedstawiono na Rysunku 12.



**Rysunek 12.** Podzial dozymetrów pasywnych z uwzględnieniem parametrów klasyfikacyjnych oraz zastosowania w monitoringu i analityce srodowiska

a

Oceniając przydatność i wykorzystanie techniki dozymetrii pasywnej w ocenie szeroko pojętej jakości powietrza (fazy gazowej) należy również w sposób krytyczny rozważyć wady i zalety którymi się ona charakteryzuje. Wybrane wady i zalety techniki dozymetrii pasywnej przedstawiono w Tabeli 9.

**Tabela 9.** Zalety i wady wykorzystania techniki dozymetrii pasywnej do pobierania próbek analitów z różnych mediów

Zalety	Wady
Możliwość wykorzystania w warunkach polowych	Długi czas wymagany na otrzymanie wyniku oznaczeń poziomu zanieczyszczeń
Niskie koszty produkcyjne i eksploatacyjne próbników	Możliwość wystąpienia interferencji ze strony innych substancji
Niskie koszty konserwacji i montażu próbników	Wysokie koszty analizy laboratoryjnej
Możliwość wielokrotnego użytku (w przypadku stosowania desorpcji termicznej do uwalniania zatrzymanych analitów)	Próbniki jednorazowego użytku (w przypadku zastosowania elucji rozpuszczalnikowej do uwalniania zatrzymanych analitów)
Brak wymagań sprzętu laboratoryjnego w warunkach polowych	Wpływ warunków atmosferycznych na wynik oznaczeń
Brak zapotrzebowania na elektryczność w warunkach polowych	Wpływ czasu składowania próbników na wynik oznaczeń
Uniwersalny charakter niektórych próbników pasywnych	Możliwość nasycenia złoża sorbentu – straty analitu
Statystyczna zgodność z wynikami otrzymanymi przy wykorzystaniu technik pobierania próbek analitów	Brak możliwości wykrycia krótkookresowych zmian zawartości zanieczyszczeń w powietrzu
Możliwość organizacji rozległych sieci pomiarowych	Brak możliwości pomiarów steżeń chwilowych
Możliwość badania przestrzennego rozkładu zanieczyszczeń	Możliwość przypadkowego zanieczyszczenia analitu podczas desorpcji rozpuszczalnikiem

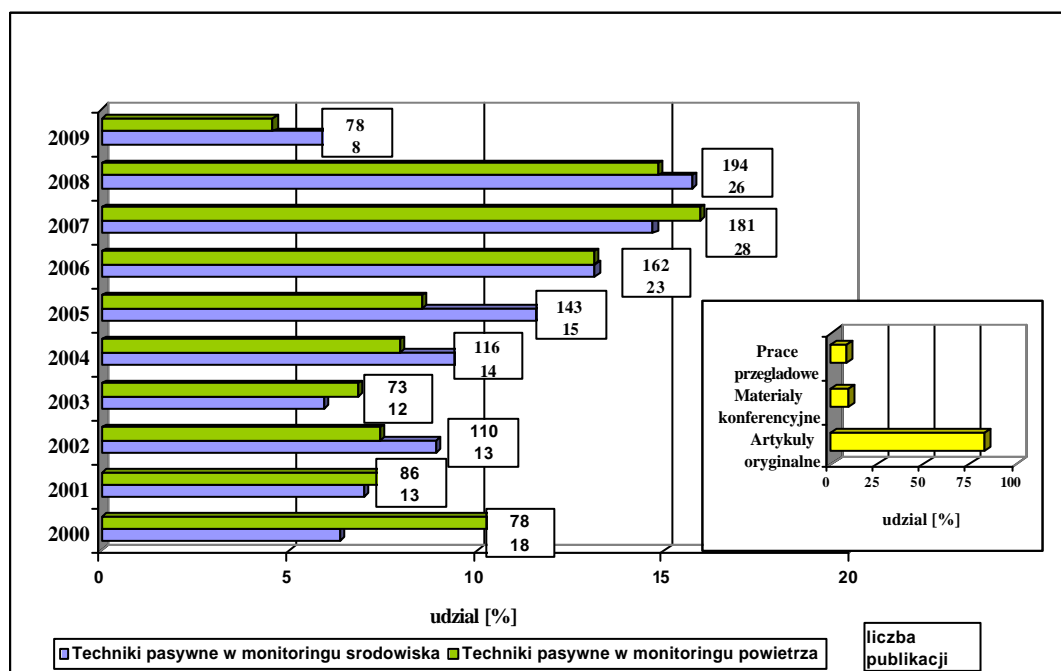
## **6.2 Zastosowanie techniki dozymetrii pasywnej na etapie pobierania analitów z grupy BTEX z powietrza atmosferycznego**

Monitoring i analityka zanieczyszczeń powietrza atmosferycznego, szczególnie na obszarach zurbanizowanych, stale zyskuje na znaczeniu i znajduje zastosowanie w przypadku rozwiązywania problemów związanych z [2,4]:

- identyfikacja źródeł emisji związków z grupy LZO do powietrza atmosferycznego;

- określenie sposobu i zasięgu transportu związków z grupy *LZO* w powietrzu atmosferycznym;
- badanie losu środowiskowego zanieczyszczeń;
- badaniem efektów wpływu *LZO* na zdrowie człowieka;
- kontrola zgodności zawartości *LZO* z wytycznymi zawartymi w normach i innych dokumentach regulujących wartości dopuszczalne dla tych związków w powietrzu atmosferycznym.

O rosnącym zainteresowaniu techniką dozymetrii pasywnej świadczy wzrastająca na przestrzeni lat liczba publikacji dotyczących wykorzystania dozymetrii pasywnej na etapie pobierania próbek z fazy gazowej. Informacje o liczbie opublikowanych publikacji w ciągu ostatnich 10 lat przedstawiono na Rysunku 13. Oryginalne artykuły, stanowią około 85 % opublikowanych prac, w których przedstawiono zarówno nowe rozwiązania techniczne próbników pasywnych potwierdzają ich praktyczne wykorzystanie na etapie pobierania próbek analitów z fazy gazowej [55]. Dane te potwierdzają wysoką przydatność techniki dozymetrii pasywnej w monitoringu i analizie środowiska. Wybrane informacje literaturowe na temat wykorzystania techniki dozymetrii pasywnej na etapie pobierania próbek w celu oznaczenia zawartości analitów z grupy *BTEX* w powietrzu atmosferycznym przedstawiono w Tabeli 10.



**Rysunek 13.** Liczba opublikowanych publikacji dotyczących wykorzystania techniki dozymetrii pasywnej na etapie pobierania próbek analitów z medium gazowego

**Tabela 10.** Informacje literaturowe na temat wykorzystania techniki dozymetrii pasywnej na etapie pobierania próbek w celu oznaczenia zawartosci analitów z grupy BTEX w powietrzu atmosferycznym

Analit	Typ dozymetru	Sposób uwolnienia analitów	Technika oznaczen koncowych	Stezenie analitu [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]	Miejsce pobieranie próbki/strefa*	Literatura
benzen	dozometr firmy <i>Perkin Elmer</i> zawierajacy zloze wegla aktywnego	desorpcja ( $\text{CS}_2$ )	GC	brak danych	a	[56]
toluen				brak danych	b	
<i>m</i> -ksylen				brak danych	a	
benzen	próbniak dyfuzyjny - <i>Analyst (Marbaglass, Rome, Italy)</i> zawierajacy zloze wegla aktywnego	ekstrakcja ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHOH}$ )	GC-FID	3,3	c	[57]
toluen				1,7	d	
ksyleny				1,4	g	
				10,8	c	
				8,1	g	
				14,5	c	
				11,6	g	
benzen	dozometr pasywny typu dyfuzyjnego - <i>Radiello</i> zawierajacy zloze wegla aktywnego	desorpcja ( $\text{CS}_2$ )	GC-FID GC-MS	2,0	b	[24]
toluen				6,6	b	
ksyleny				4,9	b	
benzen	dozometr firmy <i>Perkin Elmer</i> zawierajacy zloze wegla aktywnego	desorpcja ( $\text{CS}_2$ )	GC	1,1-2,0	a	[58]
toluen				1,8-6,0	b	
<i>m</i> -ksylen				0,8-0,9	i	
				3,4-5,3	a	
				4,9-14,3	b	
				2,9	i	
				1,2-1,9	a	
				1,9-7,4	b	
				0,9-1,0	i	

Tabela 10. cd.

benzen	rurki dyfuzyjne ze stali nierdzewnej firmy <i>Perkin Elmer</i> zawierajace zloze sorbentu <i>Serdolit</i> ® <i>AD-4</i> (dawny <i>XAD-4</i> )	desorpcja termiczna	<i>GC-FID</i>	1,2-1,5 1,5-6,8 2,9-7,4 2,9-3,3	Freiburg Hinterzart (Niemcy)	a b c g	[48]
benzen	dozymetr pasywny typu dyfuzyjnego <i>OVM 3500</i> ( <i>3M Company</i> )	desorpcja (CS <sub>2</sub> )	<i>GC-FID</i>	1,13-1,62	Erfurt Hamburg (Niemcy)	b	[59]
toluen				4,46-4,98		b	
etylobenzen				nie wykryto		b	
<i>m,p</i> -ksyleny				1,20-1,76		b	
<i>o</i> -ksylen				nie wykryto		b	
benzen	dozymetr pasywny typu dyfuzyjnego <i>OVM 3000</i> ( <i>3M, Neuss, Germany</i> )	desorpcja (CS <sub>2</sub> )	<i>GC-ECD/FID</i>	2,5 5,0-6,4	Westfalia (Niemcy)	a e	[60]
toluen				5,0 12,8-17,1		a e	
etylobenzen				1,5 3,5-5,4		a e	
<i>m,p</i> -ksyleny				2,9 7,1-11,0		a e	
<i>o</i> -ksylen				1,0 2,4-3,5		a e	
benzen	rurki dyfuzyjne ze stali nierdzewnej firmy <i>Perkin Elmer</i> zawierajace zloze sorbentu <i>Carbopack-B</i> ,	desorpcja termiczna	<i>GC-MS</i>	0,71 1,53-2,07 1,29-1,90 0,95 0,97-1,05	Helsinki (Finlandia)	a b d e g,a	[61]



**Tabela 10. cd.**

benzen	rurki dyfuzyjne firmy <i>Perkin Elmer</i> zawierajace zloze sorbentu <i>Carbotrap-B</i>	desorpcja termiczna	<i>GC-FID</i>	1,1-4,5	Paryz (Francja)	c	[62]
toluen				0,4-1,3		g,b	
etylobenzen				brak danych		c	
<i>m,p</i> -ksyleny				brak danych		g,b	
benzen	dozymetr firmy <i>Perkin Elmer</i> zawierajace zloze sorbentu <i>Tenax TA</i> lub <i>Carbopack</i>	desorpcja termiczna	<i>GC-MS</i>	5,7-6,0	Szwecja	b	[63]
toluen				21,0-25,0		b	
benzen	dozymetr pasywny <i>OVMs</i> , (model 3500, <i>3M Crop. Maplewood, MN.</i> )	desorpcja (aceton-CS <sub>2</sub> )	<i>GC-MS</i>	brak danych	Mineapolis/St.Paul (USA)	b	[64]
toluen				brak danych		b	
etylobenzen				brak danych		b	
<i>m,p</i> -ksyleny				brak danych		b	
<i>o</i> -ksylen				brak danych		b	
benzen	próbnik dyfuzyjny firmy <i>Perkin Elmer</i>	brak danych	brak danych	1,3-4,0	Paryz (Francja)	c	[65]
toluen				0,5-1,5		g,b	
etylobenzen				brak danych		c	
<i>m,p</i> -ksyleny				brak danych		g,b	

**Tabela 10. cd.**

benzen	rurki dyfuzyjne ze stali nierdzewnej firmy <i>Perkin Elmer</i> zawierajace zloze sorbentu <i>Carbopack-B</i>	desorpcja termiczna	<i>GC-MS</i>	1,0-3,0	Helsinki (Finlandia)	b	<b>[66]</b>
				1,3-3,3		c	
				1,5-4,3		e	
				0,5-1,5		h	
toluen				3,6-10,7		b	
	4,3-12,6	c					
	1,3-5,7	e					
	1,9-5,3	h					
etylobenzen				0,8-2,5		b	
				0,9-2,6		c	
				0,3-1,2		e	
				0,3-1,3		h	
<i>m,p</i> -ksyleny				2,6-3,2		b	
				2,8-8,1		c	
				0,9-4,1		e	
				1,0-4,8		h	
<i>o</i> -ksylen				1,0-3,2		b	
				1,1-3,3		c	
				0,4-1,6		e	
				0,4-2,0		h	
benzen	dozometr pasywny typu dyfuzyjnego - <i>Radiello® (Fondazione Salvatore Maugeri, Padova, Italy)</i> zawierajace zloze <i>Carbograph 4</i>	desorpcja termiczna	<i>GC-MS</i>	brak danych	Taranto (Wlochy)	g,b	<b>[67]</b>
toluen				brak danych		g,b	
benzen	dozometr w postaci pudelka ze zlozem wegla aktywnego	desorpcja termiczna	<i>GC-FID</i>	2,7-49,8	Ioannina (Grecja)	c	<b>[68]</b>
toluen				2,2-105,4		c	
<i>p</i> -ksylen				1,1-57,8		c	

Tabela 10. cd.

benzen	rurki sorpcyjne zawierajace zloze sorbentu <i>Chromosorb 106</i> lub <i>Carbograph TD-1</i>	desorpcja termiczna	<i>GC-FID</i>	11,3-26,3	Sheffield (Anglia)	b!	[69]
toluen				2,5-4,6		b!	
ksyleny				<0,5-1,2		c g,b	
benzen	próbnik dyfuzyjny firmy <i>Perkin Elmer</i> zawierajace zloze sorbentu <i>Tenax TA</i>	desorpcja termiczna	<i>GC-FID</i>	44,1-108,0	Anglia	b!	[70]
toluen				4,0-9,2		c g,b	
etylobenzen				<0,5		b!	
<i>m,p</i> -ksyleny				24,9-59,1		c	
<i>o</i> -ksylen				3,5-7,2		c g,b	
benzen	rurki dyfuzyjne ze stali nierdzewnej firmy <i>Perkin Elmer</i> zawierajace zloze sorbentu <i>Chromosorb 106</i> lub <i>Carbograph TD-1</i>	desorpcja termiczna	<i>GC-FID/FID</i>	3,6-7,8	Anglia	b	[71]
toluen				4,6-14,0		b	
<i>m,p</i> -ksyleny				0,7-2,0		b	
benzen	rurki dyfuzyjne ze stali nierdzewnej firmy <i>Perkin Elmer</i> zawierajace zloze sorbentu <i>Chromosorb 106</i> lub <i>Carbograph TD-1</i>	desorpcja termiczna	<i>GC-FID/FID</i>	2,4-6,7	Anglia	b	[71]
toluen				1,2-2,6		b	
<i>m,p</i> -ksyleny				2,9		b	
benzen	rurki dyfuzyjne ze stali nierdzewnej firmy <i>Perkin Elmer</i> zawierajace zloze sorbentu <i>Chromosorb 106</i> lub <i>Carbograph TD-1</i>	desorpcja termiczna	<i>GC-FID/FID</i>	7,5	Anglia	b	[71]
toluen				5,9		b	
<i>m,p</i> -ksyleny						b	

strefa *	a	b	c	d	e	f	g	h	i
nazwa strefy	wiejska	miejska	przydrozna	mieszkalna	przemysłowa	powietrze atmosferyczne	tło	„hot spot”	rekreacyjne

! – lokalizacja miejsca pobierania próbek w sąsiedztwie parkingu samochodowego

„ hot spot” – miejsca charakteryzujące się wysokim poziomem stezeń zanieczyszczeń;

## **7.0 Analiza i obróbka danych monitoringowych w celu ich wykorzystania do zarządzania środowiskiem i oceny ryzyka środowiskowego**

Głównym celem prowadzonego monitoringu i oceny jakości środowiska jest dostarczanie informacji, które mogą służyć między innymi do tworzenia i prowadzenia prawidłowej i rzetelnej polityki środowiskowej. W efekcie prowadzonych badań jakości powietrza atmosferycznego uzyskuje się bardzo duże zbiory danych pomiarowych. Powaznym wyzwaniem staje się ich opracowanie, aby można było uzyskać informacje niezbędne do podejmowania właściwych decyzji w zakresie zarządzania jakością powietrza atmosferycznego.

Uzyskane wyniki w postaci poziomów stężeń zanieczyszczeń znajdujących się w powietrzu atmosferycznym, są poddawane analizie i odpowiedniej obróbce danych.

Mozna wyróżnić dwa podstawowe podejścia do sposobu wykorzystania otrzymanych zbiorów danych pomiarowych:

- mapowanie poziomu stężeń zanieczyszczeń;
- modelowanie poziomu stężeń zanieczyszczeń.

## **7.1 Tworzenie map poziomów stężeń związków z grupy *BTEX* w powietrzu atmosferycznym**

Istotnym zagadnieniem w obróbce danych monitoringowych jest analiza przestrzenna danych pomiarowych otrzymanych w wyniku przeprowadzonych badań jakości powietrza atmosferycznego. Uzupełnienie wyników pomiarów monitoringowych o ich wizualizację w postaci map poziomów zanieczyszczeń stwarza możliwość otrzymania przejrzystych i łatwych do interpretacji informacji o stanie powietrza atmosferycznego.

Mapowanie polega na graficznym opisie przestrzennego rozkładu zanieczyszczeń w postaci map poziomu zanieczyszczeń oraz szacowaniu poziomu zanieczyszczeń na obszarze zlokalizowanym wewnątrz obszaru pokrytego punktami obserwacyjnymi, dla których znane są rzeczywiste wartości stężeń konkretnych zanieczyszczeń [72].

Do opisu przestrzennego rozkładu zanieczyszczeń oraz szacowania poziomu zanieczyszczeń w postaci map poziomu zanieczyszczeń na podstawie wyników pomiarów punktowych stosuje się techniki interpolacyjne. W celu utworzenia map poziomów zanieczyszczeń powietrza atmosferycznego, wyniki pomiarów muszą zostać poddane procesowi interpolacji pomiędzy miejscami pomiarów pokrywającymi obszar mapowania.

Stwarza to mozliwosc przewidywania wartosci okreslonych parametrów takich jak na przyklad stezenie lotnych zwiatków organicznych na nieznanym obszarze zlokalizowanym wewnatrz obszaru pokrytego punktami obserwacyjnymi, dla których znane sa rzeczywiste wartosci pomiarowe tych parametrów.

Znanych jest wiele algorytmów wykorzystywanych do mapowania poziomu zanieczyszczen powietrza atmosferycznego, prowadzace do otrzymania innych wartosci oszacowanych stezen [73]:

- metoda odwrotnej odleglosci (*IDW*);
- metoda wielomianowa – (*Polynomial*);
- interpolacja z wykorzystaniem „funkcji sklepanych” – (*Spline*);
- metoda funkcji podstaw radialnych - (*RBF*);
- metoda „*krigingu*”.

Podstawowe informacje na temat podstawowych sposobów interpolacji danych pomiarowych zestawiono w Tabeli 11.

W opinii wielu specjalistów [74,75] zastosowanie metody *krigingu*, prowadzi do otrzymania najlepszego oszacowania wartosci punktowych lub blokowych badanej zmiennej (na przyklad poziom stezenia), uzyskanego po wyeliminowaniu wartosci odbiegajacych. Zmienna ta charakteryzuje sie rozkladem losowym, uwzgledniajacym wlasciwosci strukturalne badanego zjawiska. Przy wykorzystaniu *krigingu* w procesie przewidywania wartosci szukanej, uzyskuje sie minimalna wartosc wariacji. W głównej mierze wartosc wariacji zalezy od polozenia próbek wzgledem szacowanej lokalizacji. W przypadku *krigingu* zamiast pojedynczej wartosci szacunkowej obliczany jest rozklad mozliwych wartosci. Mozna jednakze wybrac jeden punkt z obliczonego rozkladu i przyjac go jako pojedyncze oszacowanie. Zaklada sie, ze rozklad zanieczyszczen otrzymany przy wykorzystaniu metod interpolacyjnych *krigingu* jest pozbawiony gwałtownych przejsc od poziomów stezen bardzo wysokich do niskich poziomów stezen. Obszary okreslonych stezen tworza dosc spójna calosc w przeciwienstwie do metody odwrotnych odleglosci, gdzie poszczególne punkty pomiarowe sa wyizolowane.

W zakresie *krigingu* mozna wyróżnic dwie podstawowe grupy rozwiazan metodycznych:

- *kriging* zwyczajny (*ordinary kriging*);
- *kriging* wskaźnikowy (*indicator kriging*).

W Tabeli 12 zestawiono podstawowe informacje na temat tych dwóch wariantów metody *krigingu*. Wybór właściwego algorytmu uwarunkowany jest poziomem stalosci

otrzymanych wyników pomiarów oraz sposobem integracji danych takich jak między innymi natezenie ruch ulicznego czy też warunki meteorologiczne.

**Tabela 11.** Podstawowe informacje na temat algorytmów interpolacji wykorzystywanych w modelowaniu środowiskowym

Typ algorytmu interpolacyjnego	Opis	Literatura
metoda odwrotnej odległości	Podstawa metody jest założenie, że szukana wartość (na przykład poziom steżenia), w punkcie nie będącym punktem pobierania próbki, jest równa średniej ważonej z wartości stwierdzonych w punktach znajdujących się w pobliżu danego punktu.	[76,77]
metoda wielomianowa	Zasada metody opiera się założeniu istnienia dokładnie jednego wielomianu stopnia $n$ , którego rozwiązanie pozwala na znalezienie szukanych wartości w punktach nie będących punktami pobierania próbki.	[78,79]
interpolacja z wykorzystaniem „funkcji sklepanych”	Metoda ta polega na „łączeniu punktów” (na przykład w postaci otrzymanych wyników pomiarów). W każdym odcinku przybliżamy funkcję wielomianem ustalonego (niskiego) stopnia, tak aby funkcja przybliżająca była ciągła wraz z pochodnymi na przedziale interpolacji.	[80,81]
metoda funkcji podstaw radialnych	Podstawa metody jest założenie, że szukana wartość funkcji w punkcie można znaleźć rozwiązując odpowiednie równanie. Równanie to składa się z członu wielomianowego i członu radialnego.	[82,83]

**Tabela 12.** Podstawowe informacje na temat dwóch wariantów metody krigingu

Wariant krigingu	Podstawowe informacje	Literatura
<i>kriging</i> zwyczajny	Metoda ta stanowi podstawę szerokiej rodziny metod zwanych ogólnie <i>krigingiem</i> . Jest najlepiej znana metoda <i>krigingu</i> opierająca się na statystycznej zależności różnicy w wynikach pomiaru w funkcji odległości od punktu pomiarowego.	[84,85]

**Tabela 12. cd.**

<i>kriging</i> wskaznikowy	Metoda <i>krigingu</i> wskaznikowego jest nowoczesna metoda geostatystycznego oszacowania przestrzennego, pozwalająca precyzyjnie wyznaczyć rozkład przestrzenny prawdopodobieństwa zawartości analitu w środowisku. Metoda ta jest znacznie dokładniejsza niż tradycyjne metody mapowania (np. metoda najmniejszej krzywizny lub odwrotnych odległości), gdyż uwzględnia współzależności przestrzenne występujące w zbiorze danych oraz nie wymaga założenia o rozkładzie normalnym zbioru wartości danych.	[86,87]
-------------------------------	--	---------

Nowe podejście do mapowania wspierane jest obecnie Systemami Informacji Geograficznej (*GIS*), które łączy przestrzenną analizę danych z modelowaniem matematycznym [88,89]. Korzyścią modelowania opartego na wykorzystaniu *GIS* jest fakt iż pod uwagę bierze się również czynniki związane z fizycznymi i geograficznymi cechami terenu, na którym dokonywane są oznaczenia. Dzięki czemu prezentacja wyników, uzyskanych z monitoringu danego obszaru, odnosi się do całego obszaru a nie tylko do pojedynczych punktów pomiarowych. Nowoczesne systemy *GIS* wyposażone są w doskonałe narzędzia do prezentacji i wizualizacji zebranych danych [90,91].

Wizualizacja rozkładu geograficznego poziomego zanieczyszczenia powietrza w postaci map pozwala na dokonanie złożonych analiz tematycznych pomocnych przy podejmowaniu decyzji z zakresu zarządzania środowiskiem i podejmowania odpowiednich zabiegów zootechnicznych. Ponadto pozwala na znaczną redukcję kosztów badań oceny jakości środowiska przy jednoczesnym dostarczaniu oryginalnego opisu ciągłości przestrzennej (brak granic pomiędzy poszczególnymi obszarami), będącej zasadniczą cechą wielu zjawisk przyrodniczych. Utworzone mapy poziomów zanieczyszczeń pozwalają na oszacowanie ryzyka narażenia na działanie czynników szkodliwych w stosunku do organizmów żywych.

Graficzny sposób przedstawienia wyników pomiarów ułatwia sklasyfikowanie obszarów o różnym stopniu zanieczyszczenia powietrza jednoznacznie wskazując te miejsca gdzie zostały przekroczone graniczne wartości poziomów zanieczyszczeń powietrza atmosferycznego przez związki z grupy *BTEX*.

Wybrane przykłady zastosowania techniki dozymetrii pasywnej na etapie pobierania próbek analitów z powietrza atmosferycznego w celu uzyskania informacji o poziomach stężeń analitów, wykorzystywanych w dalszym etapie do tworzenia map poziomu zanieczyszczeń przedstawiono w Tabeli 13.

**Tabela 13.** Przykłady zastosowania techniki dozymetrii pasywnej na etapie pobierania próbek analitów z powietrza atmosferycznego w celu uzyskania informacji o poziomach steżeń analitów, wykorzystywanych w dalszym etapie do tworzenia map poziomu zanieczyszczeń

Typ dozymetru pasywnego	Miejsce pobierania próbek	Anality	Uwagi	Literatura
<b>RADIELLO</b>	Tuluza (Francja)	benzen, toluen, ksyleny	21 i 23 dniowy czas ekspozycji dozymetrów; wykorzystanie do mapowania geostatystycznego programu komputerowego <i>ISATIS</i>	[92]
	Bruksela (Belgia), Lizbona (Hiszpania), Bukareszt (Rumunia), Ljubljana (Słowenia), Dublin (Irlandia)	benzen,	21 dniowy czas ekspozycji dozymetrów	[93]
	Islandia	benzen,	7 dniowy okres ekspozycji dozymetrów	[94]
	Madryt (Hiszpania)	benzen,	1 dniowy okres ekspozycji ekspozycji dozymetrów	[95]
	Tuluza (Francja)	benzen, toluen, ksyleny	21 dniowy okres ekspozycji dozymetrów	[96]
	Taranto (Włochy)	benzen, toluen,	6 dniowy czas ekspozycji dozymetrów; wizualizacja danych przy wykorzystaniu programu komputerowego <i>MATLAB</i> i techniki interpolacyjnej - <i>shading</i>	[97]
<b>PERKIN-ELMER TUBES</b>	Navarre (Hiszpania)	lotne związki organiczne	14 dniowy czas ekspozycji dozymetrów; wykorzystanie techniki interpolacyjnej <i>kriging</i> do ilustracji przestrzennego rozkładu poziomu zanieczyszczeń	[98]
<b>ORSA 5</b>	Duisburg, Bruckhausen (Niemcy)	benzen, toluen, ksyleny	14 dniowy okres ekspozycji dozymetrów	[99]



**Tabela 13. cd.**

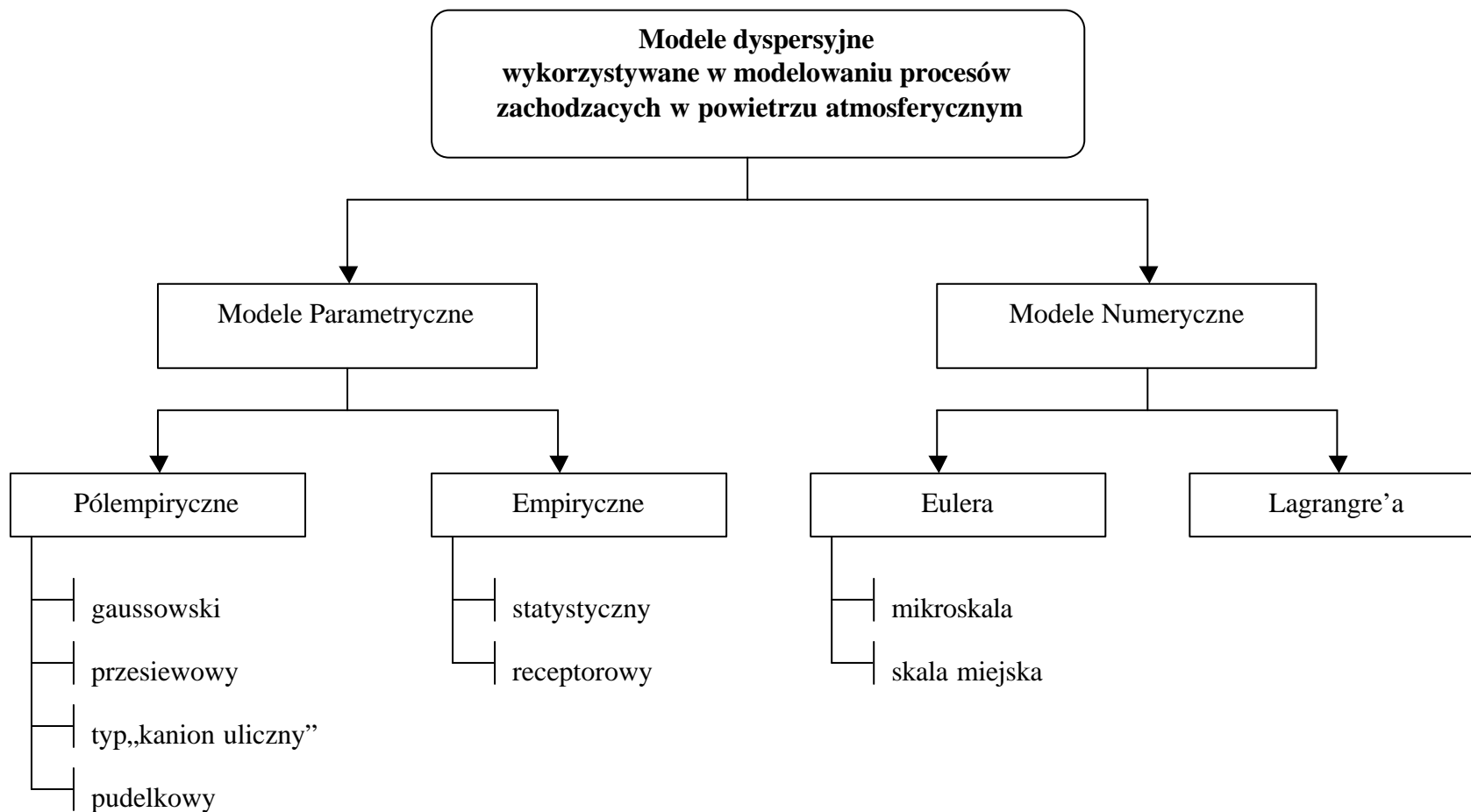
<b>ANALYST</b>	Monterotondo, Rzym (Włochy)	benzen, toluen, ksyleny	31 dniowy okres ekspozycji dozymetrów; wykorzystaniu programu komputerowego <i>SURFER</i> 7 i techniki interpolacyjnej - <i>kriging</i> do wizualizacji wyników i stworzenia modelu przestrzennego rozkładu zanieczyszczeń	<b>[100]</b>
	Flankora (Włochy)	tlenki azotu dinitlenek siarki, amoniak, benzen, toluen, ksyleny	31 dniowy okres ekspozycji dozymetrów; wykorzystanie programu komputerowego <i>SURFER</i> 7 do wizualizacji wyników	<b>[57]</b>
<b>OGAWA PASSIVE SAMPLER (OMV 3520)</b>	El Paso, Teksas (USA)	benzen, toluen, ksyleny, etylobenzen, dinitlenek azotu	21 dniowy okres ekspozycji dozymetrów; wykorzystanie geostatystycznego programu komputerowego <i>ArcView (Eseri)</i> do przewidywania poziomu steżeń zanieczyszczeń na obszarach nie objętych pomiarami a znajdującymi się wewnątrz monitorowanego obszaru	<b>[89]</b>

## **7.2 Modelowanie poziomów steżeń związków z grupy *BTEX* w powietrzu atmosferycznym**

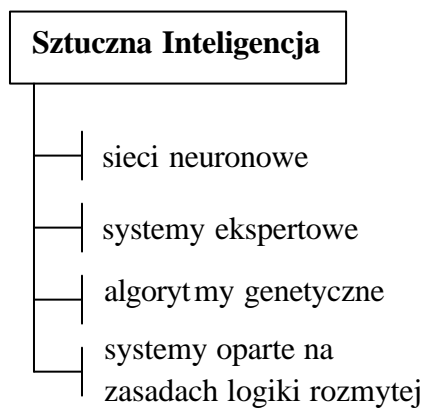
Jako narzędzie wspomagające proces oceny stanu powietrza atmosferycznego, wykorzystuje się inne narzędzia, takie jak modelowanie i symulacje. Ustawodawstwo polskie w zakresie ochrony środowiska dostosowane do wymogów *UE* nakłada między innymi obowiązek prognozowania poziomu zanieczyszczeń powietrza.

Prognozowanie jakości powietrza może odbywać się na drodze:

- modelowania matematycznego (Rysunek 14);
- wykorzystania metod sztucznej inteligencji (*AI*) (Rysunek 15).



**Rysunek 14.** Klasyfikacja modeli dyspersyjnych stosowanych do prognozowania poziomów steżeń zanieczyszczeń w powietrzu atmosferycznym [101-110]



**Rysunek 15.** Techniki modelowania, w których wykorzystuje się sztuczną inteligencję [111]

### 7.2.1 Wykorzystanie modeli środowiskowych do prognozowania poziomów stężeń związków z grupy *BTEX* w powietrzu atmosferycznym na obszarze zurbanizowanym

Wpływ zanieczyszczeń powietrza atmosferycznego na środowisko miejskie stał się przedmiotem licznych badań naukowych, które w efekcie końcowym posłużyły do stworzenia odpowiednich modeli środowiskowych. Model środowiskowy to uproszczone przedstawienie wybranego fragmentu środowiska celem lepszego zrozumienia zasad naturalnych i zjawisk socjalnych w nim zachodzących. Reprezentuje on złożony i ciągle zmieniający się charakter procesów przebiegających w środowisku [112]. Wśród modeli środowiskowych wyróżniono grupę modeli określonych wspólną nazwą modeli dyspersyjnych, które umożliwiają prognozowanie stanu poszczególnych elementów środowiska w oparciu o wyniki danych pomiarowych uzyskanych w trakcie badań powietrza atmosferycznego na zawartość określonych składników

W przypadku powietrza atmosferycznego prognozowanie jego stanu przy wykorzystaniu modeli dyspersyjnych jest funkcją takich parametrów jak [105]:

- warunki meteorologiczne (wilgotność, temperatura, róża wiatrów, ciśnienie);
- geometria ulicy, w tym szerokość jezdni, chodników, rodzaj zabudowania terenu po obu stronach ulicy;
- lokalizacja urządzeń pomiarowych;
- wartości natężenia ruchu ulicznego;
- współczynniki emisji zanieczyszczeń, których wartość odzwierciedla wpływ źródła emisji na poziom zanieczyszczenia powietrza atmosferycznego czyli inaczej mówiąc na poziom emisji.

Generalnie modele dyspersyjne znalazły zastosowanie w tworzeniu polityki środowiska na rzecz trwałego i zrównowozonego rozwoju, stwarzającego warunki niezbędne do ochrony środowiska. Modele dyspersyjne wykorzystuje się w planowaniu przestrzennym jak również w interpretacji danych pochodzących z monitoringu jakości powietrza atmosferycznego. Okazały się one ponadto niezbędne w prognozowaniu poziomu zanieczyszczeń powietrza atmosferycznego.

W celu oszacowania wpływu zanieczyszczeń powietrza atmosferycznego na środowisko miejskie oraz na jakość powietrza miejskiego stworzono modele dyspersyjne ukierunkowane na przedstawienie rozkładu zanieczyszczeń na obszarach charakteryzujących się wysokim poziomem urbanizacji oraz typem zabudowania terenu. Do określenia takiego obszaru stosuje się termin „kanion uliczny” [113].

Ogólna klasyfikacja modeli dyspersyjnych wykorzystywanych do prognozowania poziomu stężeń zanieczyszczeń w powietrzu atmosferycznym przedstawiono na Rysunku 14.

Przykładem praktycznego wykorzystania modelu dyspersyjnego było prognozowanie poziomu stężenia benzenu w Paryżu, gdzie zastosowano model *CAR-FMI* [65], oraz w Helsinkach – modele *OSPM*, *STREET-SRI*, *AEOLIUS* [61]. Działanie tych modeli oparte jest na półanalitycznym rozwiązaniu równania opisującego proces rozprzestrzeniania się zanieczyszczeń gazowych w powietrzu atmosferycznym dla określonych liniowych źródeł emisji. Dane liczbowe (stężenie benzenu) wyznaczone w oparciu o zastosowane modele dyspersyjne w obu przypadkach zostały zweryfikowane przez porównanie z wynikami uzyskanymi z pomiarów rzeczywistych (otrzymanych w trakcie prowadzenia monitoringu poziomu zawartości benzenu w powietrzu atmosferycznym przy wykorzystaniu techniki dozymetrii pasywnej na etapie pobierania próbek). Prognozowane poziomy stężenie benzenu w dużym stopniu były zgodne z wynikami rzeczywistymi [61,65]. Potwierdza to właściwy wybór modelu dyspersyjnego do opisu rozkładu poziomu stężeń benzenu w powietrzu atmosferycznym.

Wybrane przykłady zastosowania modeli dyspersyjnych do uzyskania informacji o stanie środowiska zestawiono w Tabeli 14.

*Tabela 14. Wybrane przykłady zastosowania modeli dyspersyjnych do uzyskania informacji o stanie środowiska*

<b>Rodzaj</b>	<b>Typ</b>	<b>Zastosowany model dyspersyjnego</b>	<b>Literatura</b>
<b>modelu dyspersyjnego</b>			
<b>MODEL PARAMETRYCZNY</b>	<b>PÓLEMPIRYCZNY</b>	ADMS-urban	[114-116]
		TNO-Traffic	[104]
		CAR-FMI	
		PROKAS-V	
		HIWAY-2	[117]
		CALINE4	[118]
		APRAC	
		PUFFER	[119]
		CAR	[120]
		AEOLUS	
		AEOLIUSQ	[121]
		STREET	[122]
		UK DMRB	[123]
		STREET-SRI	[61]
		MAPS	[104]
		STREET BOX	
		Nicholson	[124]
		CPBM	[122]
		OSPM	[125]
		AEOLIUS	[124]
	SLAQ	[126]	
	<b>EMPIRYCZNY</b>	Derwent	[104]
		Stedman	
		COPREM	[105]
		Karim i Ohno	[104]

*Tabela 14. cd.*

<b>MODEL NUMERYCZNY</b>	<b>EULERA</b>	PHOENICS	[127]
		FLUENT	[106]
		STAR-CD	[107]
		TASCflow	[108]
		PANCHE	[104]
		MERCURE	[128]
		CHENSI	[129]
		MISKAM	[130]
		MIMO	[129]
		MITRAS	[131]
		ADREA-HF	[132,133]
		FloVENT	[104]
		MEMO	[129]
		METRAS	[134]
	CALGRID	[124]	
	<b>LAGRANGEA</b>	GME	[104]
		Addison	[135]
		Jicha	[107]
		Xia i Leung	[109,136]

### 7.2.2 Sztuczne sieci neuronowe

Modele prognoz oparte na sztucznej inteligencji, umożliwiają opis dowolnych zależności nieliniowych występujących pomiędzy zbiorem zmiennych objaśniających (dane wejściowe) a zmienna objaśniana (dane wyjściowe). Mogą one służyć do tworzenia układów zdolnych do abstrakcyjnej analizy danych oraz do wyciągania wniosków bardzo trudnych lub wręcz niemożliwych do sformułowania z wykorzystaniem technik statystyki matematycznej [137].

Sztuczne sieci neuronowe zostały opracowane w oparciu o zasadę działania ludzkiego układu nerwowego. Posiadają one zdolność automatycznej adaptacji elementów swojej struktury w celu poszukiwania rozwiązań złożonych zależności pomiędzy sygnałami wejściowymi a oczekiwanymi sygnałami wyjściowymi modelu. Sieci o odpowiednio dobranej strukturze pozwalają rozwiązywać problemy nieliniowe, wielowymiarowe, często niemożliwe do rozwiązania w sposób konwencjonalny [138].

Sieci neuronowe są bardzo dobrym rozwiązaniem problemów dla których zależności pomiędzy parametrami są nieznane lub trudne do zdefiniowania oraz istnieje duża ilość danych. Posiadając zdolność do generalizowania, potrafią na podstawie otrzymanych danych poprawnie wnioskować, nawet jeśli dane zawierają błędy. Modele sieci neuronowych są uniwersalnym narzędziem do aproksymacji funkcji, potrafią przybliżyć każdą ciągłą funkcję z dowolną dokładnością [139].

Obszar zastosowań sieci neuronowych ze względu na specyficzne cechy i niepodważalne zalety jest rozległy. Mają one liczne i różnorodne zastosowania zarówno w technice, jak i w ekonomii. Najważniejsze kierunki zastosowań sieci neuronowych to [140-146]:

- prognozowanie, przewidywanie na podstawie pewnych danych wejściowych wartości określonych danych wyjściowych;
- aproksymacja w przestrzeni: poszukiwanie wartości zmiennej w przestrzeni na podstawie znanych wartości zmiennych w kilku punktach;
- klasyfikacja - na podstawie charakterystyki przedmiotu badań *SSN* określa, do jakiej kategorii on należy;
- filtrowanie sygnałów –sieć w przeciwieństwie do programów komputerowych potrafi odróżnić informacje od szumów, poza tym potrafi uzyskać dane wyjściowe na podstawie niepełnych danych wejścia;
- kompensacja obrazu i dźwięku;
- sterowanie układami dynamicznymi.

Z punktu widzenia różnych aspektów analityki i monitoringu środowiska *SSN* mogą być wykorzystywane do:

- oceny aktualnej jakości środowiska (modele diagnostyczne);
- prognozowania mogących wystąpić zagrożeń (modele prognostyczne).

Wybrane przykłady zastosowania metod *SSN* w chemii analitycznej i ochronie środowiska przedstawiono w Tabeli 15.

**Tabela 15.** Wybrane przykłady zastosowania metod SSN w analityce i monitoringu powietrza atmosferycznego

Rodzaj zastosowanej metody SSN	Zastosowanie	Literatura
perceptron wielowarstwowy (MLP)	ocena i prognozowanie jakości powietrza	[147]
	identyfikacja mechanizmów dominujących w rozprzestrzenianiu się zanieczyszczeń powietrza (tlenki azotu, tlenek węgla, ditlenek siarki, pył zawieszony)	[148]
	przewidywanie poziomu stężeń benzenu w powietrzu	[149]
	przewidywanie poziomu stężeń zanieczyszczeń powietrza (ozon, tlenki azotu, węglowodory inne niż metan)	[150]
	przewidywanie poziomu stężeń ozonu w powietrzu	[151,152]
	analiza sezonowych zmian w poziomach stężeń zanieczyszczeń powietrza (ditlenek azotu i siarki, tlenek węgla, pył zawieszony, 8 wybranych wielopierscieniowych węglowodorów aromatycznych)	[153]
	przewidywanie poziomu stężeń ditlenku siarki w powietrzu	[154]
	przewidywanie poziomu stężeń tlenku węgla w powietrzu	[155]
	rozdzielanie gazowych zanieczyszczeń powietrza (ditlenku azotu, tlenku węgla, toluen, oktan)	[156]
	przewidywanie poziomu stężeń zanieczyszczeń powietrza ( tlenki azotu, tlenek węgla, benzen)	[157]

### 7.2.3 Systemy ekspertowe

Systemom ekspertowym, jako systemom przetwarzania informacji opartych na wykorzystaniu sztucznej inteligencji, poświęca się coraz więcej uwagi. System ekspercki jest programem komputerowym, który wykonuje złożone zadania o dużych wymaganiach intelektualnych i robi to tak dobrze jak człowiek, będący ekspertem w tej dziedzinie. Określenie „system ekspertowy” może być zastosowane do dowolnego programu



komputerowego, który na podstawie szczegółowej wiedzy może wyciągać wnioski i podejmować decyzje, działając w sposób zbliżony do procesu rozumowania człowieka. Utworzenie systemu opartego na bazie wiedzy wymaga pozyskania wiedzy eksperta, który często znajduje rozwiązanie na podstawie informacji o problemie oraz w oparciu o swoje doświadczenie. System ekspertowy dysponując zapisaną wiedzą eksperta z wybranej dziedziny, może jej używać wielokrotnie w sposób ekonomicznie efektywny [158].

Obszary zastosowań systemów ekspertowych obejmują w głównej mierze następujące dziedziny [159,160]:

- interpretacja - formowanie wniosków następuje na podstawie danych;
- prognozowanie - przewidywanie możliwych konsekwencji wystąpienia określonych sytuacji;
- diagnostyka - wykrywanie przyczyn niesprawności w oparciu o zaobserwowane symptomy;
- projektowanie - określenie konfiguracji składowych systemu, spełniającej określone kryteria działania przy określonych ograniczeniach;
- planowanie - określanie sekwencji działań prowadzących do celu przy zadanych warunkach startowych;
- monitoring - porównywanie zaobserwowanego funkcjonowania z oczekiwanymi działaniami;
- serwis - wykrywanie i usuwanie usterek;
- szkolenie i instruktaż - wykrywanie i korygowanie błędów w rozumieniu przedmiotu danej dziedziny;
- sterowanie automatyczne - nadzór nad funkcjonowaniem złożonych systemów.

Z punktu widzenia różnych aspektów analityki i monitoringu środowiska systemy eksperckie mogą być wykorzystywane do:

- diagnozy - ocena stanu istniejącego na podstawie posiadanych danych;
- prognozy - przewidywanie stanu przyszłego na podstawie istniejących danych;
- planowania - jest rozumiany jako opis pewnego stanu, do którego należy dążyć.

## CEL PRACY

Działalność człowieka związana z realizacją jego potrzeb oprócz korzyści gospodarczych, społecznych i ekonomicznych, przyczynia się do wzrostu ilości zanieczyszczeń emitowanych do powietrza atmosferycznego. Do takich substancji szkodliwych zalicza się lotne związki organiczne, a wśród nich związki z grupy *BTEX*, czyli benzen, toluen, etylobenzen i izomery *o,m,p*-ksylenu. Związki z grupy *LZO* ze względu na swoje właściwości fizykochemiczne (stosunkowo wysoka preznosc par) łatwo przedostają się do atmosfery i swobodnie mogą się przemieszczać nawet na obszary znacznie oddalone od źródeł emisji. Znajdują się one głównie w atmosferze, jednak mogą również stanowić zanieczyszczenia wód powierzchniowych i gruntowych, wód wodociagowych, gleby. Związki z grupy *LZO* wpływają na jakość powietrza atmosferycznego i obniżenie kondycji zdrowotnej społeczeństw przede wszystkim przez wzrost zachorowalności na nowotwory i inne choroby cywilizacyjne. Znajomość dróg transportu oraz procesów, którym podlegają zanieczyszczenia powietrza atmosferycznego jest podstawą do oceny wpływu tych zanieczyszczeń na środowisko i organizmy żywe, a także warunkiem koniecznym do opracowania strategii ograniczenia ich niekorzystnego wpływu na organizmy żywe. Dlatego też rutynowa kontrola jakości powietrza atmosferycznego coraz częściej obejmuje również kontrole poziomu zanieczyszczenia atmosfery przez związki z grupy *BTEX*. Zagadnieniem, które nabrało w ostatnich latach szczególnej wagi, jest więc możliwość dokładnej i wiarygodnej oceny poziomu zanieczyszczeń powietrza atmosferycznego przez związki z grupy *BTEX*.

W dokładnej i wiarygodnej ocenie poziomu zanieczyszczeń powietrza atmosferycznego przez związki z grupy *BTEX*, największy problem stanowi wybór odpowiedniej techniki pobierania próbek (analitów) zapewniającej reprezentatywność pobieranej próbki. Pobrana próbka powinna odzwierciedlać rzeczywisty stan badanego powietrza. W związku z tym, w przypadku oceny jakości powietrza atmosferycznego, wybrana technika pobierania próbek powinna się charakteryzować takimi cechami jak:

- łatwość przeprowadzenia odpowiednich czynności i operacji *in situ*;
- możliwość oznaczenia zawartości analitów w badanym powietrzu w założonym przedziale steżeń z wymaganą precyzją i dokładnością;
- niski koszt jednostkowy (tak aby badania można było prowadzić na szeroka skale).

W ostatnich latach szerokie zastosowanie w monitoringu jakości powietrza atmosferycznego na obszarach zurbanizowanych znalazła technika dozymetrii pasywnej wykorzystywana na etapie pobierania próbek analitów [161,162]. Technika ta łączy w sobie etap pobierania próbki z etapem izolacji i wzbogacania analitów na odpowiednim medium zatrzymującym. Pozwala to na znaczne uproszczenie operacji analitycznych wykonywanych *in situ*. W efekcie czego ograniczona zostaje liczba błędów popełnianych na etapie pobierania próbek [163].

Pasywne techniki pobierania próbek analitów nie wymagają stosowania urządzeń aktywnych (pompy, urządzenia do pomiaru objętości lub natężenia przepływu strumienia gazu) co eliminuje konieczność dostępu do źródeł energii. Przyczynia się to do istotnego uproszczenia zestawu do pobierania próbek i umożliwia pobieranie próbek w dowolnym miejscu, zwłaszcza w miejscach odległych, trudnodostępnych. Nie należy również zapomnieć iż uproszczenie całego etapu pobierania próbek prowadzi do znacznego obniżenia kosztów monitoringu atmosfery. Zastosowanie dozymetrów pasywnych umożliwia uzyskanie informacji o średnim ważonym stężeniu analitów w otoczeniu dozymetru w czasie całego okresu jego ekspozycji.

Podstawowym celem podjętych badań jest określenie przydatności techniki dozymetrii pasywnej wykorzystywanej na etapie izolacji i wzbogacania analitów do uzyskania długoterminowej (długofalowej) informacji o poziomie stężeń zanieczyszczeń z grupy *BTEX* w powietrzu atmosferycznym na terenie aglomeracji Trójmiejskiej.

Jako próbki do pobierania próbek analitów zastosowano:

- komercyjne dozymetry pasywne typu dyfuzyjnego: *Radiello* (*Fondazione Salvatore Maugieri, Padova, Włochy*) i *Orsa 5* (*Dräger, Lübeck, Niemcy*);
- dozymetr permeacyjny własnej konstrukcji wyposażony w półprzepuszczalną membranę wykonaną z folii *PDMS*.

Dozymetry pasywne wykorzystywane w badaniach jakości powietrza atmosferycznego charakteryzują się różną wartością liczbowa parametru odpowiedzialnego za szybkość pobierania próbek analitów, co pozwoli na porównanie pracy dozymetrów w warunkach polowych.

Jak do tej pory dozymetr pasywny własnej konstrukcji był wykorzystywany wyłącznie w badaniach jakości powietrza wewnętrznego, które charakteryzuje się względną stałością temperatury i wilgotności powietrza oraz mniejszym (niż w przypadku powietrza atmosferycznego) ruchem powietrza otaczającego dozymetr.

W ramach pracy doktorskiej zostanie sprawdzona możliwość rozszerzenia zakresu stosowalności tego urządzenia poprzez próbe określenia wpływu zmiennych warunków atmosferycznych na wartość parametru odpowiedzialnego za szybkość pobierania próbek analitów (wartości liczbowe stałych kalibracyjnych).

Dodatkowo informacje uzyskane na temat poziomu zanieczyszczeń powietrza atmosferycznego przez związki z grupy *BTEX* na terenie aglomeracji Trójmiejskiej posłużą do utworzenia bazy danych.

Baza danych obok informacji o poziomach stężeń związków z grupy *BTEX* w powietrzu atmosferycznym będzie zawierała usrednione dla danego okresu ekspozycji wartości:

- temperatury powietrza atmosferycznego;
- prędkości oraz kierunku wiatru;
- względnej wilgotności powietrza;
- ciśnienia atmosferycznego.

W oparciu o utworzoną bazę danych, dokonana zostanie ocena jakości powietrza atmosferycznego pod względem zawartości związków z grupy *BTEX* oraz analiza trendów w poziomach stężeń monitorowanych związków.

Uzyskane informacje analityczne staną się przedmiotem dalszej analizy w celu wizualizacji przestrzennego rozkładu poziomu stężeń związków z grupy *BTEX* w postaci map poziomów zanieczyszczeń (mapowania). Sporządzone mapy (poziomu zanieczyszczeń powietrza atmosferycznego) można będzie wykorzystać do szacowania poziomu zanieczyszczeń należących do grupy *LZO* na obszarze dla którego nie znane są rzeczywiste wartości stężeń, a zlokalizowanym wewnątrz obszaru pokrytego punktami pomiarowymi.

Wizualizacja geograficznego rozkładu poziomu zanieczyszczenia powietrza w postaci map umożliwi również dokonanie złożonych analiz tematycznych pomocnych przy podejmowaniu decyzji związanych ze środowiskiem. Graficzny sposób przedstawienia wyników pomiarów ułatwi również określenie stref jakości powietrza atmosferycznego, jednoznacznie wskazując strefy w których zostały przekroczone graniczne wartości poziomów zanieczyszczeń powietrza atmosferycznego przez związki z grupy *BTEX*. Pozwala to na znaczną redukcję kosztów badań oceny jakości środowiska przy jednoczesnym dostarczaniu oryginalnego opisu ciągłości przestrzennej (brak granic pomiędzy poszczególnymi obszarami), będącej zasadniczą cechą wielu zjawisk przyrodniczych.

W następnym etapie badań we współpracy z dr hab. inż. Cezarym Orłowskim prof. nadz. Politechniki Gdańskiej z Katedry Zarządzania i Technik Informatycznych (Wydział Zarządzania i Ekonomii Politechniki Gdańskiej), utworzona baza danych zostanie wykorzystana do próby stworzenia modelu sieci neuronowych oraz modelu rozmytego w systemie wieloagentowym do przewidywania poziomów steżeń związków z grupy *BTEX* w powietrzu atmosferycznym na terenie aglomeracji Trójmiejskiej. Podjęcie próby wykorzystania modelowania i wykorzystania sztucznej inteligencji w kompleksowej ocenie i prognozie jakości powietrza atmosferycznego może skutecznie wspomóc decyzje podejmowane w celu zapobiegania negatywnym skutkom zanieczyszczeń powietrza. Uzyskane w ten sposób informacje o stanie powietrza, mogą przyczynić się do wczesnego ostrzegania i alarmowania o sytuacjach mogących powodować zagrożenie dla zdrowia człowieka i środowiska.

## **II CZĘŚĆ DOSWIADCZALNA**

### **1.0 Odczynniki i materiały**

- metanol (czystość 99,8%, *Merck, Niemcy*);
- roztwór wzorcowy VOC Mix2 (*Supelco, Bellefonte, PA, USA*);
- węglowodory aromatyczne: benzen, toluen, etylobenzen, o-ksylen, *p,m*-ksylen (firmy *POCh S.A. Polska*);
- disiarczek węgla (*Uvasol<sup>®</sup> Merck, Niemcy*);
- wata bawełniana (*Alltech Associates, Anglia*);
- strzykawki szkalane 10µl (*Hamilton, Anglia*);
- sorbent stały: węgiel aktywny (20-40 mesh, *Zakład Destylacji Drewna, Polska*);
- membrana wykonana z polidimetylosiloksanu (*PDMS- SSP-M100*) o grubości 75 µm (*Specialty Silicone Products Inc., USA*).

### **2.0 Elementy wyposażenia i aparatura laboratoryjna**

#### **2.1 Dozymetry pasywne**

Na etapie izolacji i wzbogacania analitów z powietrza atmosferycznego wykorzystano trzy typy dozymetrów pasywnych:

- dozometr pasywny typu permeacyjnego, własnej konstrukcji - wyposażony w półprzepuszczalną membranę wykonaną z folii polidimetylosiloksanowej (PDMS) o grubości 50- $\mu\text{m}$  (PDMS, SSP-M100, Speciality Silicone Products Inc., USA). Jako medium sorpcyjne dozymetru wykorzystano węgiel aktywny (40-60 mesh, Zakład Suchej Destylacji Drewna, Polska), sorbent o powszechnie znanych właściwościach - dużej powierzchni właściwej (powyżej 1000  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ ) i związanej z tym dużą pojemnością sorpcyjną. Dodatkową zaletą węgla aktywnego, jest mała wrażliwość na zmiany takich parametrów jak temperatura czy wahania ciśnienia atmosferycznego. Wspomniane powyżej zalety węgla aktywnego określają jego przydatność do długookresowego pobierania próbek z jednoczesnym wzbogacaniem analitów - parametru istotnego z punktu widzenia pasywnego sposobu pobierania próbek analitów [164,165].
- Orsa 5 (Dräger, Lübeck, Niemcy) – rurkowy dozometr pasywny typu dyfuzyjnego, charakteryzujący się krótką drogą dyfuzji (L). Medium sorpcyjne tego dozymetru stanowi węgiel aktywny (wytwarzany ze skorupy kokosa, o granulacji 0,4÷0,8 mm), zabezpieczony z obydwu stron barierą dyfuzyjną wykonaną z octanu celulozy, definiującą długość strefy dyfuzji wewnątrz dozymetru [166].
- Radiello (Fondazione Salvatore Maugeri, Padova, Włochy) – cylindryczny dozometr pasywny typu dyfuzyjnego. Medium sorpcyjne stanowi złożo syntetycznego adsorbentu (Carbograph 4) o masie 300 mg w kształcie rurki, umieszczony w cylindrycznej osłonie dyfuzyjnej wykonanej z mikroporowatego polietylenu, pełniacej funkcję bariery dyfuzyjnej, przez którą dyfundują anality. Zastosowanie sorbentu charakteryzującego się dużą powierzchnią właściwą jako medium zatrzymujące w połączeniu z krótką drogą dyfuzji, decyduje o wyższej, w stosunku do pozostałych typów dozymetrów pasywnych, szybkości pobierania analitów (Tabela 16). Powoduje to, iż czas ekspozycji dozymetru Radiello musi być tak dobrany, aby uniknąć zjawiska przebiccia złoża medium sorpcyjnego przez anality [167].

Budowę wybranych do badań dozymetrów pasywnych wykorzystywanych na etapie pobierania próbek analitów z powietrza atmosferycznego, przedstawiono na Rysunku 16.

Aby zapewnić reprezentatywność i jednorodność pobieranej próbki powietrza atmosferycznego, w czasie kampanii monitoringowej, na stacjach pomiarowych umieszczano po 2 pracujące dozymetry każdego rodzaju w odległości około 20 cm od siebie. Dozymetry umieszczano na wysokości około 3 m nad poziomem terenu, w

specjalnie zaprojektowanych osłonach, wykonanych ze stali kwasoodpornej, chroniących dozymetry przed niekorzystnym wpływem warunków atmosferycznych (opadami atmosferycznymi i silnym wiatrem). Dodatkowo, zgodnie z dobrą praktyką laboratoryjną (*GLP*) każdorazowo na stacjach pomiarowych umieszczano po jednym „niepracującym” (niepracujący – dozymetr odizolowany od środowiska zewnętrznego) dozymetrze pasywnym każdego typu w celu określenia wartości ślepej próby. Po zakończeniu ekspozycji próbki pasywne są zamykane i oddzielone od atmosfery zewnętrznej, w sposób właściwy dla każdego typu dozymetru. Dozymetry pasywne *Orsa 5* uszczelniano przez zamknięcie próbki w szklanym naczynku zakrecanym polietylenową nakretką (każdy próbnik oddzielnie). Medium sorpcyjne z dozymetrów pasywnych *Radiello*, usuwano z cylindrycznej osłony dyfuzyjnej i umieszczano w szklanym pojemniku zamykanym szczelnie polietylenową zatyczką. Natomiast dozymetry pasywne typu permeacyjnego po zakończeniu ekspozycji zamykano polietylenową pokrywą. Następnie, próbki przewożono do laboratorium i przechowywano w temperaturze 5°C do czasu wykonania analizy. Uwalnianie analitów z medium i oznaczenia końcowe wykonywano nie później niż tydzień po zakończeniu okresu ekspozycji dozymetrów.

**Tabela 16.** Wartości liczbowe stałej szybkości pobierania analitów

Typ dozymetru	Q [ml min <sup>-1</sup> ]				
	Benzen	Toluen	Etylobenzen	<i>o</i> -Ksylen	<i>m,p</i> -Ksylen
<i>Radiello</i>	26,8	30,0	24,6	26,6	24,6
<i>Orsa 5</i>	6,3	5,6	5,1	5,3	5,3
Dozymetr własnej konstrukcji	6,0	6,9	8,5	10,5	8,8

### 2.1.1 Punkty pomiarowe

W każdym procesie analitycznym istotną rolę odgrywa etap pobierania próbek. W przypadku oceny jakości powietrza atmosferycznego, odpowiedni wybór punktów pomiarowych decyduje o tym czy pobrana próbka będzie reprezentatywna czyli czy będzie odzwierciedlała rzeczywisty stan monitorowanego powietrza. Dlatego też w celu uzyskania wiarygodnych informacji dotyczących oceny zanieczyszczenia powietrza atmosferycznego związkami z grupy *BTEX* na obszarze Trójmiasta, wybrano miejsca

pomiarowe reprezentujące faktyczny stan środowiska. W tym celu wykorzystano 10 stacji pomiarowych, wytypowanych przez Fundację ARMAAG. Lokalizacja punktów pomiarowych sieci ARMAAG została wybrana w oparciu o wyniki wieloletnich badań. O ich wyborze zdecydowały takie czynniki jak:




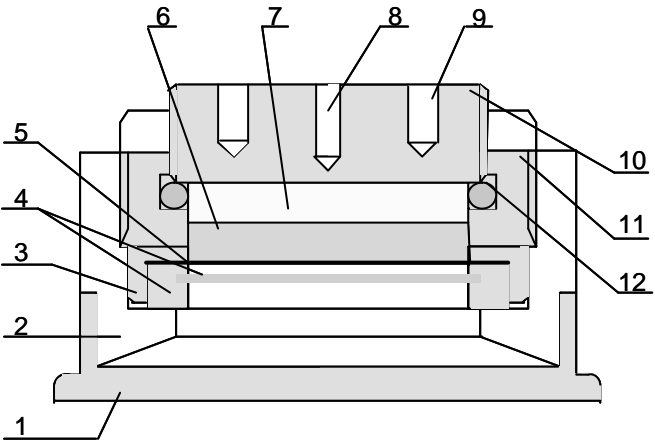
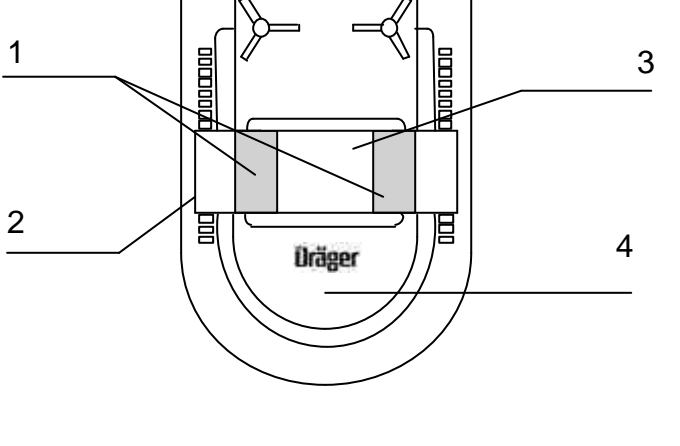
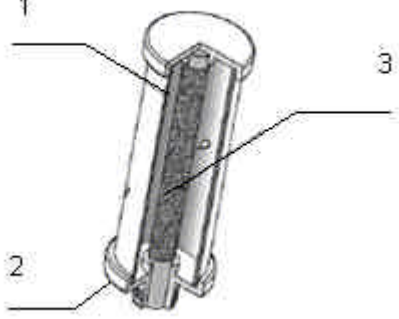
- warunki meteorologiczne;
- gęstość zaludnienia;
- baza danych dotycząca emisji zanieczyszczeń ze źródeł punktowych, powierzchniowych i liniowych.

Lokalizacja punktów pomiarowych została przedstawiona na Rysunku 17. Natomiast szczegółowe informacje o poszczególnych pomiarowych przedstawiono w Tabeli 17.

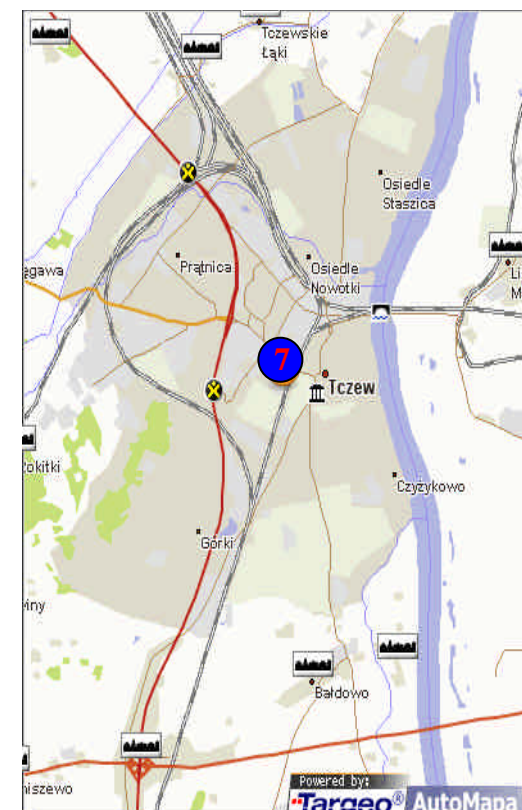
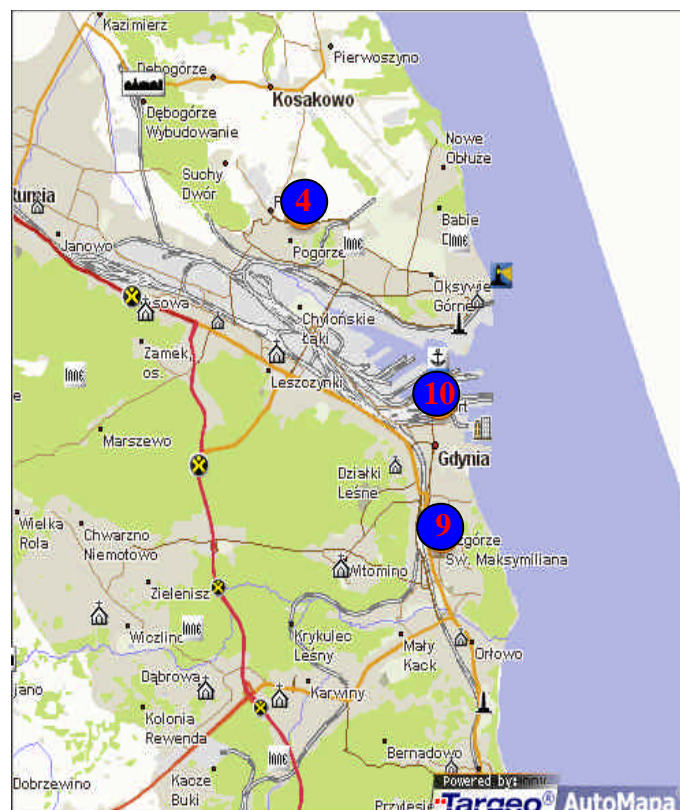
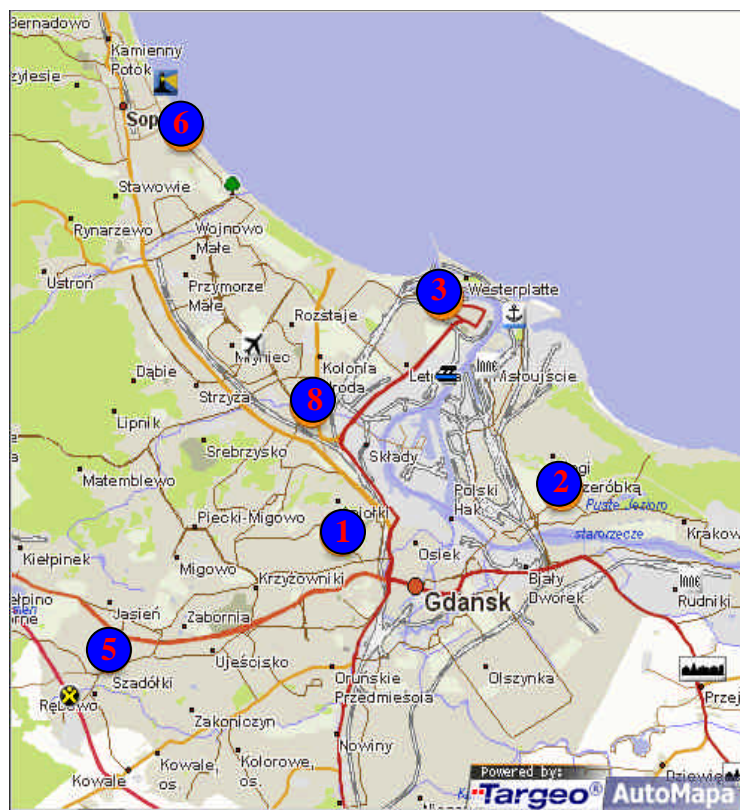
*Tabela 17. Lokalizacja i charakterystyka poszczególnych punktów pomiarowych*

Punkt pomiarowy	Symbol stacji	Usytuowanie	Współrzędne geograficzne		Wysokość n.p.m.	Charakterystyka
			Szerokość	Długość		
1	<u>AM 1</u>	Gdańsk ul. Powstańców Warszawskich	54°21'12"N	18°38'07"E	51	stacja tła miejskiego
2	<u>AM 2</u>	Gdańsk ul. Kaczence	54°22'04"N	18°42'04"E	7	stacja tła miejskiego
3	<u>AM 3</u>	Gdańsk ul. Wyzwolenia	54°24'03"N	18°39'27"E	3	stacja tła miejskiego
4	<u>AM 4</u>	Gdynia ul. Porebskiego	54°33'39"N	18°29'36"E	70	stacja tła miejskiego
5	<u>AM 5</u>	Gdańsk ul. Ostrzycka	54°19'42"N	18°33'28"E	105	stacja tła miejskiego
6	<u>AM 6</u>	Sopot ul. Bitwy pod Płowcami	54°25'54"N	18°34'47"E	5	stacja tła miejskiego
7	<u>AM 7</u>	Tczew ul. Targowa	54°05'09"N	18°47'15"E	41	stacja tła miejskiego
8	<u>AM 8</u>	Gdańsk ul. Leczkowa	54°22'49"N	18°37'13"E	40	stacja tła miejskiego
9	<u>AM 9</u>	Gdynia ul. Kopernika	54°29'40"N	18°33'15"E	30	stacja tła miejskiego
10	<u>AM 10</u>	Gdynia ul. Wendy	54°31'31"N	18°32'11"E	4	stacja tła miejskiego



		
		
<p><b>(a)</b></p>	<p><b>(b)</b></p>	<p><b>(c)</b></p>
<p>1 – polietylenowa pokrywa, 2 – gwintowana osłona zewnętrzna dozymetru, 3 – teflonowa podkładka, 4 – podkładka z metalową siatką ochronną, 5 – syntetyczna membrana, 6 – złoże sorbentu, 7 – zwitek waty bawełnianej, 8 – gniazdo na uchwyt dozymetru, 9 – śruba mocująca, 10 – tylna pokrywa dozymetru, 11 – komora dozymetru, 12 – gumowy o-ring</p>	<p>1 – bariera dyfuzyjna wykonana z octanu celulozy, 2 – cylindryczna rurka szklana, 3 – złoże sorbentu, 4 – uchwyt próbnika pasywnego</p>	<p>1 – cylindryczna osłona dyfuzyjna wykonana z mikroporowatego polietylenu, 2 – mocowanie dozymetru, 3 – złoże syntetycznego sorbentu</p>

**Rysunek 16.** Schemat budowy wybranych do badań dozymetrów pasywnych wykorzystywanych na etapie pobierania próbek analitów z powietrza atmosferycznego: (a) dozymetr pasywny własnej konstrukcji; (b) dozymetr pasywny Orsa 5; (c) dozymetr pasywny Radiello



**Rysunek 17.** Lokalizacja stacji pomiarowych na terenie Trójmiasta i Tczewa zarządzanych przez fundację ARMAAG [<http://m20.targeo.pl>]

### 2.1.2 Oslony zapewniające prawidłowa prace dozymetrów w czasie ekspozycji

Wykorzystując techniki dozymetrii pasywnej na etapie pobierania analitów w warunkach rzeczywistych, wskazane jest zabezpieczenie próbników poddawanych ekspozycji przed wpływem warunków atmosferycznych takich jak: opady atmosferyczne, wiatr, nasłonecznienie. W związku z czym dozymetry pasywne umieszczano w specjalnie zaprojektowanych oslonach. Przy projektowaniu oslon wzięto pod uwagę między innymi:

- parametry użytkowe wybranych do badań dozymetrów pasywnych (ich wielkość, ciężar);
- zapewnienie swobodnego ruchu mas powietrza pod osloną;
- możliwość łatwego montażu oslon na stacjach pomiarowych.

Zdjęcia pojedynczej osłony wraz z umieszczonymi w niej dozymetrami pasywnymi oraz pojedyncza osłona zamontowana na maszcie stacji pomiarowej fundacji ARMAAG przedstawiono na Rysunku 18.



*Rysunek 18. Wygląd pojedynczej osłony dla eksponowanych dozymetrów pasywnych*

### 2.1.3 Czas ekspozycji próbników pasywnych

Długość okresu ekspozycji dla wybranych typów dozymetrów pasywnych została dobrana na podstawie ich indywidualnych właściwości m.in. rodzaj medium sorpcyjnego, wielkości liczbowej szybkości pobierania analitów. W przypadku dozymetru *Radiello* optymalny okres ekspozycji wynosi 14 dni, w trakcie których przyrost masy analitów na adsorbencie

ma charakter liniowy [168]. Po przekroczeniu tego okresu przyrost masy zmienia charakter z liniowego na równowagowy (przyrost masy analitu zatrzymanego dozymetrze przestaje być proporcjonalny do czasu ekspozycji). W przypadku dozymetru *Orsa 5* i dozymetru własnej konstrukcji zastosowane medium sorpcyjne pozwala na wydłużenie okresu ekspozycji próbników pasywnych do miesiąca.

Reasumując, czas ekspozycji poszczególnych dozymetrów jest następujący:

- 4 tygodnie dla dozymetru typu permeacyjnego i dozymetru *Orsa 5*;
- 2 tygodnie dla dozymetru *Radiello*.

Pobieranie analitów z powietrza atmosferycznego z wykorzystaniem dozymetrów pasywnych prowadzono w sposób ciągły od marca 2006 do marca 2009, z zachowaniem ustalonego czasu ekspozycji.

#### 2.1.4 Dane meteorologiczne

Informacje o warunkach meteorologicznych panujących podczas kampanii pomiarowych pochodzą z automatycznych stacji meteorologicznych zlokalizowanych na terenie punktów pomiarowych. Spis parametrów meteorologicznych rejestrowanych w sposób ciągły na stacjach pomiarowych przedstawiono w Tabeli 18.

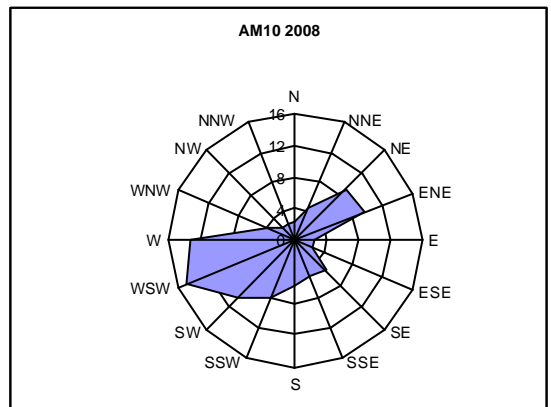
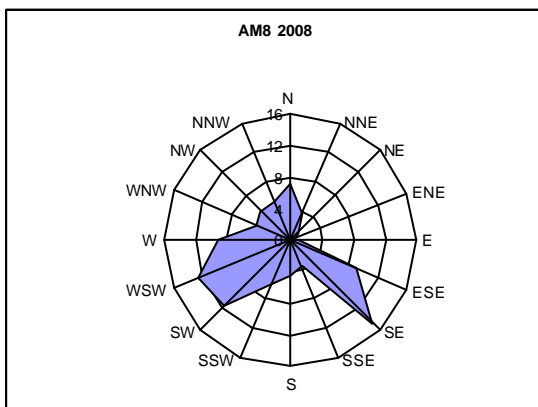
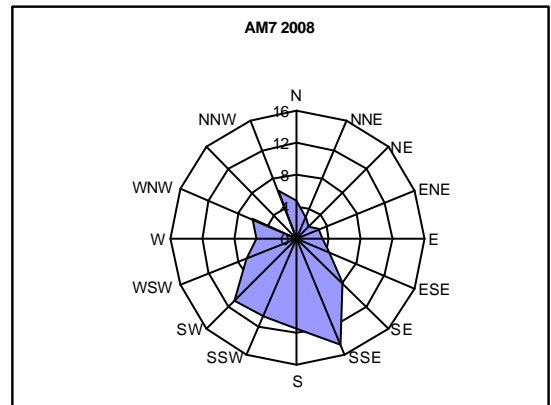
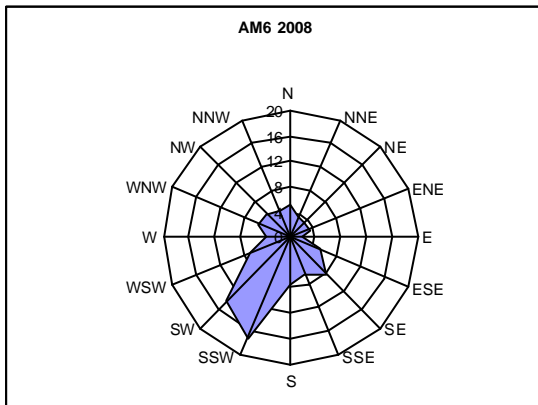
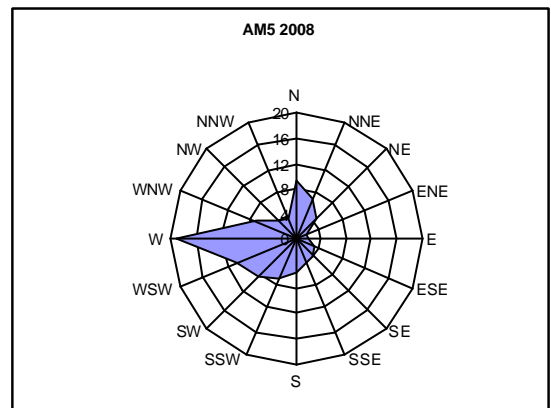
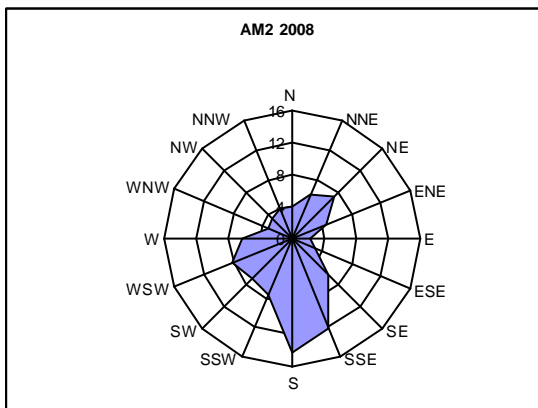
Rejestrowane w sposób ciągły na stacjach pomiarowych kierunki wiatrów, pozwoliły na wyznaczenie dominujących kierunków wiatrów w postaci róży wiatrów (16 kierunkowa róża wiatru). Wybrane średnioroczne róże wiatru wyznaczone w 2008 roku przedstawiono na Rysunku 19. Z kolei róże wiatru wyznaczone dla poszczególnych sezonów w 2007 i 2008 roku przedstawiono w Załączniku 1.

*Tabela 18. Parametry meteorologiczne objęte pomiarami na stacjach pomiarowych*

Symbol stacji	Cisnienie	Temperatura	Wilgotność względna	Prędkość wiatru	Kierunek wiatru	Promieniowanie całkowite
AM 1	-	+	-	-	-	-
AM 2	-	+	-	+	+	-
AM 3	+	+	-	-	-	-
AM 4	+	+	+	+	+	-
AM 5	+	+	+	+	+	-

**Tabela 18. cd.**

AM 6	+	+	+	+	+	+
AM 7	+	+	+	+	+	-
AM 8	+	+	+	+	+	-
AM 9	+	+	+	+	+	+
AM 10	+	+	+	+	+	-



**Rysunek 19. Roczne róże wiatru na wybranych stacjach pomiarowych dla roku 2008**

## 2.2 Aparatura laboratoryjna wykorzystana w badaniach

W trakcie prowadzonych badań wykorzystano następującą aparaturę kontrolno - pomiarową:

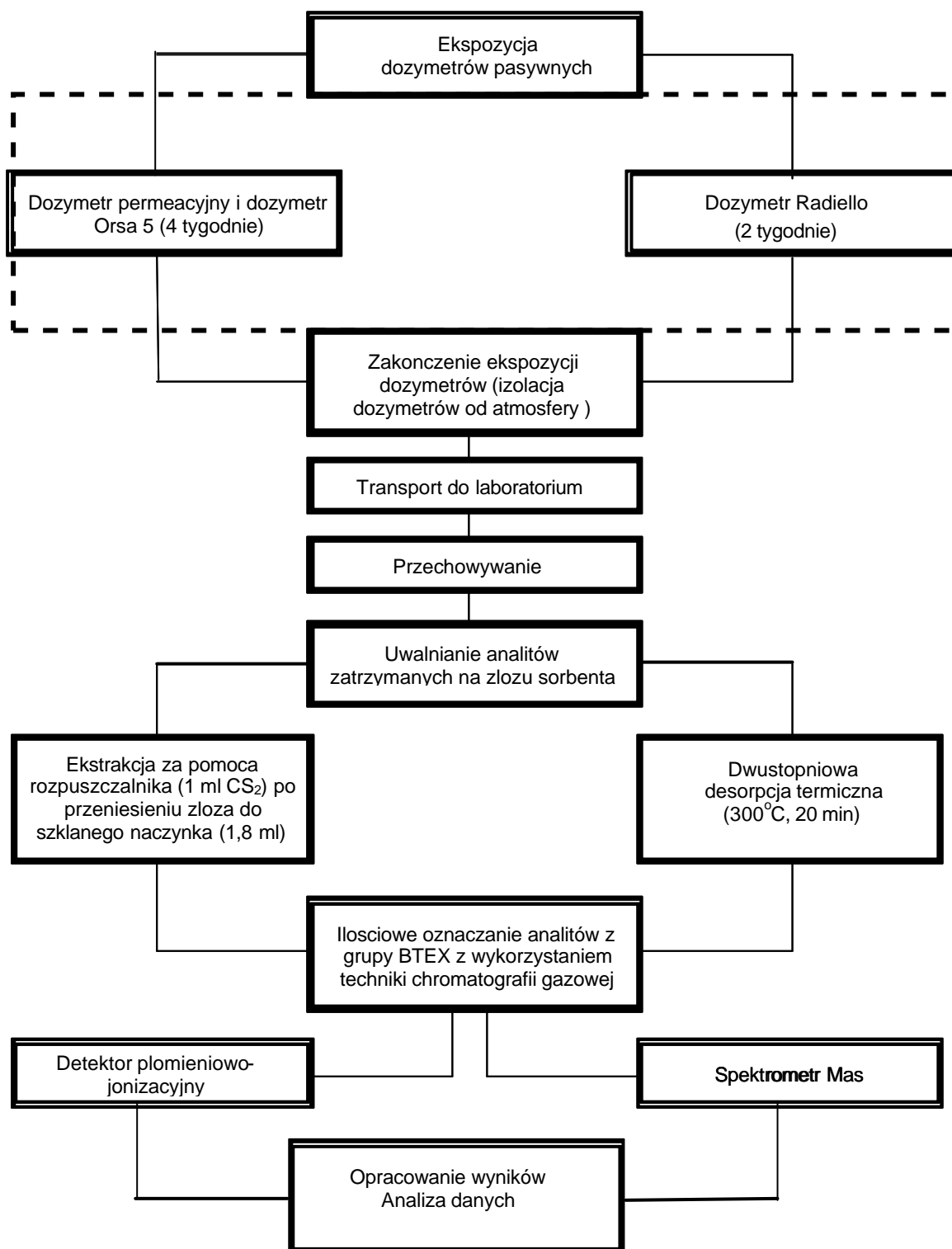
- chromatograf gazowy 5890 *Series II Hewlett Packard*, wyposażony w detektor płomieniowo – jonizacyjny (*FID*);
- chromatograf gazowy *Agilent Technologies 5973 Network* sprzężony z detektorem mas (*MS*);
- desorber termiczny *Unity 2 Markes International Limited*.

## 3.0 Procedury analityczne wykorzystane w badaniach

W celu zrealizowania wytyczonych celów badawczych, wykorzystano procedurę analityczną oznaczania analitów z grupy *BTEX* w powietrzu atmosferycznym z wykorzystaniem dozymetrów pasywnych na etapie pobierania próbek analitów przedstawiona schematycznie na Rysunku 20. Ważnym etapem tej procedury analitycznej jest proces uwalniania analitów zatrzymanych na złożu sorpcyjnym dozymetrów pasywnych. W badaniach na etapie uwalniania analitów wykorzystano dwa typy ekstrakcji:

- ekstrakcje za pomocą rozpuszczalnika;
- ekstrakcje za pomocą strumienia gazu obojętnego (dwustopniowa desorpcja termiczna).

Warunki, w których prowadzono proces uwalniania związków z grupy *LZO* zatrzymanych na złożu sorpcyjnym dozymetrów pasywnych, jak również warunki analizy chromatograficznej uzyskanych ekstraktów oraz informacje dotyczące analizy ilościowej i jakościowej analitów, w sposób szczegółowy przedstawiono w Tabeli 19.



**Rysunek 20.** Schemat procedury analitycznej oznaczania analitów z grupy BTEX w powietrzu atmosferycznym z wykorzystaniem dozymetrów pasywnych na etapie pobierania próbek analitów

**Tabela 19.** Warunki prowadzenie operacji uwalniania analitów zatrzymanych na złożu sorbentu w dozymetrze oraz warunki prowadzenia analiz chromatograficznych

<b>Typ dozymetru</b>	<i>Orsa 5, Dozometr własnej konstrukcji</i>	<i>Radiello</i>
<b>Rodzaj złoża sorpcyjnego</b>	Wegiel aktywny	<i>Carbograph 4 – grafityzowana sadza</i>
<b>Typ ekstrakcji</b>	Ekstrakcja rozpuszczalnikiem statyczna – 1 ml CS <sub>2</sub> , 30 min.	Ekstrakcja gazem – dwustopniowa desorpcja termiczna 300°C, 20 min.
<b>Chromatograf gazowy</b>	Hewlett – Packard 5890 Series II	Agilent Technologies 5973 Network Mass Selective Detector
<b>System dozowania</b>	Automatyczny podajnik próbek bez podziału strumienia (split/splitless)	Desorber termiczny – Unity Markes International Limited Version 2,00
<b>Objętość dozowanej próbki</b>	1 μl	-
<b>Temperatura dozownika</b>	200°C dozownik –bez podziału strumienia (splitless)	temperatura linii przesyłowej 200°C ( <i>TD-GC</i> )
<b>Gaz nosny</b>	Hel (2,2 ml min <sup>-1</sup> )	Hel (1 ml min <sup>-1</sup> )
<b>Kolumna kapilarna</b>	Quadrex GC (30 m; 0,32 mm; 1 μm)	HP1 MS (30 m; 0,25 mm; 1 μm)
<b>Detektor</b>	plomieniowo - jonizacyjny ( <i>FID</i> )	spektrometr mas ( <i>MS</i> )
<b>Temperatura detektora</b>	250°C	temperatura linii przesyłowej GC-MS: 300°C temperatura źródła jonów: 230°C temperatura analizatora kwadrułowego mas: 150°C
<b>Program temperaturowy</b>	40°C przez 3 min; 5°C min <sup>-1</sup> do 120°C; 10°C min <sup>-1</sup> do 220°C; 220°C przez 5 min;	50°C 7°C min <sup>-1</sup> do 280°C przez 5 min
<b>System przetwarzania danych</b>	CHEMSTATION	



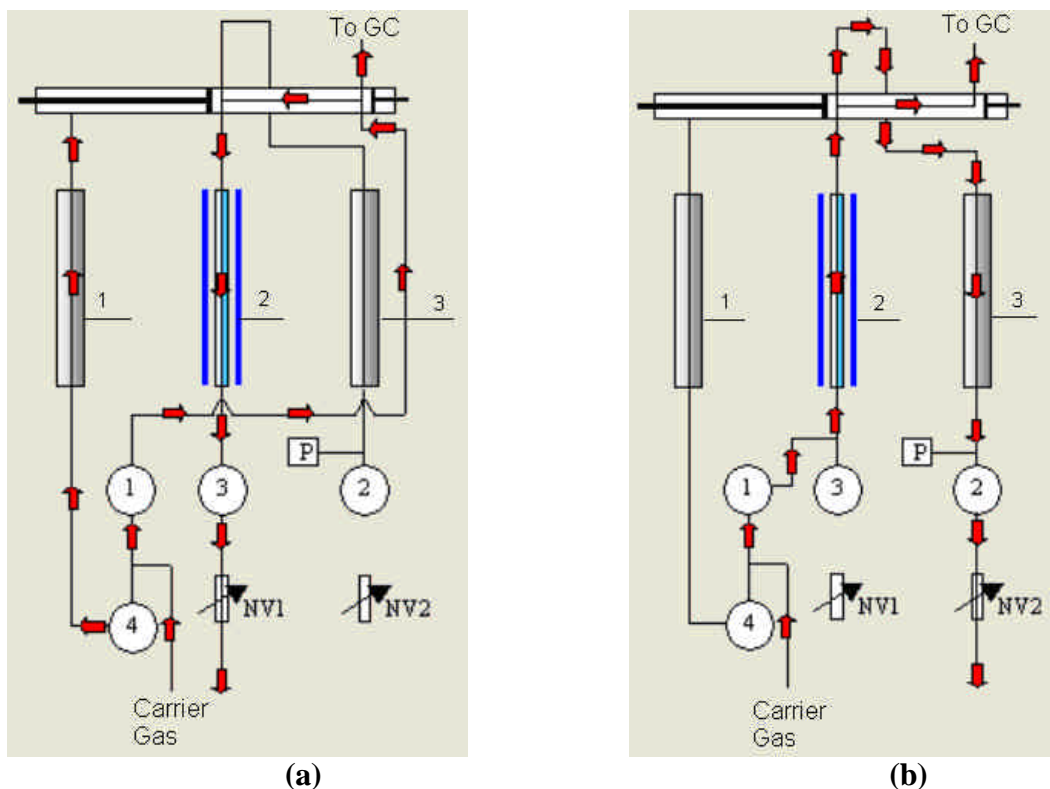
**Tabela 19. cd.**

<b>Analiza jakościowa</b>	czas retencji analitów	
		jony identyfikacyjne: <ul style="list-style-type: none"> <li>▪ benzen - 78,77,51;</li> <li>▪ toluen – 92,91,95;</li> <li>▪ etylobenzen – 106,91,65;</li> <li>▪ ksyleny – 106,91,79;</li> </ul> porównanie otrzymanego widma masowego z biblioteka widm
<b>Analiza ilościowa (kalibracja)</b>	<i>ESTD</i> – metoda wzorca zewnętrznego	
	Czteropunktowa krzywa kalibracyjna w zakresie steżeń	
	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ 1,0 - 25 mg dm<sup>-3</sup></li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ 50 – 200 mg dm<sup>-3</sup></li> <li>▪ 400 mg dm<sup>-3</sup></li> </ul>

### 3.1 Dwustopniowa desorpcja termiczna

Na etapie uwalniania analitów zatrzymanych na złożu sorbenta w dozymetrze dyfuzyjnym *Radiello* wykorzystano proces dwustopniowej desorpcji termicznej. Proces desorpcji termicznej przeprowadzano wykorzystując desorber termiczny Unity 2 Markes International (*Markes International Limited, Pontyclun, UK*).

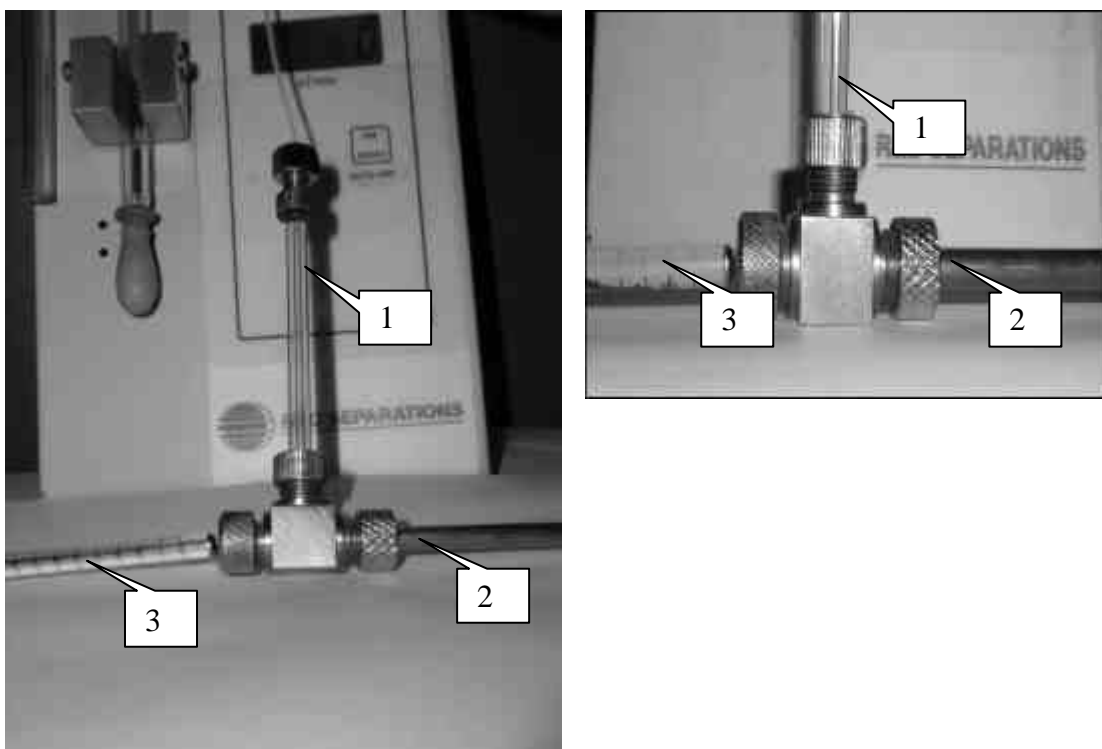
W celu uwolnienia analitów zatrzymanych w medium sorpcyjnym w dozymetrze pasywnym *Radiello*, złoże przenoszono do cylindrycznej rurki wykonanej ze stali nierdzewnej (89 mm x 6,4 mm). Następnie stalowa rurka umieszczano w komorze desorbera termicznego i ogrzewano do temperatury 300°C. Anality uwolnione pod wpływem wysokiej temperatury anality były ilościowo przenoszone w strumieniu gazu desorbującego do mikropułapki sorpcyjnej zawierającej dwa złoże sorpcyjne a mianowicie złoże sorbentu *Tenax TA* i złoże sorbentu *Carbotrap*. (Rysunek 21a). Czas przenoszenia analitów wynosił 20 minut a natężenie przepływu strumieniu gazu desorbującego (hel) 45 ml min<sup>-1</sup>. W celu zapewnienia całkowitej sorpcji analitów uwolnionych z medium zatrzymującego dozymetru pasywnego w mikropułapce, temperatura pułapki sorpcyjnej wynosiła -10°C. W kolejnej fazie desorpcji termicznej, po gwałtownym ogrzaniu mikropułapki sorpcyjnej do temperatury 300°C, anality przenoszono w przeciwnym kierunku z mikropułapki na czoło kolumny chromatograficznej (Rysunek 21b). Przenoszenie analitów z mikropułapki sorpcyjnej na czoło kolumny chromatograficznej odbywało się w trybie pracy dozownika z podziałem strumienia (1:5).



**Rysunek 21.** Kierunki przepływu strumienia gazu podczas desorpcji termicznej analitów  
 1 – pulapka sorpcyjna, 2 – mikropulapka sorpcyjna, 3 – rurka sorpcyjna\*;  
 (a) - Przenoszenie analitów z desorbera na pulapkę sorpcyjną; (b) - Przenoszenie analitów z pulapki sorpcyjnej na czoło kolumny chromatograficznej  
 \* rurka sorpcyjna wykorzystywana podczas pracy desorbera termicznego działającego jako dozownik pracujący w trybie z podziałem strumienia gazu desorbującego anality z mikropulapki

### 3.1.1 Kalibracja układu TD-GC-MS

Kalibrację układu TD-GC-MS wykonano przez naniesienie mieszaniny wzorcowej (1  $\mu\text{l}$ ) na złoże sorpcyjne dozymetru *Radiello* (Rysunek 22). Następnie w celu usunięcia rozpuszczalnika z medium sorpcyjnego przez czas 5 minut przez rurkę sorpcyjną przepuszczano strumień gazu obojętnego (hel) o natężeniu przepływu, które wynosiło 50 ml  $\text{min}^{-1}$ . Po zakończeniu etapu nanoszenia próbki mieszaniny kalibracyjnej na złoże sorpcyjne dozymetru *Radiello*, rurkę sorpcyjną umieszczono w komorze desorbera termicznego. Warunki procesu uwalniania analitów zatrzymanych na złożu sorbenta, jak również warunki analizy chromatograficznej były takie same jak w przypadku oznaczania związków zatrzymanych na złożu sorbentu w dozymetrze dyfuzyjnym *Radiello* poddawany ekspozycji w punktach pomiarowych.



**Rysunek 22.** Układ do nanoszenia próbek roztworów wzorcowych na złoże medium zatrzymujące w dozymetrze Radiello 1) rurka wykonana ze szkła doprowadzająca gaz nosny (hel), 2) rurka wykonana ze stali nierdzewnej zawierająca czyste złoże dozymetru pasywnego Radiello 3) strzykawka (10  $\mu$ l)

#### 4.0 Wyniki i ich omówienie

##### 4.1 Oznaczanie poziomów steżeń związków z grupy *BTEX* w powietrzu atmosferycznym na terenie aglomeracji Trójmiejskiej i Tczewa

Wykorzystanie dozymetrów pasywnych w warunkach rzeczywistych do monitorowania i oceny jakości powietrza wymaga znajomości parametrów odpowiedzialnych za szybkość pobierania próbek analitów przez dany typ dozymetru, aby na tej podstawie, móc wyznaczyć średnie wazone w czasie steżenie badanych związków w badanym powietrzu znając czas ekspozycji dozymetrów oraz masę związku zatrzymaną przez medium sorpcyjne dozymetru w trakcie ekspozycji.

Dla dozymetrów pasywnych typu dyfuzyjnego (*Radiello* i *Orsa 5*) wartości parametrów odpowiedzialnych za szybkość pobierania próbek analitów z grupy *BTEX* jest dostarczona przez producenta tych dozymetrów. Natomiast w przypadku dozymetrów pasywnych typu permeacyjnego, wyposażonych w półprzepuszczalną membranę wykonaną z *PDMS* wartości liczbowe stałych kalibracyjnych ( $k$ ) dla oznaczanych związków (parametr

odpowiedzialny za szybkość pobierania próbek) zostały wyznaczone eksperymentalnie, w oparciu o badania w komorach ekspozycyjnych, w atmosferze gazowych mieszanin wzorcowych [169]. Równania na podstawie których obliczono średnie wazone w czasie steżenia związków (TWA) z grupy BTEX, dla poszczególnych typów dozymetrów przedstawiono w Tabeli 20. Dodatkowo, wyniki uzyskane z wykorzystaniem dozymetrów pasywnych *Radiello* i *Orsa 5*, zostały skorygowane o wpływ temperatury na wartość liczbowa stałej szybkości pobierania próbek analitów z powietrza atmosferycznego.

#### 4.2 Kontrola i zapewnienie jakości wyników pomiarowych (QC/QA)

Stosując techniki dozymetrii pasywnej do oceny jakości powietrza atmosferycznego (na etapie pobierania próbek analitów) należy pamiętać iż warunki środowiskowe, takie jak:

- temperatura;
- wilgotność powietrza;
- ruch powietrza w bezpośrednim otoczeniu dozymetru,

mogą wpływać na wartość otrzymanego wyniku (poziomu steżenia analitu).

Niepewność oznaczenia wpływa na poziom granicy wykrywalności metody, która jest funkcją szybkości pobierania próbki analitów i/lub wartości liczbowej stałej kalibracyjnej, czasu ekspozycji dozymetrów, wartości ślepej próby dozymetru, który jest traktowany jako dozymetr odniesienia (dozymetr umieszczany na każdej stacji pomiarowej podczas poszczególnych ekspozycji, ale odizolowany od powietrza atmosferycznego), odtwarzalności, czułości detektora i selektywności zastosowanej kolumny chromatograficznej. Oszacowane granice wykrywalności i oznaczalności procedury analitycznej oznaczania analitów z grupy BTEX w powietrzu atmosferycznym (po etapie pobierania próbek analitów z wykorzystaniem dozymetrów pasywnych) przedstawiono w Tabeli 21. W celu kontroli i zapewnienia jakości wyników, za każdym razem na stacjach pomiarowych umieszczano równolegle dwa pracujące dozymetry każdego typu oraz jeden dozymetr odniesienia. Warunki analizy chromatograficznej dla dozymetrów pracujących oraz dla dozymetrów odniesienia były takie same.

**Tabela 20.** Równania opisujące zależność pomiędzy masą analitu, czasem ekspozycji dozymetrów oraz szybkością pobierania próbek przez dany typ dozymetru, wykorzystywane do obliczenia stężenia związków z grupy BTEX w powietrzu atmosferycznym

<b>Radiello</b>	
$C = \frac{M}{Q_k \cdot t} \cdot 10^6$	<p><math>C</math> – stężenie analitu w powietrzu atmosferycznym [<math>\mu\text{g m}^{-3}</math>]</p> <p><math>M</math> – masa analitu [<math>\mu\text{g}</math>]</p> <p><math>Q_k</math> – szybkość pobierania próbek analizowanych [<math>\text{ml min}^{-1}</math>]</p> <p><math>t</math> – czas ekspozycji [min]</p>
<b>Orsa 5</b>	
$C = \frac{K_{ORSA} \cdot M}{D_A \cdot D_i \cdot t} \cdot 10^3$	<p><math>C</math> – stężenie analitu w powietrzu atmosferycznym [<math>\mu\text{g m}^{-3}</math>]</p> <p><math>K_{ORSA}</math> – stała kalibracyjna dozymetru [<math>\text{cm}^{-1}</math>]</p> <p><math>M</math> – masa analitu [ng]</p> <p><math>D_A</math> – sprawność desorpcji</p> <p><math>D_i</math> – współczynnik dyfuzji [<math>\text{cm}^2 \text{s}^{-1}</math>]</p> <p><math>t</math> – czas ekspozycji [s]</p>
<b>Dozymetr własnej konstrukcji</b>	
$C = \frac{k \cdot M}{t} \cdot 10^6$	<p><math>C</math> – stężenie analitu w powietrzu atmosferycznym [<math>\mu\text{g m}^{-3}</math>]</p> <p><math>k</math> – stała kalibracyjna dozymetru [<math>\text{min cm}^{-3}</math>]</p> <p><math>M</math> – masa analitu [mg]</p> <p><math>t</math> – czas ekspozycji [min]</p>

**Tabela 21.** Oszacowane granice wykrywalności i oznaczalności procedury oznaczania analitów z grupy BTEX w powietrzu atmosferycznym (po etapie pobierania próbek analitów z wykorzystaniem dozymetrów pasywnych) [ $\mu\text{g m}^{-3}$ ]

Anality	Orsa 5		Dozymetr własnej konstrukcji	
	LOD [ $\text{mg m}^{-3}$ ]	LOQ [ $\text{mg m}^{-3}$ ]	LOD [ $\text{mg m}^{-3}$ ]	LOQ [ $\text{mg m}^{-3}$ ]
benzen	0,5	1,5	0,6	1,8
toluen	0,3	1,0	0,3	1,0
etylobenzen	0,3	1,0	0,3	1,0
p-,m-ksylen	0,3	1,0	0,3	1,0
o-ksylen	0,3	1,0	0,3	1,0

\* wartości LOD i LOQ dla dozymetru pasywnego Radiello są znacznie niższe od zakresu oznaczanego poziomu stężenia związków z grupy BTEX

### 4.3 Stezenia zwiasków z grupy *BTEX* w powietrzu atmosferycznym

Monitoring powietrza atmosferycznego, zwlaszcza w duzych aglomeracjach, takiej jak Trójmiasto, jest źródłem niezbędnych informacji sluzacych do oceny jakosci powietrza atmosferycznego. Na obszarze Trójmiasta zlokalizowanych jest kilka duzych przedsiobiorstw, których dzialalnosc potencjalnie moze oddzialywac na jakosc powietrza atmosferycznego. Kolejnym istotnym źródłem zanieczyszczen atmosfery zwiaskami organicznymi z grupy *BTEX* na terenie aglomeracji Trójmiejskiej moze byc wzmozony ruch pojazdów mechanicznych. Liczba pojazdów samochodowych zarejestrowanych w województwie pomorskim, w latach 2000-2004, wzrosła o 17,5 %. Kolejne lata 2005-2006 przyniosły dalszy wzrost liczby samochodów o okolo 10% w skali roku. Ponadto, wzrost liczby stacji benzynowych, jaki nastapil w województwie pomorskim w latach 2000-2006, moze niewatpliwie negatywnie wplywac na stan powietrza atmosferycznego. Z tego tez wynika koniecznosc kontrolowania poziomu stezen zanieczyszczen z grupy *BTEX*. Dodatkowo monitoring powietrza atmosferycznego umozliwi wyróznienie miejsc, w których nastapily zmiany w jakosci powietrza. Bedzie to sygnałem do podjecia czynnoscí zmierzajacych do ograniczania ilosci emisji zanieczyszczen do powietrza atmosferycznego.

W wyniku przeprowadzonych badan z wykorzystaniem techniki dozymetrii pasywnej na etapie pobierania próbek analitów z powietrza atmosferycznego, mozliwe bylo dokonanie oceny jakosci powietrza pod wzgledem zawartosci zwiasków z grupy *BTEX* w powietrzu atmosferycznym na terenie aglomeracji Trójmiejskiej. W zwiasku z tym iz przepisy prawne nakladaja na administracje panstwowa obowiazek rutynowej kontroli poziomu sredniorocznego wazonego stezenia benzenu w powietrzu atmosferycznym, w celu uzupelnienia informacji analitycznej o sredniorocznym poziomie stezenia zwiasków z grupy *BTEX* w powietrzu atmosferycznym na terenie aglomeracji Trójmiejskiej i Tczewa, uzyskane wyniki przedstawiono w postaci sredniorocznych poziomów stezen analitów. Wyniki badan oceny jakosci powietrza atmosferycznego, w postaci sredniorocznych wazonych stezen zwiasków z grupy *BTEX* dla poszczególnych 10 stacji pomiarowych, dla kazdego typu dozymetru pasywnego, w latach 2007 i 2008, przedstawiono w Tabelach 22 i 23 oraz na Rysunku 23. Dla porównania w Tabeli 24 przedstawiono wyniki badan oceny jakosci powietrza atmosferycznego prowadzonych w ramach Panstwowego Monitoringu Srodowiska przez odpowiednie rzadowe i poza rzadowe jednostki administracyjne [170].

Srednioroczne wazone wartosci stezen zwiatków z grupy *BTEX* uzyskano usredniajac wartosci:

- sredniomiesieczne stezenie w przypadku dozymetrów pasywnych *Orsa 5* i dozymetrów pasywnych własnej konstrukcji;
- dwutygodniowe stezenie w przypadku dozymetrów pasywnych *Radiello*,

otrzymane podczas poszczególnych kampanii pomiarowych, dla kazdej stacji indywidualnie. Poniewaz na kazdej stacji pomiarowej ekspozycji poddawano po dwa dozymetry pasywne kazdego typu wartosc srednioroczna stezenia jest wynikiem usrednienia:

- 24 wartosci poziomów stezen w przypadku dozymetrów pasywnych *Orsa 5* i dozymetrów pasywnych własnej konstrukcji;
- 48 wartosci poziomów stezen w przypadku dozymetrów pasywnych *Radiello*.

Na podstawie otrzymanych wyników mozna stwierdzic, iz nie zaobserwowano istotnych różnic w poziomie stezen benzenu na poszczególnych stacjach pomiarowych monitorowanym okresie. Srednioroczne wazone stezenie benzenu wyznaczone w oparciu o próbki analitów pobrane przez dyfuzyjne dozymetry pasywne *Radiello* i *Orsa 5* w 2007 roku tylko nieznacznie przekracza dopuszczalny poziom  $5 \mu\text{g m}^{-3}$ . W przypadku dozymetru permeacyjnego własnej konstrukcji, stezenie benzenu jest wyzsze od dopuszczalnej wartosci i nie miesci sie w granicach poziomu marginesu tolerancji zalecanym przez przepisy obowiazujace w Unii Europejskiej. W 2008 srednioroczne wazone stezenie benzenu wyznaczone w oparciu o pomiary wykonane przy wykorzystaniu dozymetrów dyfuzyjnych *Radiello* i *Orsa 5*, nie przekracza dopuszczalnego poziomu  $5 \mu\text{g m}^{-3}$ . W przypadku dozymetru permeacyjnego własnej konstrukcji, stezenie benzenu jest wyzsze od zalecanej wartosci i nie miesci sie w granicach poziomu marginesu tolerancji zalecanym przez przepisy obowiazujace w Unii Europejskiej. Dla pozostalych zwiatków z grupy *BTEX* zaobserwowano wieksze różnice w poziomach stezen analitów na poszczególnych stacjach pomiarowych, uzyskanych z wykorzystaniem trzech typów dozymetrów pasywnych na etapie pobierania próbek w latach 2007 i 2008. W 2007 roku najwyzszy poziom sredniorocznego wazonego stezenia dla benzenu zaobserwowano na stacji pomiarowej numer 8, natomiast dla pozostalych analitów z grupy *BTEX* najwyzszy poziom sredniorocznego stezenia zaobserwowano dla stacji numer 3. Dane te odnosza sie do wyników uzyskanych dla wszystkich typów dozymetrów pasywnych wykorzystanych na etapie pobierania próbek analitów z powietrza atmosferycznego. W tym samym roku najnizsze wartosci wazonych stezen dla wszystkich monitorowanych zwiatków

zaobserwowano dla stacji pomiarowej numer 5 w przypadku dozymetrów pasywnych *Radiello*. Dla dozymetrów pasywnych *Orsa 5* i dozymetru pasywnego własnej konstrukcji nie można wskazać numeru stacji pomiarowej na której jednocześnie poziomy steżen oznaczanych związków osiągnęły najniższą wartość. Z kolei w 2008 roku najwyższy poziom średniorocznego steżenia dla benzenu i etylobenzenu zaobserwowano na stacji pomiarowej numer 7. Dla toluenu i sumy ksylenów nie można wskazać stacji na której poziomy steżen analitów osiągnęły jednocześnie najwyższy poziom średniorocznego steżenia. Dane te odnoszą się do wyników uzyskanych z wykorzystaniem wszystkich typów dozymetrów pasywnych na etapie pobierania próbek analitów z powietrza atmosferycznego. W tym samym roku najniższe wartości steżen dla wszystkich monitorowanych związków zaobserwowano dla stacji pomiarowej numer 5 w przypadku wykorzystania dozymetrów pasywnych *Radiello*. Dla dozymetrów pasywnych *Orsa 5* i dozymetru pasywnego własnej konstrukcji nie można wskazać stacji pomiarowej na której poziomy steżen wszystkich oznaczanych związków są jednocześnie najniższe.

Uzyskane dane o średniorocznym poziomie wazonych steżen oznaczanych związków na poszczególnych stacjach posłużyły do oceny jakości powietrza atmosferycznego pod względem zawartości związków *BTEX*, na terenie miast wchodzących w skład aglomeracji Trójmiejskiej (Gdańsk, Gdynia, Sopot) oraz Tczewa (Rysunek 24). Średnioroczne wartości wazonych poziomów steżen związków z grupy *BTEX* dla poszczególnych miast uzyskano usredniając wartości średnioroczne steżen analitów na stacjach pomiarowych zlokalizowanych w danym mieście. W przypadku Gdańska i Gdyni są to usrednione wartości steżen odpowiednio dla stacji pomiarowych numer 1,2,3,5,8 oraz 4,9,10. Z kolei dla Sopotu i Tczewa jest to średnioroczne steżenie na pojedynczych stacjach pomiarowych odpowiednio numer 6 i 7. Analizując poziomy średniorocznych wazonych steżen związków z grupy *BTEX* obecnych w powietrzu atmosferycznym na terenie poszczególnych miast można stwierdzić, iż nie zaobserwowano istotnych różnic w poziomie średnich wazonych steżen benzenu na terenie poszczególnych miast w roku 2008. Dużo większe różnice w wartościach steżen zaobserwowano dla pozostałych związków z grupy *BTEX*. W 2008 roku najwyższy poziom średniorocznego wazonego steżenia dla benzenu, etylobenzenu, sumy ksylenów zaobserwowano w Tczewie. Najwyższy poziom steżenia toluenu odnotowano w powietrzu atmosferycznym Gdańska. Natomiast najniższe wartości średniorocznych wazonych poziomów steżen analitów z grupy *BTEX* zaobserwowano w powietrzu atmosferycznym w Sopocie. Najwyższe i najniższe wartości poziomów steżen analitów w poszczególnych miastach przedstawiono w Tabeli 25.



**Tabela 22** Średnioroczne wazone stężenia związków z grupy BTEX, uzyskane w wyniku zastosowania trzech typów dozymetrów pasywnych na etapie pobierania próbek analitów z powietrza atmosferycznego w 2007 roku [ $\mu\text{g m}^{-3}$ ]

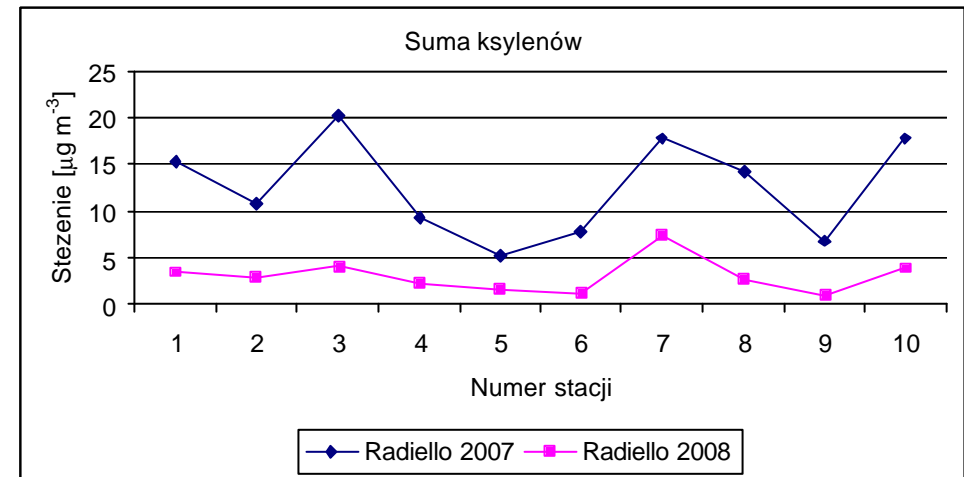
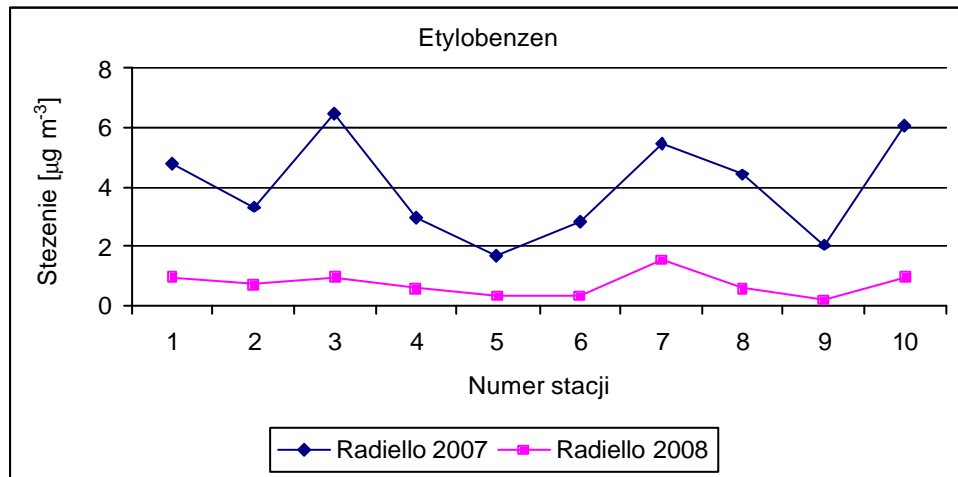
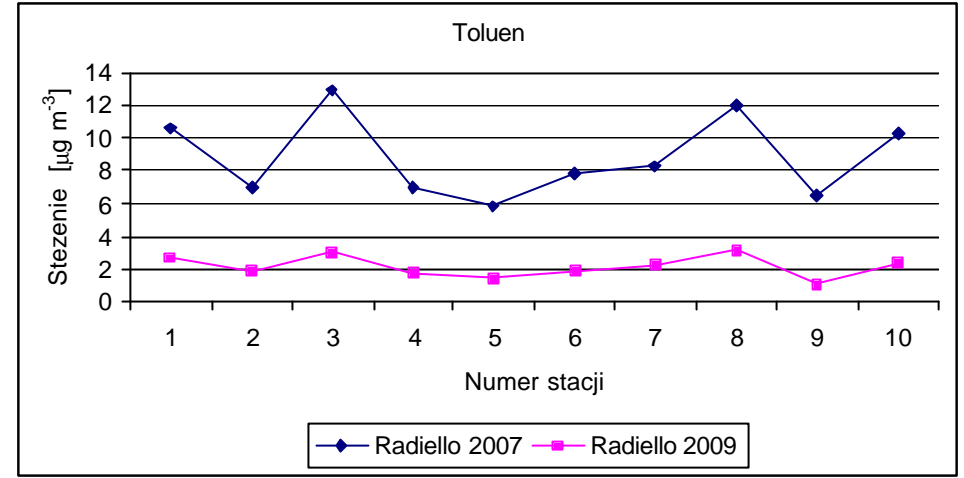
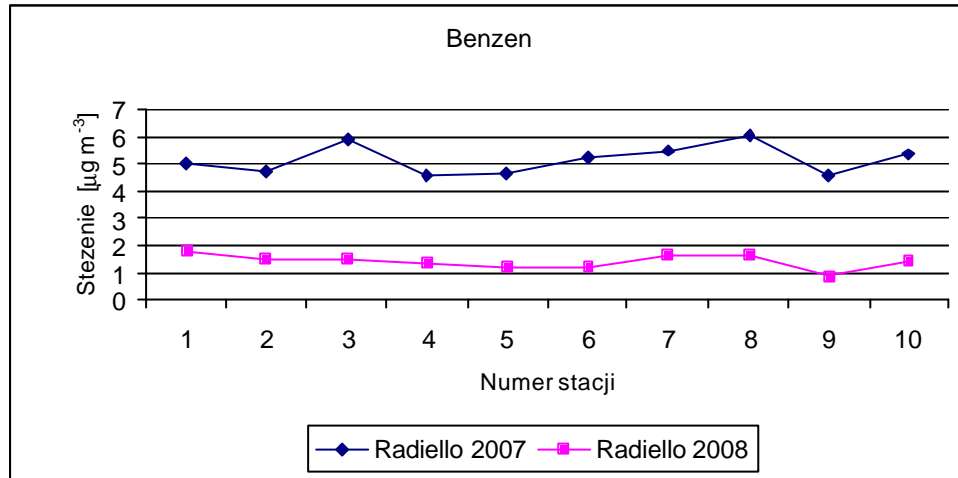
Numer stacji pomiarowej	Radiello (n=48)				Orsa 5 (n=24)				Dozymetr własnej konstrukcji (n=24)			
	B*	T*	E*	S K*	B	T	E	S K	B	T	E	S K
1	4,9±1,5	10,6±2,0	4,8±1,2	15,3±4,0	5,38±1,4	4,8±2,2	4,4±2,3	10,8±4,6	7,4±1,9	15,2±5,1	4,6±2,2	16,6±5,4
2	4,7±1,5	7,1±1,2	3,33±0,71	10,8±2,3	5,05±1,4	4,5±1,8	4,3±2,1	9,0±4,2	7,4±1,7	12,1±6,1	4,6±1,7	17,4±6,3
3	5,9±1,9	12,9±2,8	6,4±1,5	20,2±4,7	5,15±1,4	5,5±2,1	5,3±2,5	12,1±4,8	8,2±1,9	16,0±5,7	6,9±2,8	24,6±11,0
4	4,6±1,6	7,0±1,4	2,92±0,66	9,2±2,3	5,09±1,5	4,3±1,8	4,6±2,0	8,1±4,4	8,0±1,9	11,2±4,5	5,9±2,8	18,1±9,4
5	4,6±1,3	5,8±1,2	1,63±0,50	5,1±1,7	5,32±1,3	4,4±1,8	4,3±2,1	7,2±4,0	8,3±1,7	9,1±3,4	4,0±1,7	12,1±3,4
6	5,2±1,4	7,8±1,3	2,8±1,6	7,9±2,8	5,12±1,3	4,5±1,9	4,8±2,1	7,3±4,2	8,7±1,7	8,5±3,0	3,7±2,1	13,4±3,9
7	5,5±1,7	8,3±1,9	5,5±1,7	17,7±2,5	5,43±1,2	4,4±2,0	4,2±2,4	10,4±3,9	8,7±1,9	11,5±4,3	4,1±2,2	20,5±17,5
8	6,1±1,6	12,1±2,0	4,44±0,91	14,2±2,8	5,54±1,4	4,8±2,2	4,7±2,3	9,6±4,2	9,5±1,9	14,6±5,3	3,5±1,9	17,2±7,4
9	4,6±1,4	6,6±1,1	2,03±0,53	6,8±1,7	5,12±1,3	4,4±1,6	4,7±2,0	7,1±4,1	7,4±1,4	13,8±3,9	3,8±1,6	16,5±4,1
10	5,4±1,6	10,3±1,9	6,1±1,6	17,8±4,8	5,17±1,1	5,0±2,0	4,7±2,1	11,7±4,5	6,1±1,4	12,7±4,2	3,3±1,9	23,7±8,7
<b>Srednia</b>	5,1±2,3	8,6±2,4	3,9±1,3	12,4±4,3	5,2±2,2	5,0±3,1	4,6±3,6	6,1±2,8	8,3±1,6	7,7±4,3	5,7±3,6	15,1±5,5

B\* - benzen, T\* - toluen, E\* - etylobenzen S K\* - suma izomerów o,m,p-ksylenu

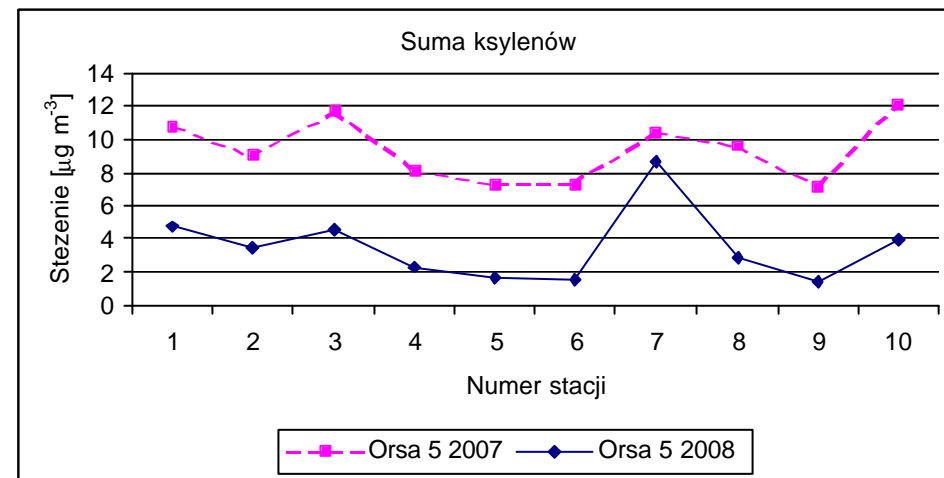
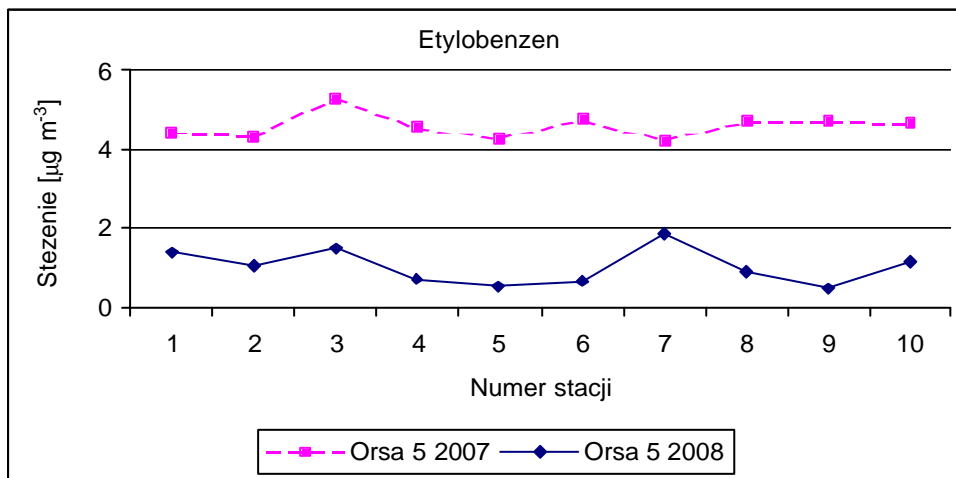
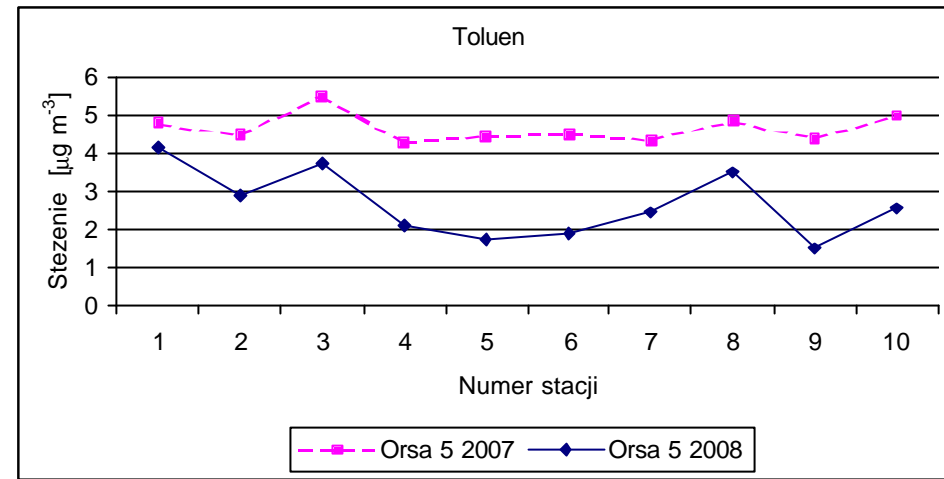
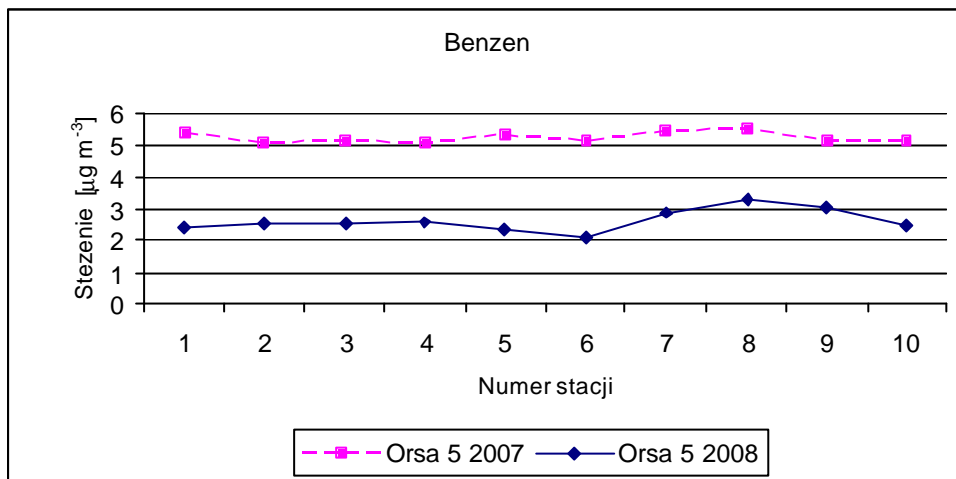
**Tabela 23** Srednioroczne wazone stezenia zwiazków z grupy BTEX, uzyskane w wyniku zastosowania trzech typów dozymetrów pasywnych na etapie pobierania próbek analitów z powietrza atmosferycznego w 2008 roku [ $\mu\text{g m}^{-3}$ ]

Numer stacji pomiarowej	Radiello (n=48)				Orsa 5 (n=24)				Dozymetr własnej konstrukcji (n=24)			
	B*	T*	E*	S K*	B	T	E	S K	B	T	E	S K
1	1,65±0,92	2,70±1,1	0,99±0,49	3,6±1,6	2,4±1,3	4,2±1,6	1,38±0,55	4,7±1,8	9,0±3,6	6,4±2,2	4,4±1,5	13,8±4,9
2	1,50±0,78	1,87±0,90	0,71±0,36	3,2±1,3	2,5±1,2	2,9±1,6	1,05±0,40	3,5±1,3	7,9±3,5	4,4±1,5	4,3±1,6	11,4±4,7
3	1,50±0,85	3,2±1,1	0,96±0,52	4,2±1,9	2,5±1,2	3,7±1,3	1,47±0,53	4,6±1,7	8,3±3,3	8,0±2,9	6,2±2,7	20,6±7,8
4	1,32±0,73	1,77±0,65	0,55±0,29	2,3±1,1	2,6±1,2	2,10±0,73	0,70±0,26	2,35±0,90	8,6±4,0	6,5±2,5	3,9±1,9	13,1±7,8
5	1,22±0,61	1,44±0,72	0,34±0,19	1,33±0,81	2,3±1,3	1,74±0,60	0,53±0,20	1,57±0,56	7,6±3,4	4,7±2,0	2,40±0,82	6,4±4,0
6	1,12±0,72	1,9±1,0	0,27±0,13	1,66±0,59	2,1±1,3	1,88±0,73	0,66±0,37	1,51±0,60	6,6±2,6	5,0±2,3	2,32±0,84	8,7±4,5
7	1,79±0,85	2,22±0,86	1,53±0,82	7,5±3,4	2,9±1,2	2,43±0,93	1,89±0,81	8,7±4,1	10,0±4,6	4,7±2,0	7,4±3,2	14,7±4,2
8	1,64±0,92	3,1±1,2	0,58±0,28	2,7±1,2	3,3±1,9	3,5±1,3	0,89±0,32	2,9±1,1	9,6±3,9	6,8±3,6	4,1±1,8	10,7±2,8
9	-**	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
10	1,46±0,89	2,28±0,92	0,96±0,51	3,8±1,6	2,4±1,4	2,56±0,94	1,17±0,43	4,0±1,5	9,0±3,6	5,5±2,3	5,7±2,0	15±3,8
<b>Srednia</b>	1,5±1,1	2,19±0,77	0,73±0,40	3,2±1,3	2,6±1,7	2,67±0,76	1,03±0,26	3,56±0,96	8,6±2,3	4,2±2,4	2,8±1,6	7,0±4,0

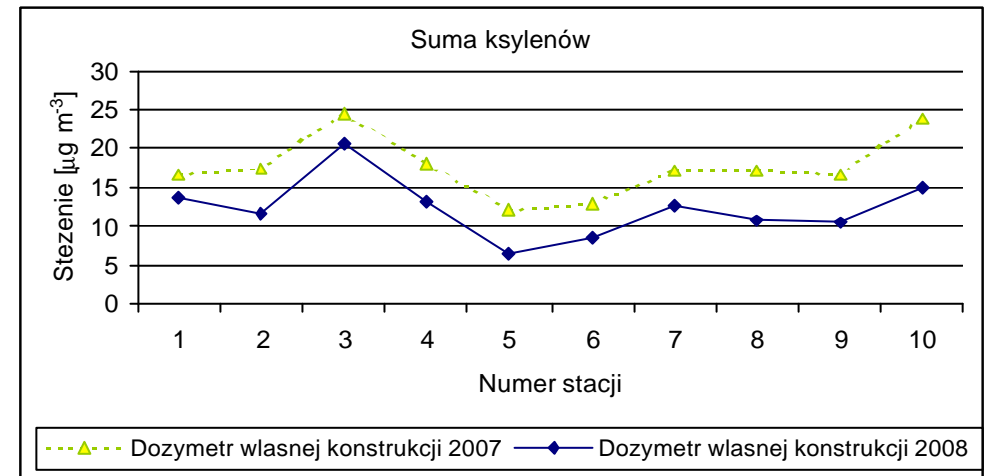
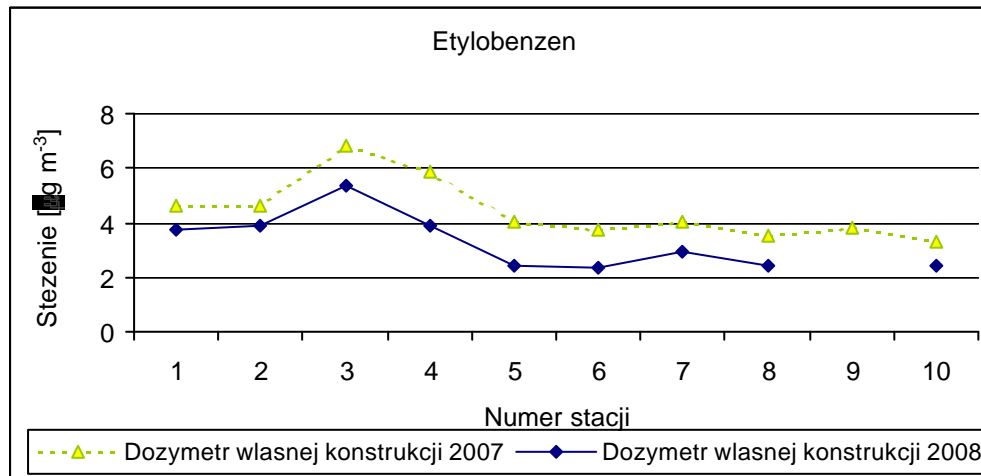
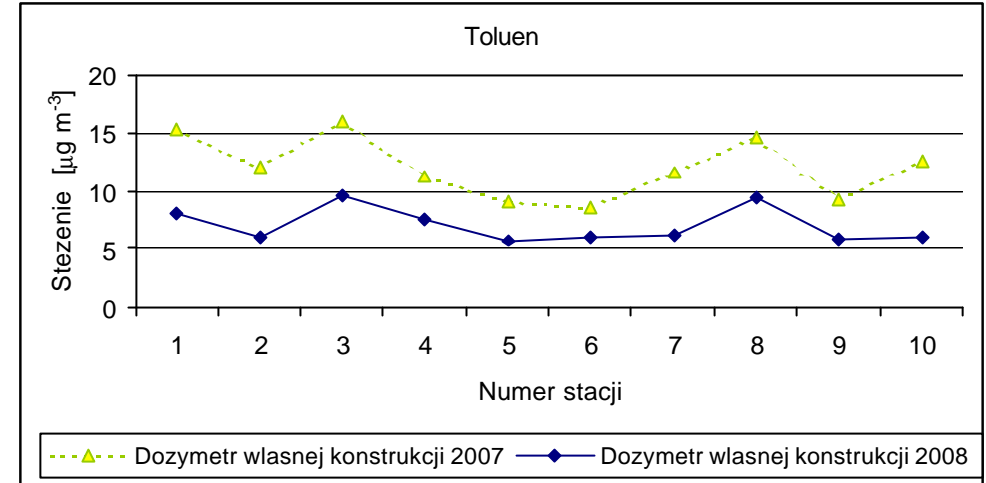
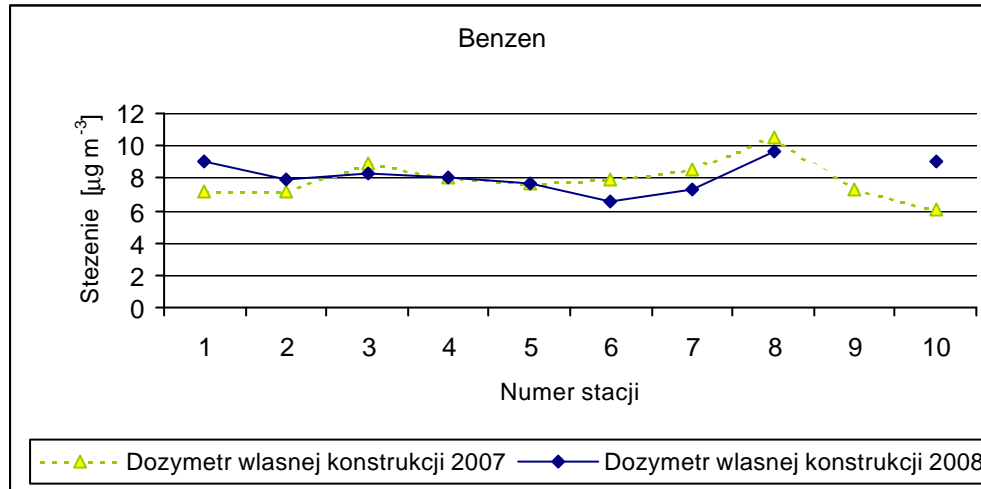
\*\* - w trakcie prowadzonych badan stacja pomiarowa nr 9 zostala usunieta z dotychczasowego miejsca



Rysunek 23.



Rysunek 23. cd.



**Rysunek 23.** Średnioroczne stężenia związków z grupy BTEX oznaczone w różnych punktach pomiarowych na terenie aglomeracji Trójmiejskiej i Tczewa z wykorzystaniem dozymetrii pasywnej na etapie pobierania analitów z powietrza atmosferycznego w latach 2007 i 2008

**Tabela 24.** Średnioroczne stężenia benzenu w powietrzu atmosferycznym na terenie aglomeracji Trójmiejskiej i Tczewa uzyskane w ramach Państwowego Monitoringu Środowiska

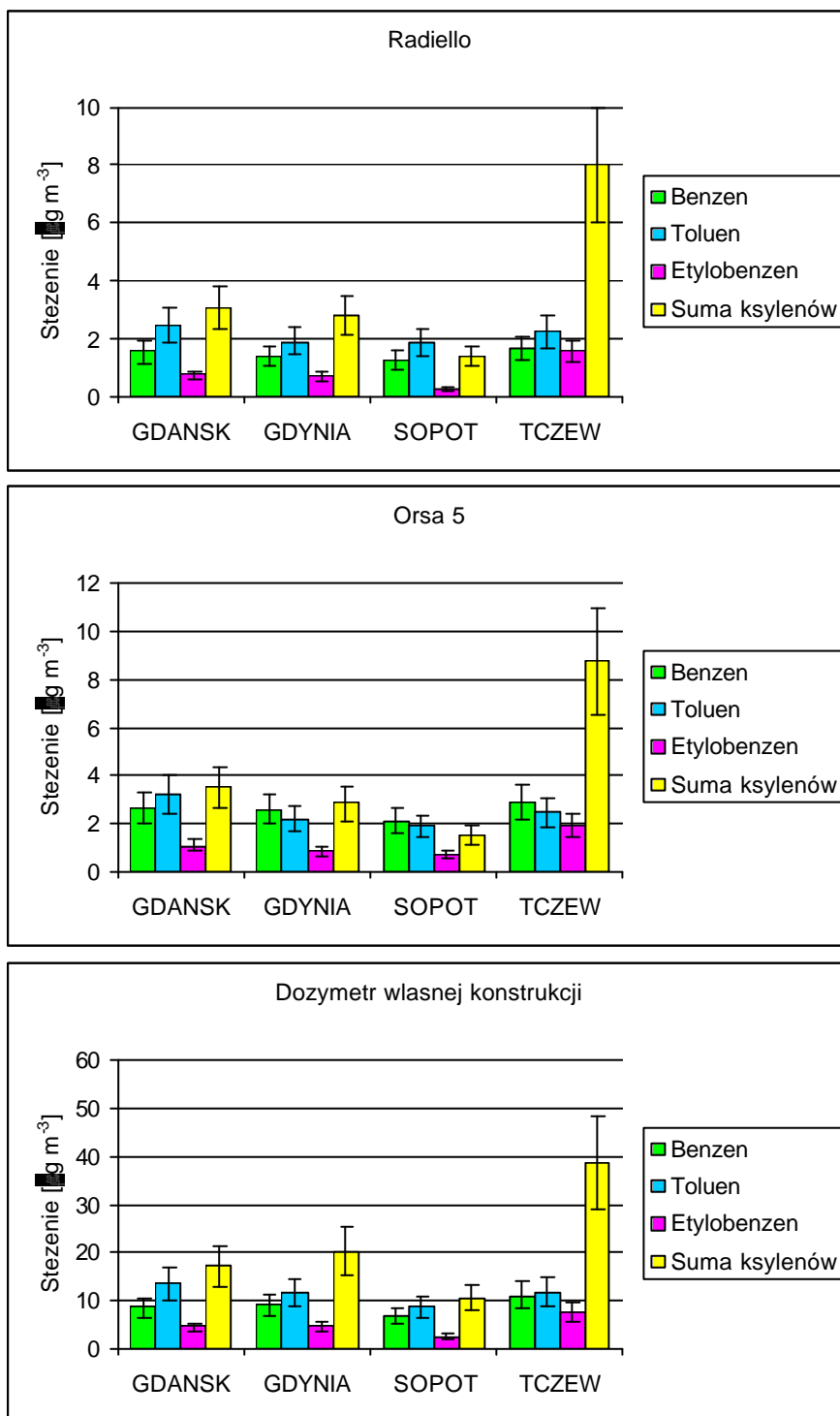
Obszar strefy	Rodzaj pomiaru	Prowadzący pomiar	Stacja	Średnioroczne stężenie [ $\mu\text{g m}^{-3}$ ]	
				2007	2008
Trójmiasto	automatyczny	ARMAAG	Gdynia Śródmieście ul. Wendy	1,5	1,3
	manualny	WSSE*	Gdynia ul. Piłsudskiego	0,9	1,9
			Gdańsk Śródmieście ul. Rajską	0,6	1,0
	pasywne pobieranie próbek analitów	WIOS**	Gdańsk Wisłoujście	2,0	1,6
			Gdańsk Stogi	2,0	2,2
			Gdynia Redłowo	3,2	1,8
			Gdynia Śródmieście	2,3	2,1
Powiat Tczewski	pasywne pobieranie próbek analitów	WIOS	Tczew ul. Wojska Polskiego	3,0	2,0
			Tczew ul. Zwirki i Figury	2,3	2,1
			Milobadz	1,7	2,0

\* - Wojewódzka Stacja Sanitarno Epidemiologiczne

\*\* - Wojewódzki Inspektorat Środowiska

**Tabela 25.** Wartości najwyższych i najniższych średniorocznych ważonych poziomów stężeń analitów z grupy BTEX w powietrzu atmosferycznym odpowiednio w Tczewie, Gdańsku (toluen) i Sopocie [ $\mu\text{g m}^{-3}$ ]

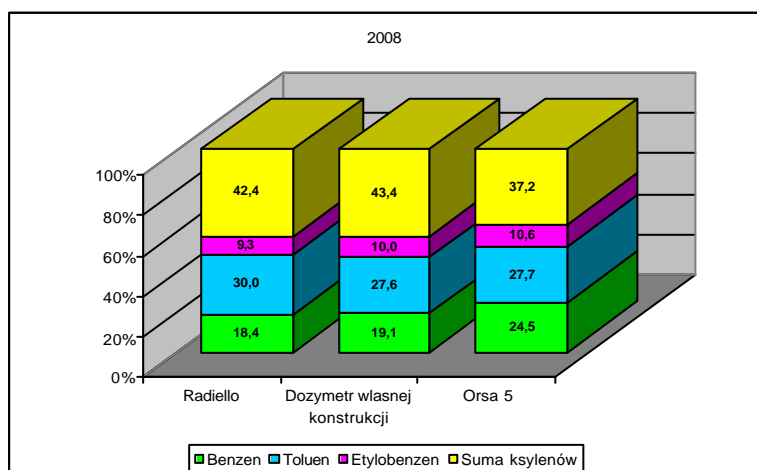
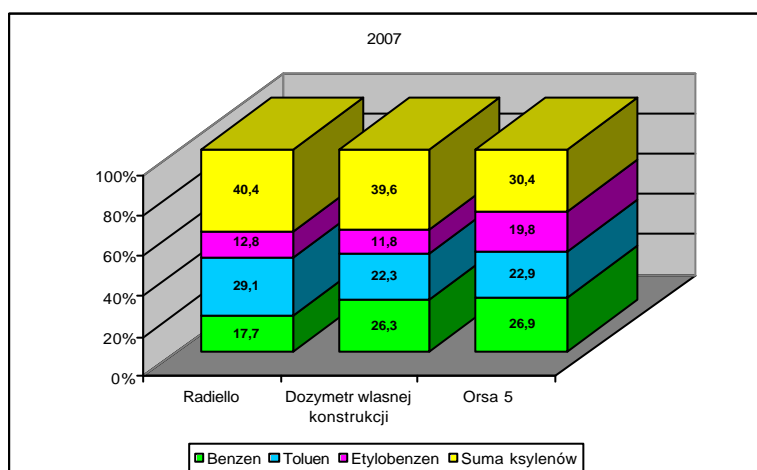
Analit	Radiello		Orsa 5		Dozymetr własnej konstrukcji	
	Max.	Min.	Max.	Min.	Max.	Min.
benzen	1,64±0,98	1,22±0,81	2,9±1,3	2,1±1,5	11,0±3,7	6,6±2,4
toluen	2,45±0,54	1,85±0,87	3,20±0,61	1,87±0,27	13,4±2,1	8,6±1,6
etylobenzen	1,53±0,36	0,27±0,13	1,89±0,64	0,66±0,34	7,4±2,2	2,32±0,49
suma ksylenów	8,1±1,8	1,39±0,75	8,69±1,8	1,51±0,24	38,5±1,8	10,5±2,2



**Rysunek 24.** Średnioroczne wagone stężenia analitów z grupy BTEX w powietrzu atmosferycznym na terenie Gdanska, Gdyni, Sopotu i Tczewa w 2008 roku

Na podstawie otrzymanych wyników można stwierdzić, iż pomimo różnic w wartościach średnich wazonych w czasie stężeń analitów otrzymanych przy wykorzystaniu techniki dozymetrii pasywnej na etapie pobierania próbek analitów w latach 2007 i 2008, rozkłady średniorocznych stężeń (profil stężeń dla poszczególnych stacji pomiarowych i miast)

oznaczanych związków dla wszystkich dozymetrów pasywnych są zbliżone. Potwierdza to zgodność w pracy poszczególnych typów dozymetrów pasywnych wykorzystywanych na etapie pobierania próbek analitów. Zgodność w pracy trzech typów dozymetrów pasywnych, pomimo różnic w bezwzględnych wartościach poziomów steżeń analitów z grupy *BTEX*, można potwierdzić zgodnością w procentowych udziałach poszczególnych steżeń analitów w sumarycznym steżeniu oznaczanych związków (Rysunek 25). Zarówno w 2007 jak i 2008 roku największy procentowy udział w sumarycznej zawartości związków z grupy *BTEX*, miała suma ksylenów. Procentowy udział sumy ksylenów wynosił odpowiednio 23,7% i 20,6% w 2007 i 2008 roku. Z kolei najmniejszy udział w sumarycznym steżeniu analitów z grupy *BTEX* miał etylobenzen, 14,8% i 10,0% odpowiednio w 2007 i 2008 roku.



**Rysunek 25.** Procentowe udziały poszczególnych steżeń analitów w sumarycznej zawartości związków z grupy *BTEX* oznaczonych w powietrzu atmosferycznym na terenie aglomeracji Trójmiejskiej i Tczewa



#### 4.4 Sezonowy rozkład poziomów stezeń związków z grupy *BTEX*

Wykorzystanie techniki dozymetrii pasywnej na etapie pobierania próbek analitów z powietrza atmosferycznego umożliwia uzyskanie w sposób ciągły informacji o średnim wazonym w czasie poziomie stezeń oznaczanych związków. Dzięki temu możliwe jest otrzymanie informacji analitycznej o poziomie steżenia zanieczyszczenia powietrza atmosferycznego w odniesieniu do wybranych przedziałów czasowych. Wielkość przedziału czasowego dla którego usredniany jest poziom steżenia analitów może wynosić od okresu pojedynczej ekspozycji dozymetru pasywnego (1 dzień, 2 tygodnie, 1 miesiąc) do okresu jednego roku. Z kolei wybór okresu usredniania poziomów stezeń analitów, uzależniony jest od rodzaju informacji analitycznej, która należy uzyskać.

W przypadku badania sezonowego rozkładu poziomu stezeń związków z grupy *BTEX* na terenie aglomeracji Trójmiejskiej i Tczewa, okresy usredniania poziomów stezeń wazonych dla pojedynczych sezonów wynosił odpowiednio:

- trzy jednomiesięczne okresy ekspozycji w przypadku dozymetrów pasywnych *Orsa 5* i dozymetrów pasywnych własnej konstrukcji;
- sześć dwutygodniowych okresów w przypadku dozymetrów pasywnych *Radiello*.

Sezonowy rozkład wazonych poziomów stezeń związków z grupy *BTEX* w powietrzu atmosferycznym na poszczególnych stacjach pomiarowych oraz w poszczególnych miastach, otrzymany z wykorzystaniem trzech typów dozymetrów pasywnych na etapie pobierania próbek analitów w 2008 roku, przedstawiono na Rysunkach 26 i 27.

Na podstawie otrzymanych wyników można stwierdzić występowanie różnic w poziomach wazonych stezeń dla związków z grupy *BTEX* w powietrzu atmosferycznym w poszczególnych miesiącach i sezonach ekspozycji, w odniesieniu zarówno do poszczególnych stacji pomiarowych jak i miast. Dane te odnoszą się do wyników uzyskanych dla wszystkich typów dozymetrów pasywnych. Różnice w poziomach stezeń analitów potwierdzają wpływ warunków meteorologicznych, w tym temperatury oraz prędkości i kierunku wiatru (Załącznik 1) na poziom zanieczyszczenia powietrza atmosferycznego. Dla etylobenzenu można zaobserwować najmniejsze fluktuacje w profilu poziomów stezeń w całym roku kalendarzowym. Brak zmian w profilu czasowym steżeń etylobenzenu może wskazywać z jednej strony na stałość źródeł emisji tego związku na terenie aglomeracji Trójmiejskiej i Tczewa oraz brak dominującego wpływu warunków atmosferycznych na zawartość etylobenzenu w powietrzu atmosferycznym. Z drugiej zaś strony stałość w profilu steżeń etylobenzenu może dowodzić o zwiększonej

emisji analitu w okresie letnim, kiedy to ze względu na zachodzące reakcje degradacji fotochemicznej zawartość etylobenzenu powinna ulec obniżeniu w porównaniu z pozostałymi sezonami [66].

Analizując w sposób bardziej szczegółowo dane pomiarowe uzyskane na poszczególnych stacjach pomiarowych nie można wskazać sezonu, w którym na wszystkich stacjach odnotowano najniższe i najwyższe poziomy stężenia oznaczanych związków z grupy *BTEX*. Fakt ten może świadczyć o istotnym wpływie antropogenicznych źródeł emisji związków z grupy *BTEX* na poziomy stężenia zanieczyszczeń powietrza atmosferycznego. Jednakże dla większości stacji pomiarowych najniższe poziomy stężenia analitów zaobserwowano w sezonie letnim (czerwiec-sierpień) [171]. Z kolei wyższe poziomy stężenia oznaczanych związków z grupy *BTEX* odnotowano w sezonie jesiennym (wrzesień – listopad) i zimowym (grudzień-luty). Podobne zależności zostały zanotowane w wielu miastach w Europie i Ameryce [172-175].

Niższe poziomy stężenia analitów w sezonie letnim można wytłumaczyć wyższymi średnimi temperaturami powietrza atmosferycznego i większym stopniem nasłonecznienia oraz niższą wilgotnością względną powietrza atmosferycznego. Takie warunki meteorologiczne sprzyjają obniżeniu zawartości związków z grupy *BTEX* w wyniku zachodzących reakcji fotochemicznych [176,177]. Zasadniczo benzen usuwany jest z atmosfery jedynie w wyniku reakcji z rodnikami hydroksylowymi. W sezonie letnim czas życia benzenu w powietrzu atmosferycznym jest znacznie krótszy w porównaniu z innymi sezonami. Dlatego transport benzenu na znaczne odległości może odbywać się zwłaszcza w okresie zimowym, kiedy to poziom rodników hydroksylowych w powietrzu atmosferycznym jest zazwyczaj niski [178]. Tłumaczy to niski poziom stężenia benzenu w sezonie letnim w porównaniu z innymi sezonami, dla wszystkich stacji monitoringowych. Dodatkowo niższy poziom stężenia benzenu w powietrzu atmosferycznym w lecie, może być spowodowany sezonowym zróżnicowaniem źródeł emisji zanieczyszczeń powietrza atmosferycznego na terenie aglomeracji Trójmiejskiej i Tczewa (zmiana natężenia ruchu pojazdów mechanicznych, zmienny profil produkcyjny przedsiębiorstw). Z kolei niższe poziomy stężenia toluenu i sumy ksylenów zanotowane w sezonie letnim na terenie Gdańska, Gdyni i Sopotu mogą wskazywać, iż głównym źródłem tych związków w powietrzu atmosferycznym nie jest emisja pochodząca z procesów odparowywania substancji chemicznych, w skład których one wchodzi (wykorzystanie rozpuszczalników organicznych, nieszczelność instalacji, odparowanie ze zbiorników) [179]. Z kolei zanotowany wyższy poziom sumy ksylenów w okresie letnim w Tczewie wskazuje iż

proces odparowywania jest dominującym źródłem pochodzenia analitu. Zjawisko to może wynikać z profilu działalności przemysłowej w Tczewie. Od 2000 roku na terenie miasta Tczew rozwija się przemysł stoczniowy (powstała stocznia remontowa), w której odbywają się procesy konserwacji i odnawiania statków.

Wyższe poziomy stężenie analitów w sezonie zimowym można wyjaśnić zwiększoną emisją pochodzącą z systemów grzewczych jak również większą emisją z silników spalinowych. Większa emisja substancji szkodliwych z pojazdów silnikowych wiąże się z dużym udziałem jazdy przy silniku o zbyt niskiej temperaturze i wydłużonym czasie osiągnięcia przez silnik optymalnej temperatury jego pracy [180]. Dodatkowo niska średnia temperatura powietrza powoduje wystąpienie zjawiska kumulacji zanieczyszczeń. Wyższe poziomy stężenie związków z grupy *BTEX* w sezonie zimowym mogą być efektem: ograniczonych ruchów mas powietrza w płaszczyźnie pionowej, jak również występowaniem zjawiska inwersji termicznej. Zjawisko inwersji termicznej jest częstym zjawiskiem występującym w miesiącach zimowych, powodującym proces kumulowania się zanieczyszczeń powietrza atmosferycznego [181].

Analizując profile średniomiesięcznych stężeń związków z grupy *BTEX* w powietrzu atmosferycznym na terenie aglomeracji Trójmiejskiej i Tczewa w 2008 roku (Rysunek 28), można stwierdzić, że mimo różnic w wartościach ważonych stężeń, profile średniomiesięcznych ważonych stężeń w większości przypadków są zgodne dla trzech typów dozymetrów pasywnych wykorzystywanych na etapie pobierania próbek analitów z powietrza atmosferycznego. Zgodność profili stężeń uzyskanych w przypadku wykorzystania dozymetru własnej konstrukcji w porównaniu z dozymetrami pasywnymi typu dyfuzyjnego (*Radiello* i *Orsa 5*) potwierdza możliwość wykorzystania dozymetru pasywnego typu permeacyjnego do badania trendów zmian w poziomach stężeń związków z grupy *BTEX*. Z kolei różnice w oznaczanych poziomach stężeń w odniesieniu do dozymetru pasywnego własnej konstrukcji potwierdzają wpływ warunków atmosferycznych na wartość liczbowa stałej kalibracyjnej ( $k$ ), determinującej szybkość procesu pobierania próbek analitów z powietrza atmosferycznego.

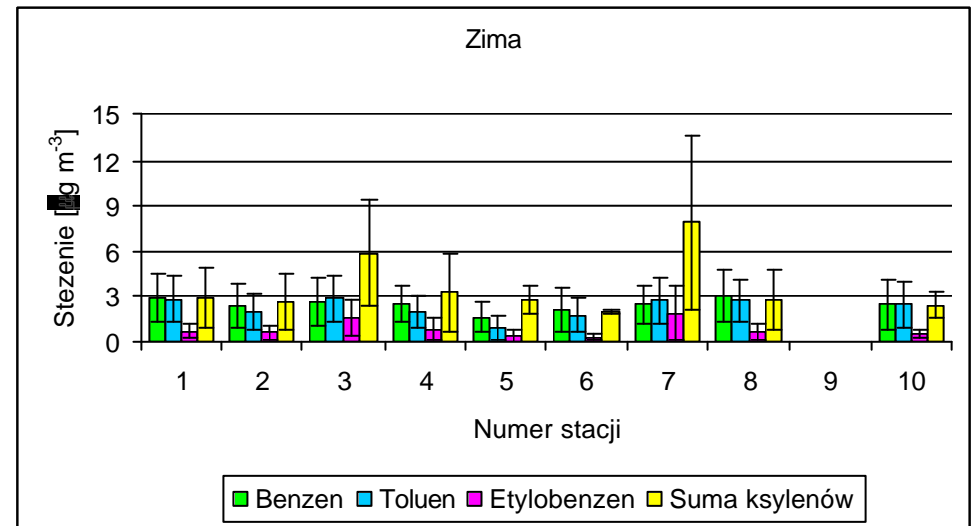
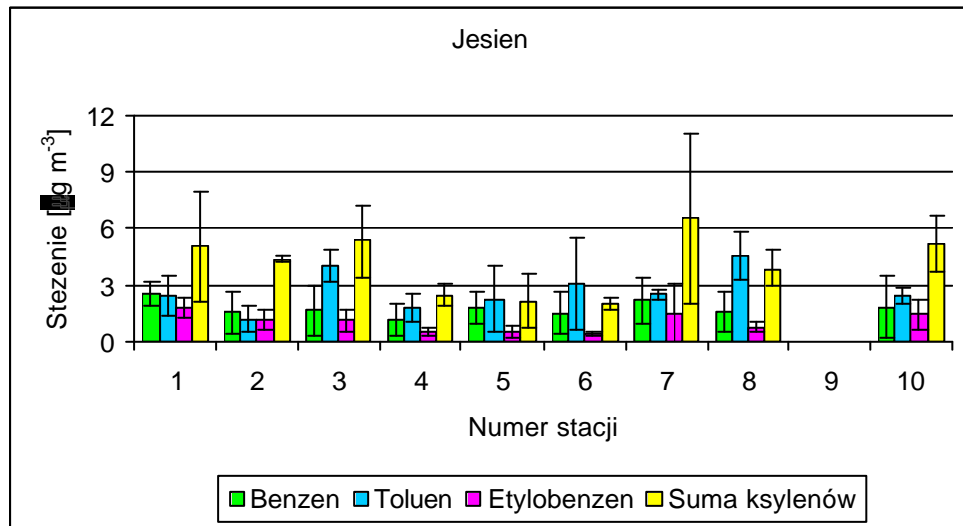
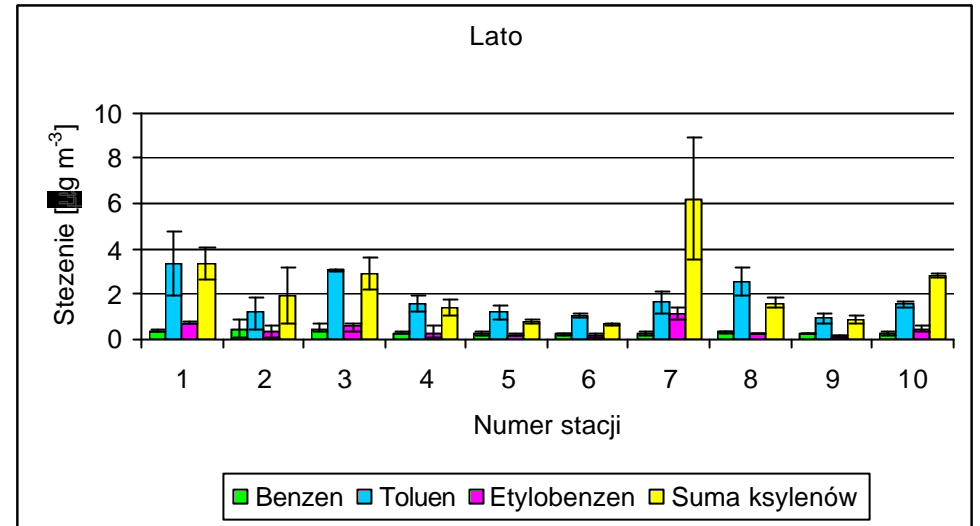
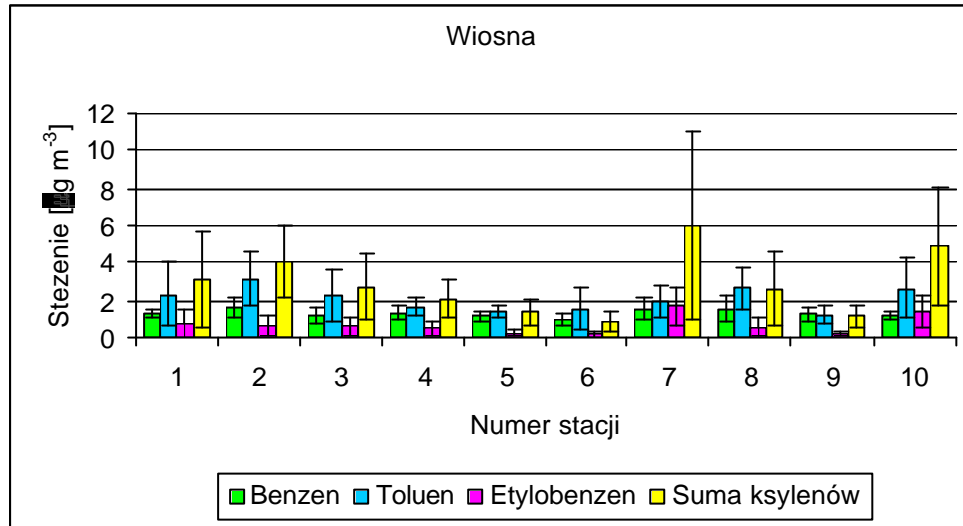
Na podstawie otrzymanych wyników można stwierdzić, iż pomimo różnic w bezpośrednich wartościach średnich ważonych w czasie stężeń analitów otrzymanych wykorzystując technikę dozymetrii pasywnej na etapie pobierania próbek analitów rozkłady średniomiesięcznych i sezonowych stężeń (profil stężeń dla poszczególnych stacji pomiarowych i miast) oznaczanych związków dla wszystkich dozymetrów pasywnych są zbliżone. Potwierdza to zgodność w pracy poszczególnych typów

dozymetrów pasywnych wykorzystywanych na etapie pobierania próbek analitów. Zgodność w pracy trzech typów dozymetrów pasywnych, pomimo różnic w bezwzględnych wartościach poziomów stężeń analitów z grupy *BTEX*, można potwierdzić zgodnością w procentowych udziałach poszczególnych stężeń analitów w sumarycznym stężeniu tych związków w powietrzu atmosferycznym na terenie aglomeracji Trójmiejskiej i Tczewa w 2008 roku (Rysunek 29). Średnie procentowe udziały ksylenu i toluenu w sumarycznym stężeniu analitów wyniosły odpowiednio 40% i 30%. Średni procentowy udział benzen w sumarycznym stężeniu analitów wyniósł 20% w sezonie wiosennym, jesiennym i zimowym. Latem udział benzenu był mniejszy i był na podobnym poziomie jak udział etylobenzenu w sumarycznym stężeniu związków z grupy *BTEX* i wyniósł 10%

#### **4.3.1 Przestrzenny rozkład poziomów stężeń związków z grupy *BTEX***

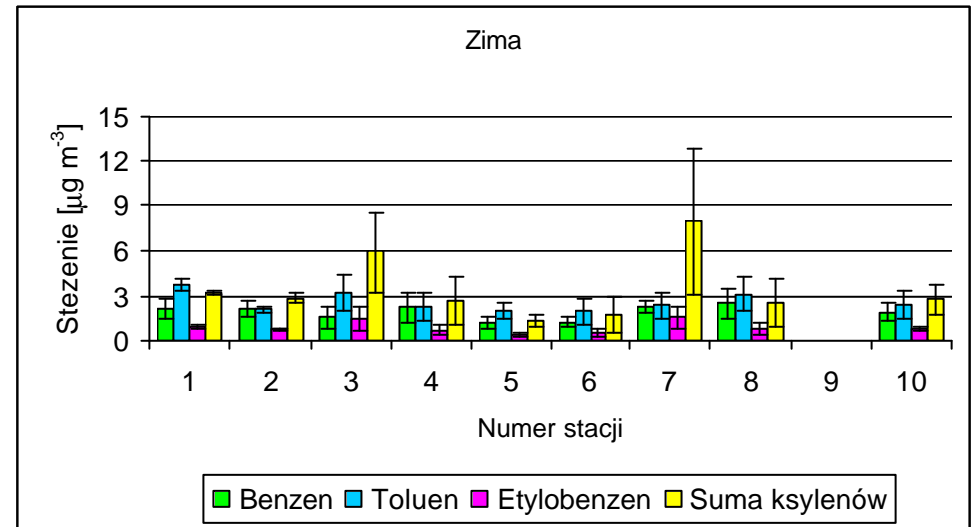
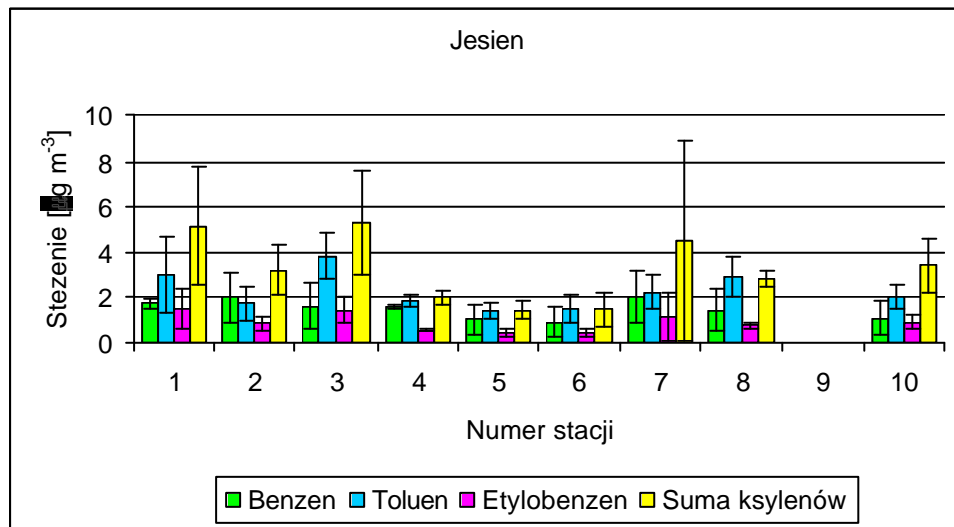
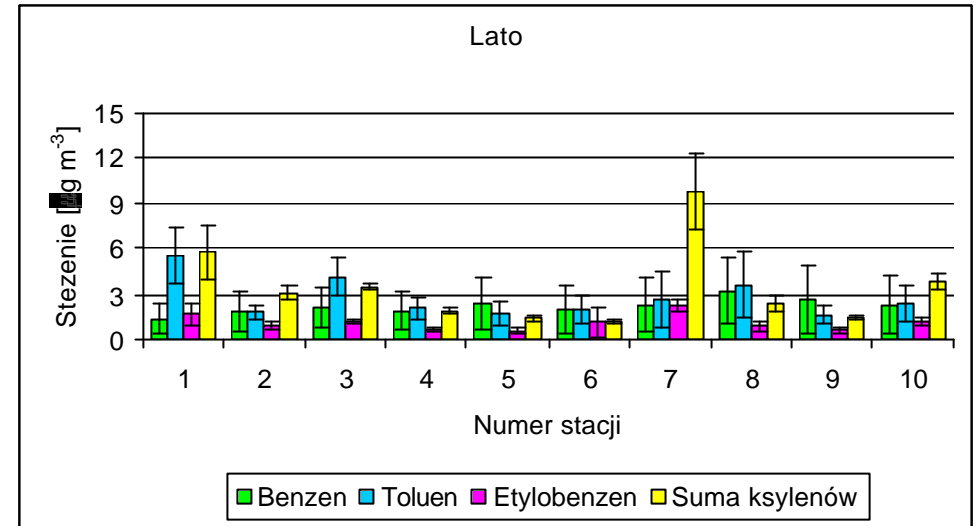
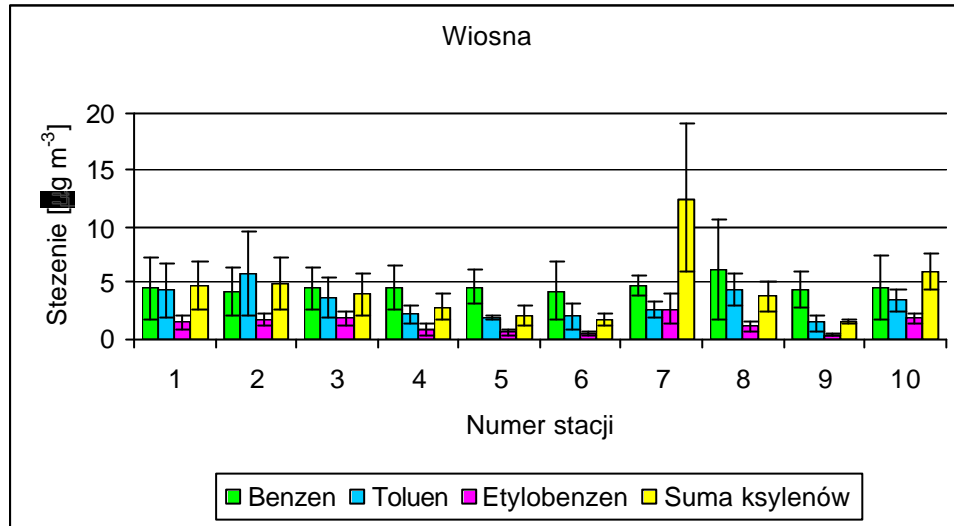
Analiza przestrzennego rozkładu danych pomiarowych otrzymanych w wyniku przeprowadzonej rutynowej kontroli jakości powietrza atmosferycznego stała się istotnym zagadnieniem w obróbce danych monitoringowych. Uzupełnienie wyników pomiarów monitoringowych o ich wizualizację w postaci map poziomów zanieczyszczeń stwarza możliwość otrzymania przejrzystych i łatwych do interpretacji informacji o stanie powietrza atmosferycznego. W związku z tym w celu określenia przestrzennego rozkładu poziomów stężeń związków z grupy *BTEX* w powietrzu atmosferycznym aglomeracji Trójmiejskiej i Tczewa, utworzono izokoncentryczne mapy poziomów stężeń analitów dla wybranych okresów ekspozycji próbników pasywnych w 2007 i 2008 roku (Rysunek 30 i 31). Mapy poziomów zanieczyszczeń powietrza atmosferycznego, powstały przez poddanie procesowi interpolacji wyników pomiarów monitoringowych pomiędzy miejscami pomiarów pokrywającymi obszar mapowania. Mapy poziomów stężeń związków z grupy *BTEX* wykonano przy wykorzystaniu programu komputerowego *ArcGis* 9.1 (technika interpolacji –kriging zwyczajny) [182-184].

Otrzymane mapy poziomów stężeń poszczególnych związków z grupy *BTEX*, obrazują istniejącą (niezależnie od okresu ekspozycji) tendencję do występowania wyższych poziomów stężeń w centralnej części aglomeracji Trójmiejskiej (Gdańsk). Miasto Gdańsk, położone jest wzdłuż arterii komunikacyjnych, charakteryzujących się ono intensywnym ruchem ulicznym, dużą gęstością zaludnienia oraz wysokim stopniem zurbanizowania terenu.



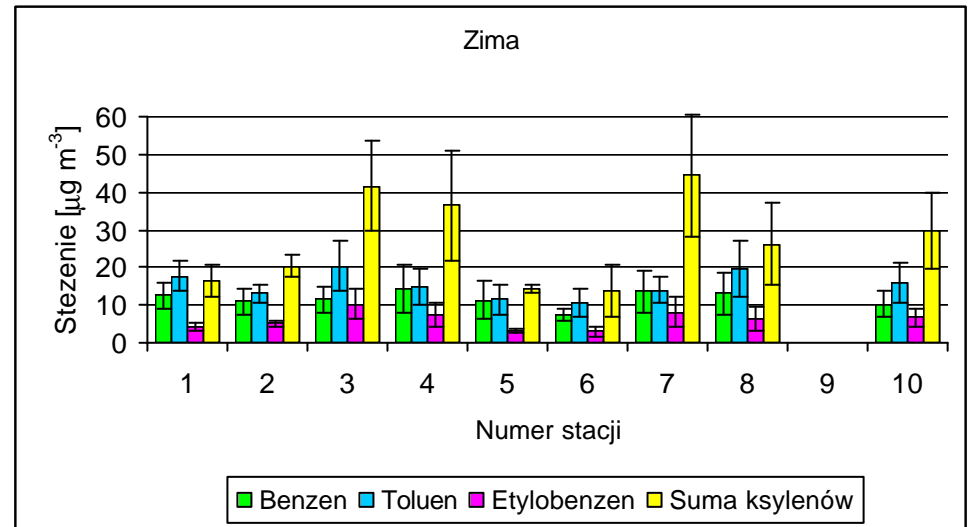
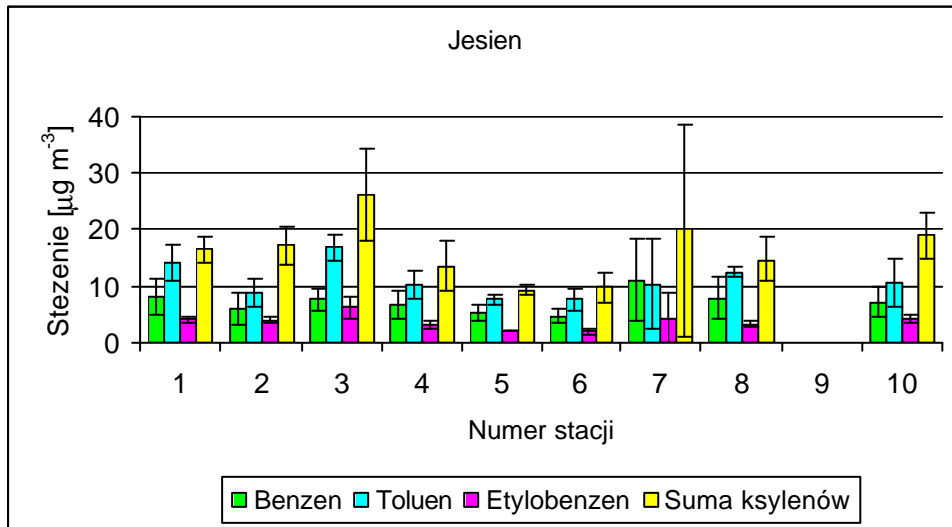
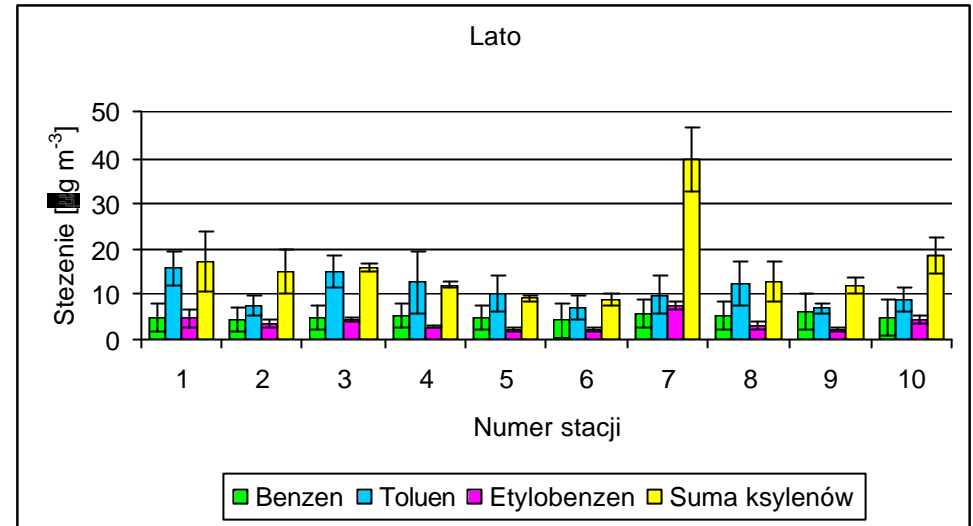
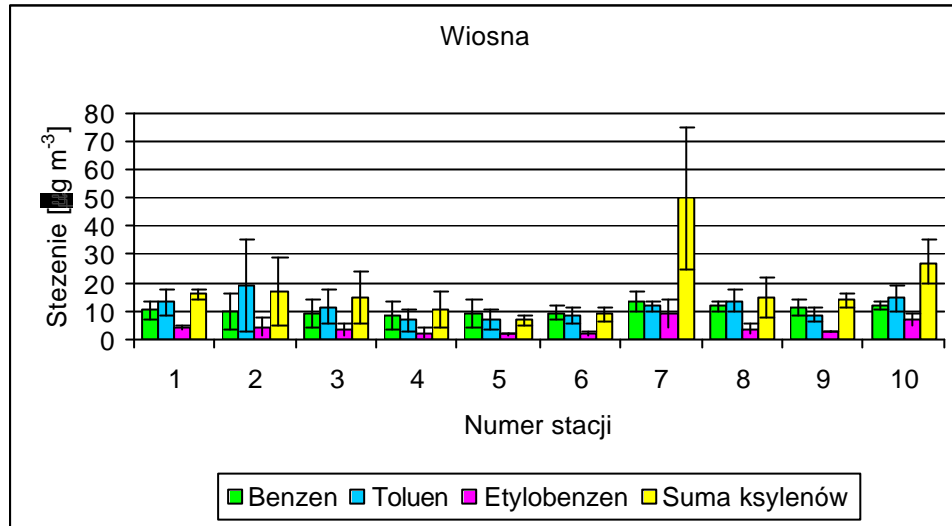
*Radiello*

*Rysunek 26.*



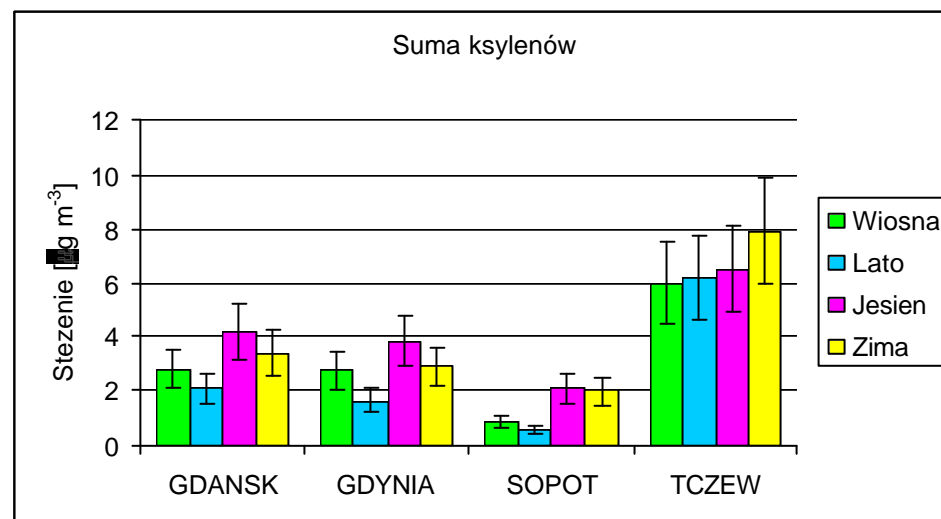
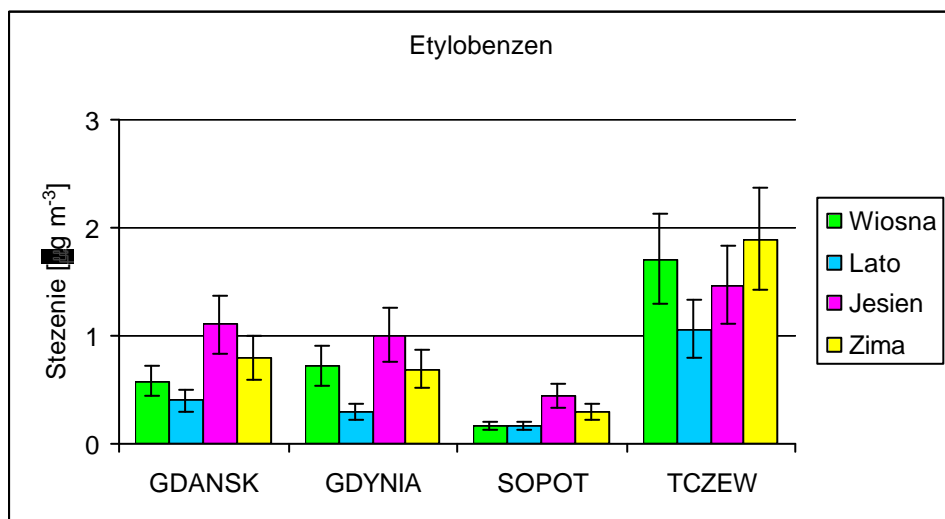
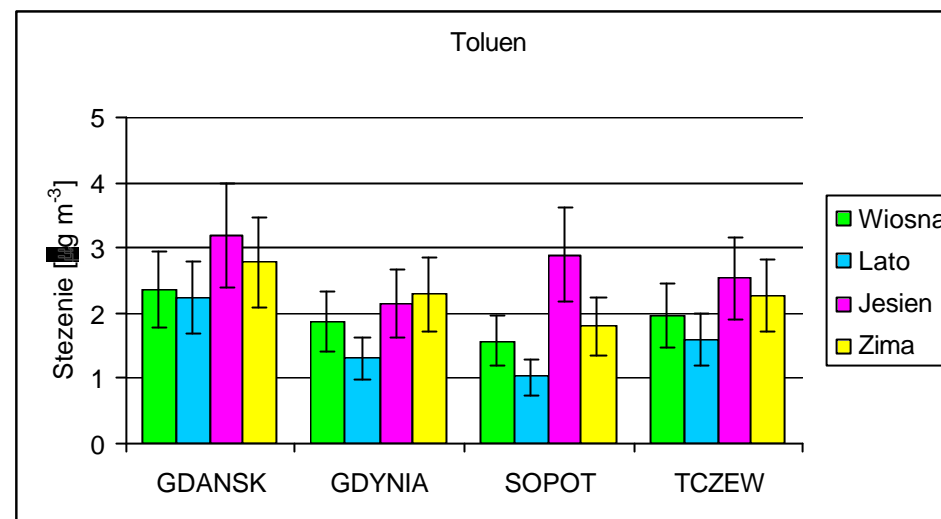
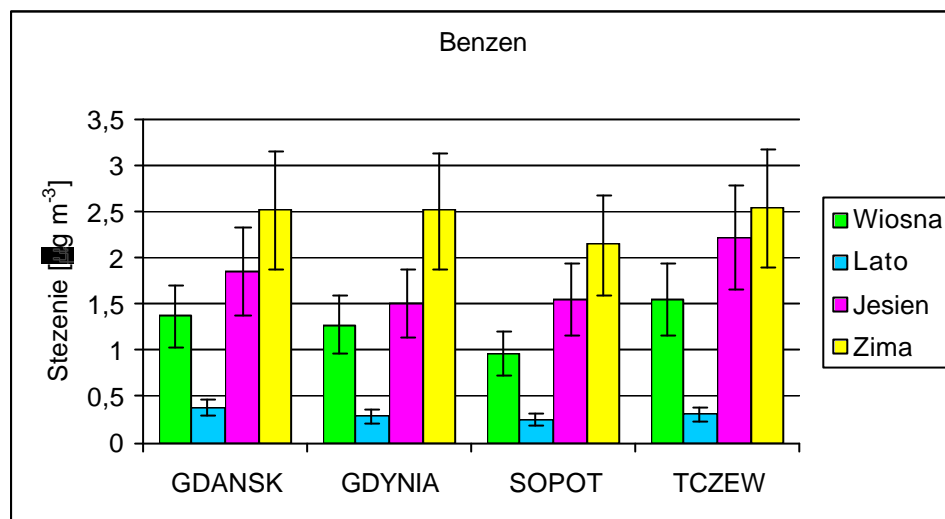
Orsa 5

Rysunek 26. cd.



**Dozymetr własnej konstrukcji**

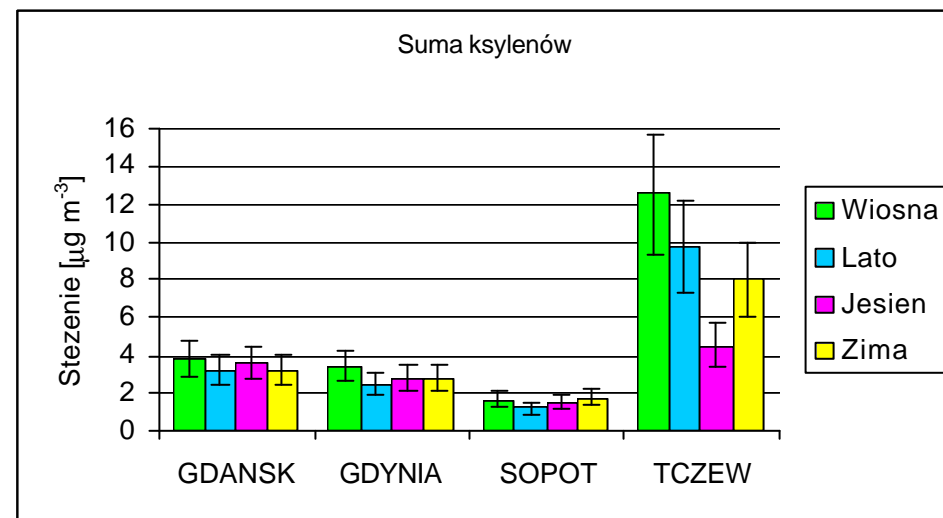
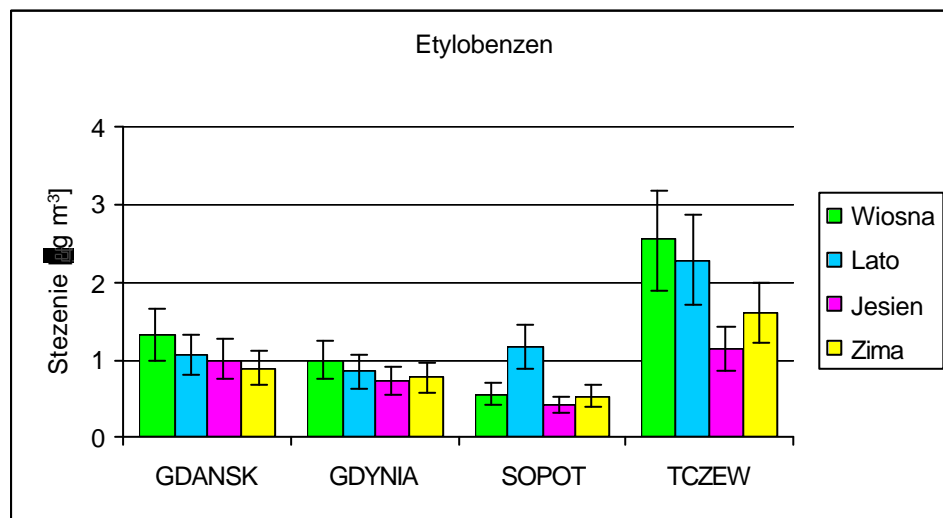
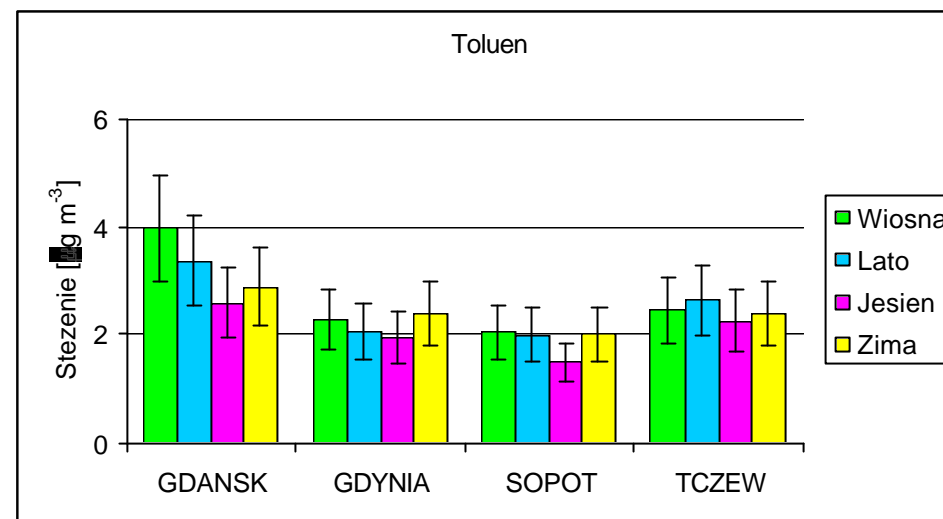
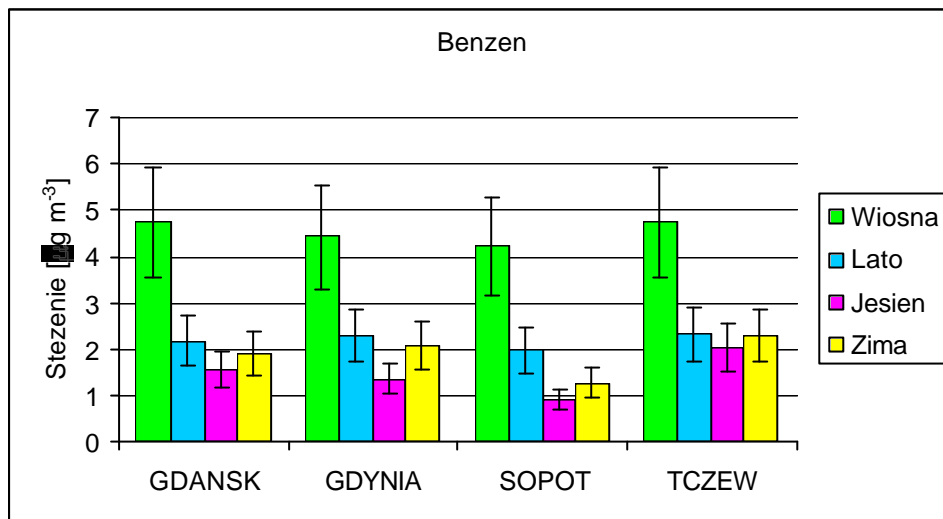
**Rysunek 26.** Sezonowe zmiany w poziomach średnich ważonych stężeń analitów w powietrzu atmosferycznym na stacjach pomiarowych w 2008 roku



*Radiello*

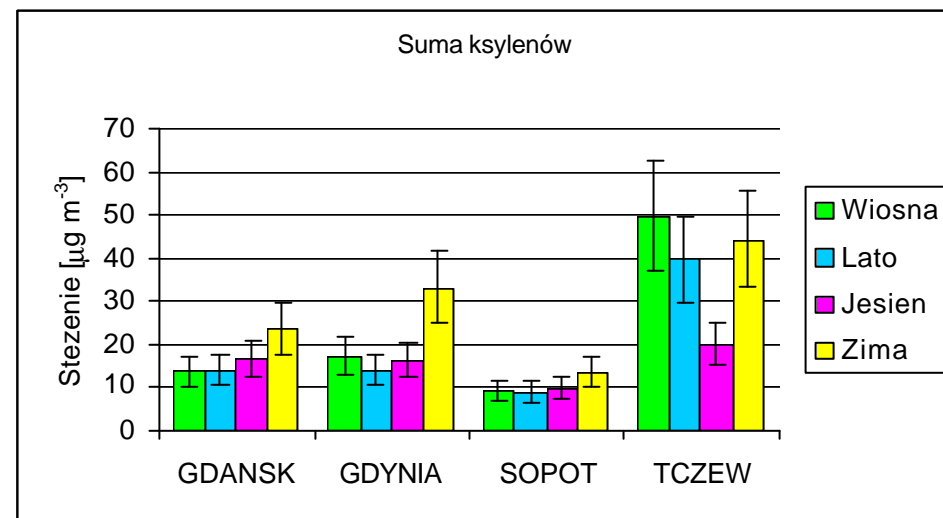
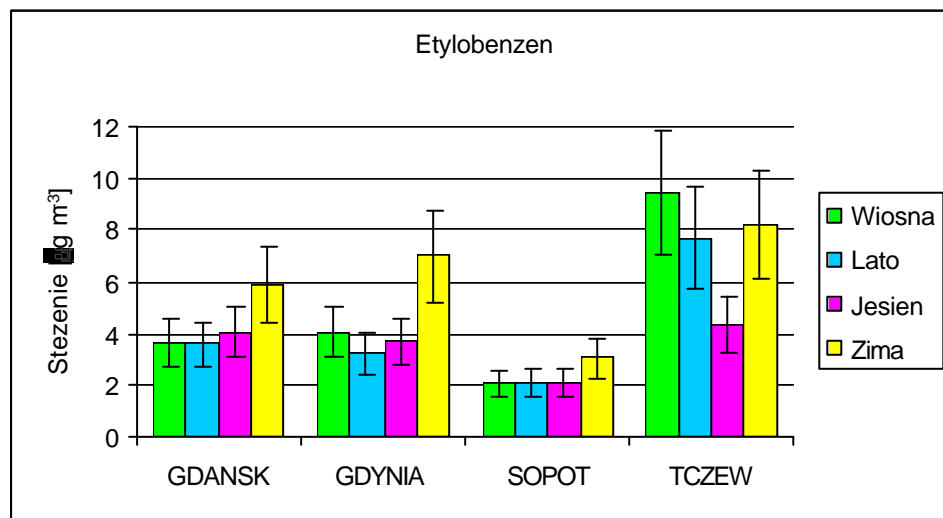
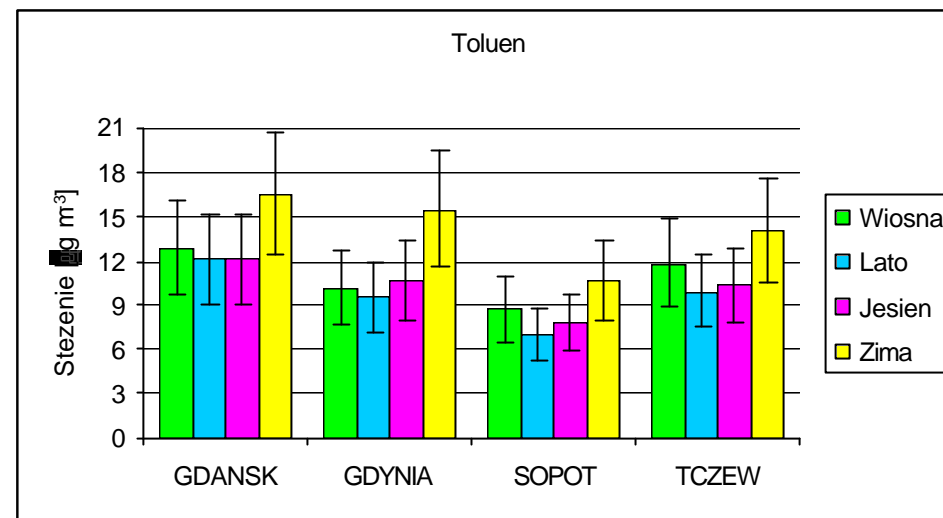
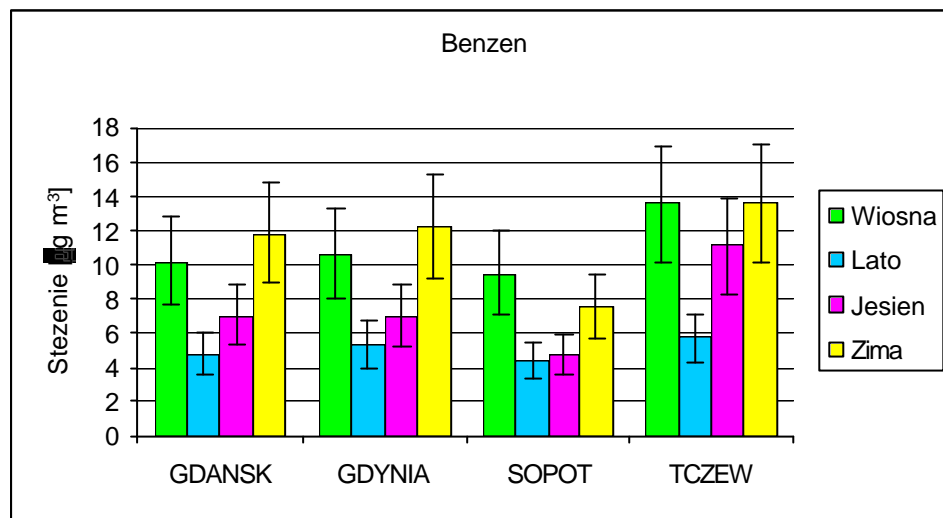
*Rysunek 27.*





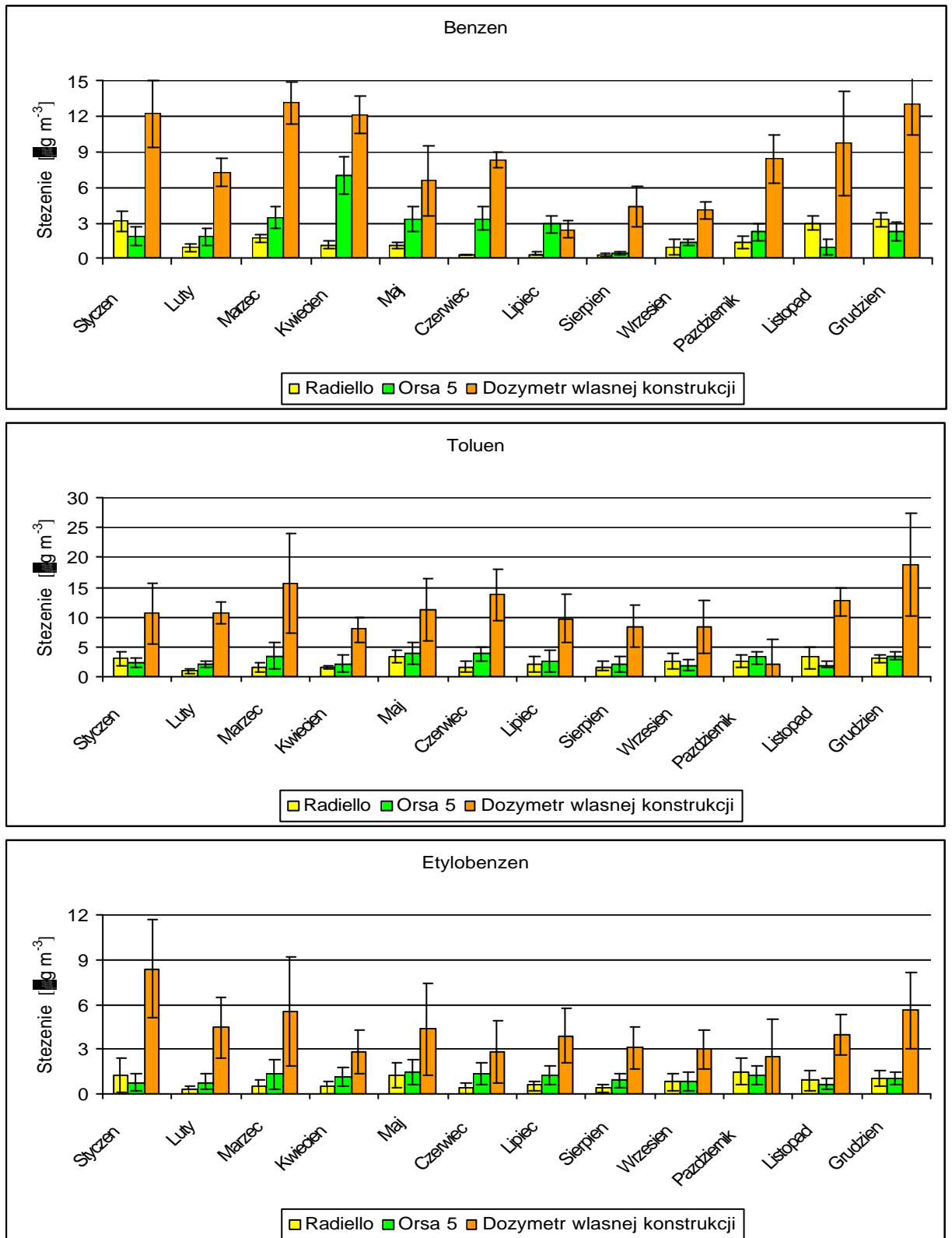
Rysunek 27. cd.

Orsa 5

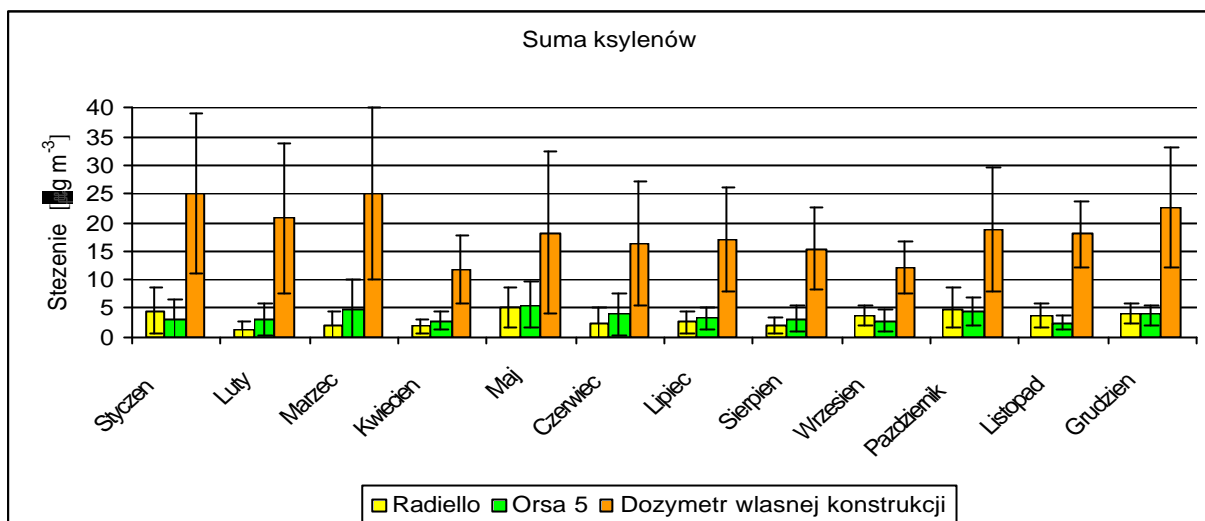


**Dozymetr własnej konstrukcji**

**Rysunek 27.** Sezonowe zmiany w poziomych średnich ważonych stężeniach analitów w powietrzu atmosferycznym na terenie Trójmiasta i Tczewa w 2008 roku



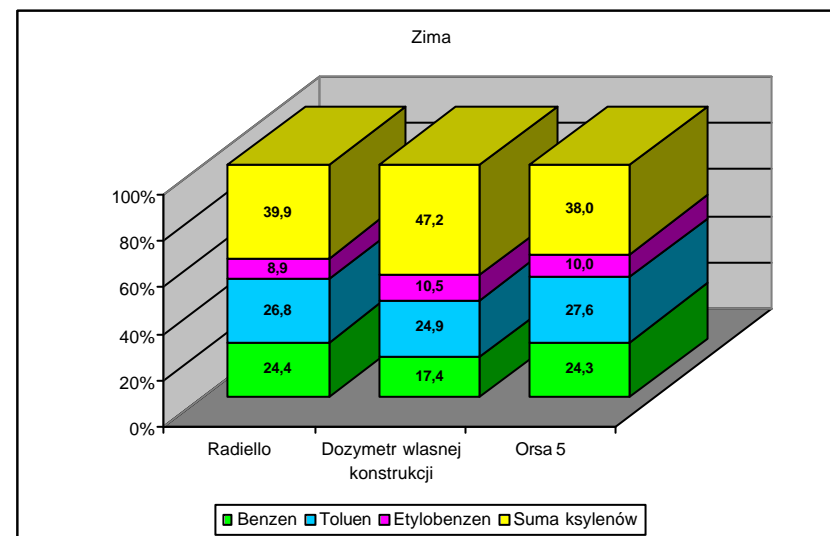
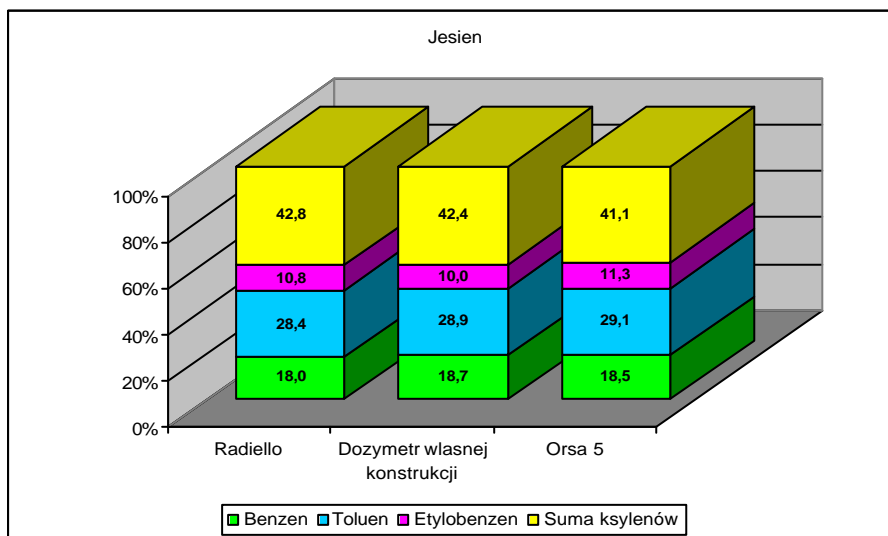
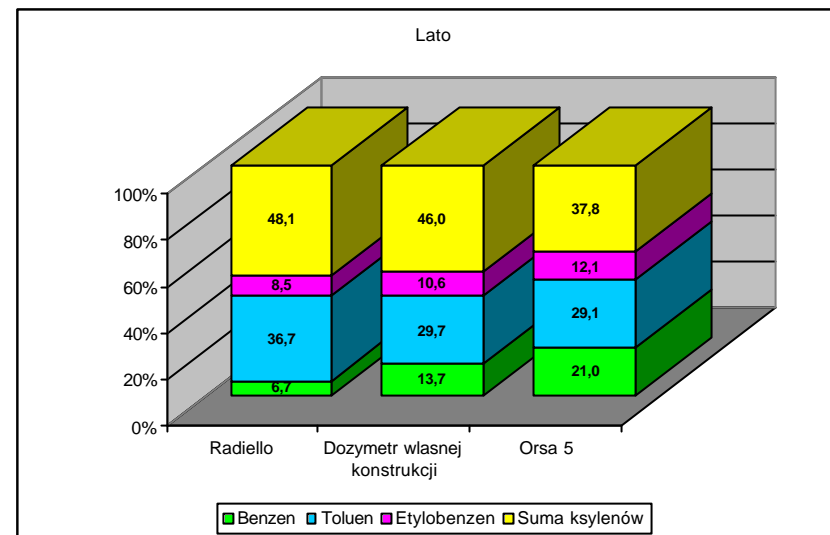
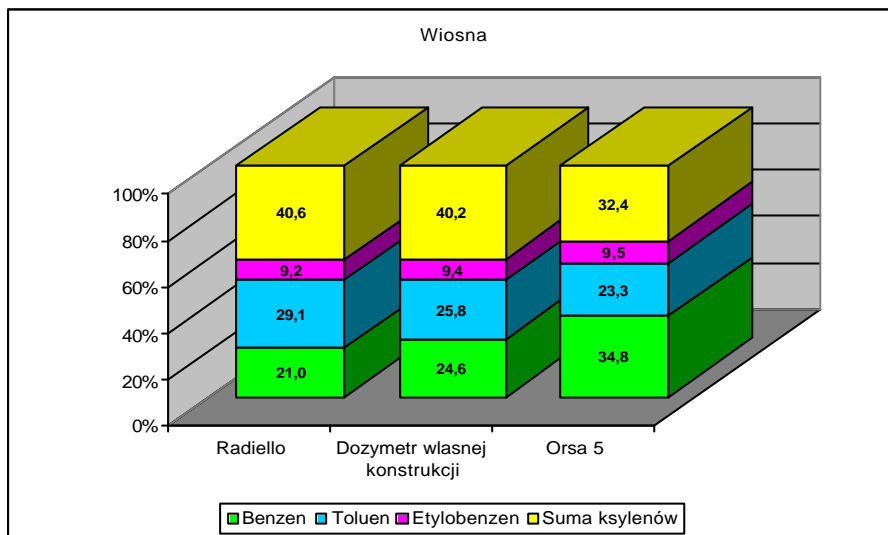
Rysunek 28.



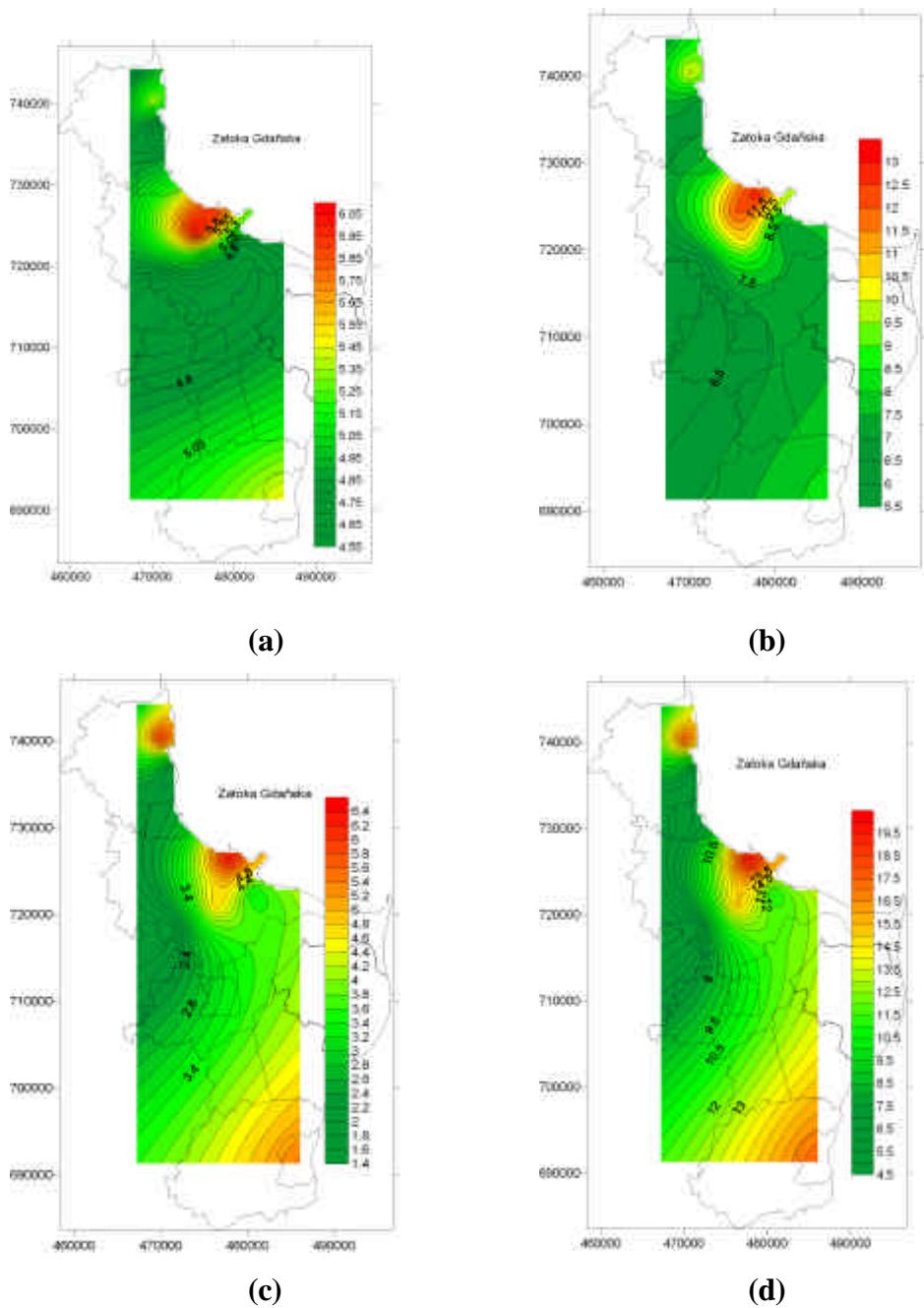
**Rysunek 28.** Rozkład średniomiesięcznych ważonych stężeń związków z grupy BTEX w powietrzu atmosferycznym na terenie aglomeracji Trójmiejskiej i Tczewa w roku 2008

Tłumaczy to fakt występowania wyższych poziomów stężeń związków z grupy BTEX w powietrzu atmosferycznym. Z kolei niższe poziomy stężeń odnotowano na terenach charakteryzujących się mniejszą intensywnością działalności gospodarczej i związanej z nią emisją z lokalnych źródeł emisji, oraz dużą powierzchnią terenów zielonych (Sopot i południowa część Gdyni). Ponadto analizując mapy poziomów stężeń, można zaobserwować zbliżony rozkład przestrzenny poziomów stężeń dla wszystkich oznaczanych związków. Przy czym najwyższe poziomy stężeń etylobenzenu i sumy ksylenów odnotowano w Tczewie. Na podstawie informacji uzyskanych z instytucji zajmujących się inwentaryzacją źródeł emisji, może to wynikać z intensywnie rozwijającego się w tym rejonie przemysłu stoczniowego charakteryzującego się zwiększonym zużyciem substancji chemicznych na bazie rozpuszczalników organicznych (malowanie i konserwacja kadłubów statków).

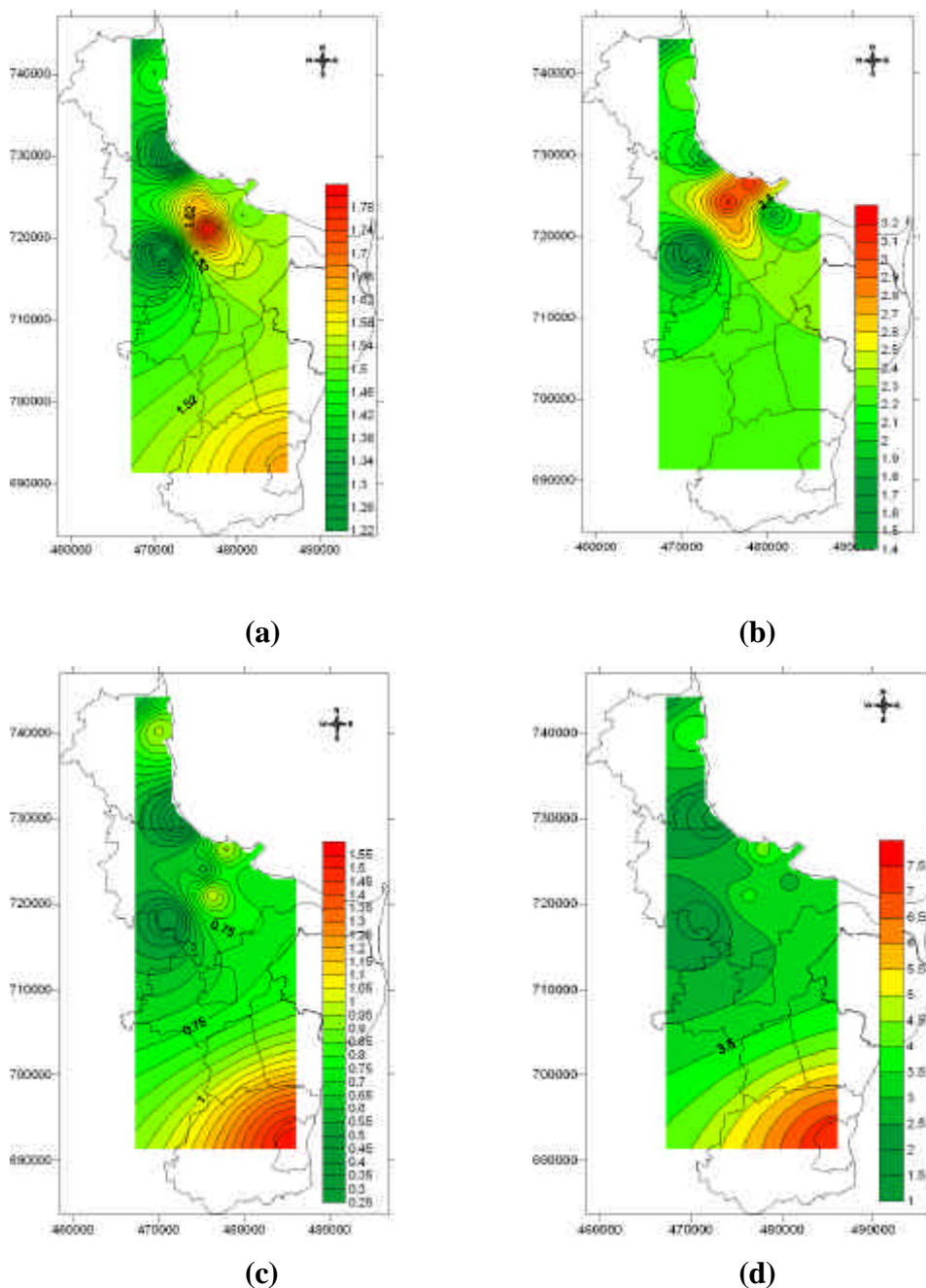
Mapy poziomów stężeń zanieczyszczeń obecnych w powietrzu atmosferycznym, pozwoliły na dokonanie analizy przestrzennego rozkładu stężeń związków grupy BTEX, wskazując strefy w których wystąpiły podwyższone poziomy stężeń analitów. Z drugiej strony utworzone mapy umożliwiają oszacowanie wartości stężeń związków z grupy LZO na terenie zlokalizowanym wewnątrz obszaru pokrytego punktami pomiarowymi, dla których znane są rzeczywiste wartości poziomów stężeń. Wykorzystanie danych monitoringowych do tworzenia map poziomów zanieczyszczeń może w znacznym stopniu ułatwić określenie potencjalnych źródeł pochodzenia oznaczanych związków (przemysł, ruch pojazdów mechanicznych, rolnictwo) [185,186].



**Rysunek 29** Procentowe udziały stezeń analitów z grupy BTEX w sumarycznym steżeniu tych związków w powietrzu atmosferycznym na terenie aglomeracji Trójmiejskiej i Tczewa w 2008 roku



**Rysunek 30.** Izokoncentryczne mapy średniorocznych ważonych steżeń związków z grupy BTEX w powietrzu atmosferycznym aglomeracji Trójmiejskiej w 2007 roku (a) -benzenu; (b) -toluenu; (c) -etylobenzenu; (d) –sumy ksylenów



**Rysunek 31** Izokoncentryczne mapy średniorocznych ważonych stezeń związków z grupy BTEX w powietrzu atmosferycznym aglomeracji Trójmiejskiej w 2008 roku (a) -benzenu; (b) -toluenu; (c) -etylobenzenu; (d) –sumy ksylenów

## 5.0 Analiza korelacji pomiędzy poziomami stezeń związków z grupy BTEX w powietrzu atmosferycznym

Jednym z założeń przeprowadzonych badań oceny jakości powietrza atmosferycznego na terenie aglomeracji Trójmiejskiej i Tczewa, jest próba zidentyfikowania źródeł pochodzenia związków z grupy BTEX obecnych w powietrzu atmosferycznym. Jedną z metod najczęściej wykorzystywanych w identyfikowaniu źródeł emisji jest analiza

korelacji. W celu uzyskania informacji o źródłach pochodzenia emisji związków z grupy *BTEX* przeprowadzono analize korelacji pomiędzy poszczególnymi związkami z grupy *BTEX*. Analiza korelacji zakłada liniowy charakter zależności pomiędzy poziomami stężeń dwóch związków oznaczanych w tym samym czasie i miejscu w przypadku tego samego źródła pochodzenia [187]. W przypadku występowania zróżnicowanych źródeł emisji dwóch tych samych związków w tym samym czasie i miejscu obserwuje się brak liniowej zależności pomiędzy poziomami stężeń analizowanych związków. Zależności pomiędzy średniomiesięcznymi poziomami stężeń benzenu i toluenu dla każdej stacji pomiarowej i dla każdego typu dozymetru indywidualnie w 2007 umieszczono w Załączniku 2 a dane dotyczące 2008 roku przedstawiono na Rysunku 32. Niskie wartości liczbowe współczynników korelacji liniowej ( $r^2 < 0,40$ ) wyznaczone dla pary stężeń benzenu i toluenu, sugerują brak zależności pomiędzy stężeniami tych związków (B/T). Na tej podstawie można stwierdzić, iż ruch uliczny (transport kołowy) uznawany za główne (często jedyne) źródło emisji analitów z grupy *BTEX* nie jest jedynym źródłem pochodzenia tych związków w powietrzu atmosferycznym na terenie aglomeracji Trójmiejskiej i Tczewa. Badając zależności pomiędzy pozostałymi grupami związków z grupy *BTEX* (toluenem i etylobenzenem oraz toluenem i *m,p*-ksylenem) można potwierdzić tezę iż istnieją inne niż ruch uliczny źródła emisji związków z grupy *BTEX* do powietrza atmosferycznego. Obecność dodatkowych źródeł emisji związków z grupy *BTEX* można potwierdzić poprzez zbadanie typu zależności pomiędzy poziomami wazonych stężeń pozostałych analitów z grupy *BTEX*. Przeprowadzona analiza korelacji pomiędzy średniomiesięcznymi wazonymi stężeniami T/E i T/*m,p*-K wskazuje na brak funkcyjnej zależności o charakterze liniowym pomiędzy badanymi zmiennymi. Fakt ten potwierdza obecność zróżnicowanych pod względem pochodzenia źródeł emisji oznaczanych związków z grupy *BTEX* w roku 2007 i 2008. Zależności pomiędzy średniomiesięcznymi poziomami stężeń T/E i T/*m,p*-K dla każdej stacji pomiarowej indywidualnie w 2007 umieszczono w Załączniku 2 a dane dotyczące 2008 roku przedstawiono na Rysunku 32.

W celu potwierdzenia braku jednego dominującego źródła związków z grupy *BTEX* w powietrzu atmosferycznym, przeprowadzono analize wartości liczbowych stosunków stężeń oznaczonych w trakcie poszczególnych sezonów kampanii pomiarowych w latach 2007 i 2008. Do analizy wartości liczbowych stosunków stężeń wybrano stosunki poziomów analitów charakterystyczne dla danych typów źródeł emisji analitów. Wartości



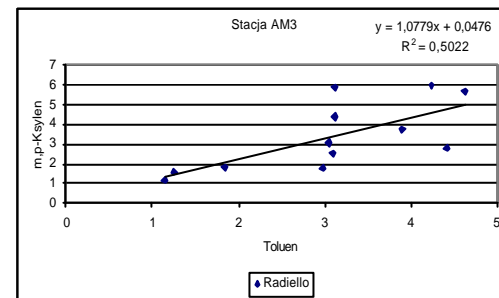
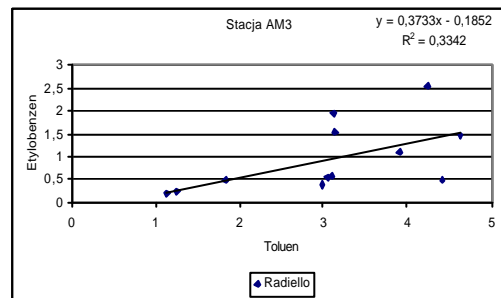
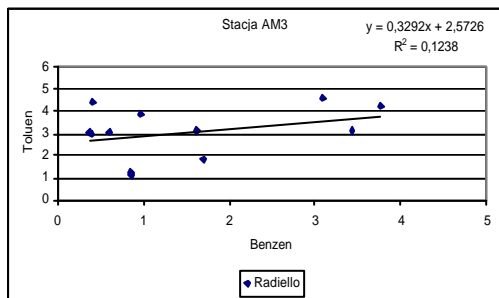
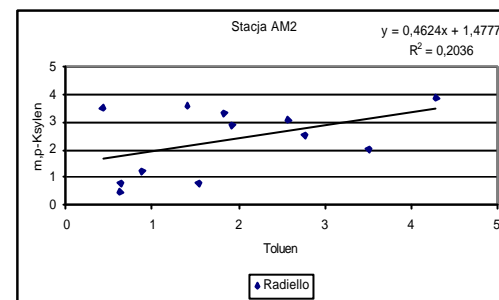
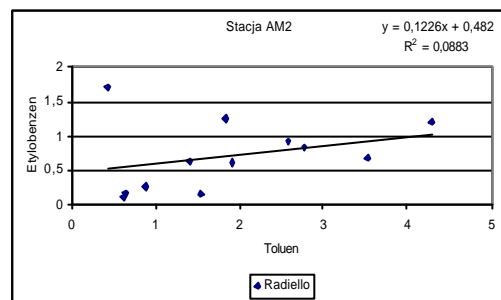
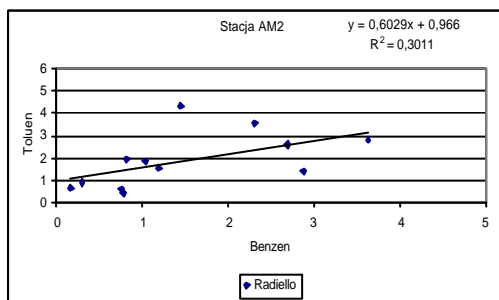
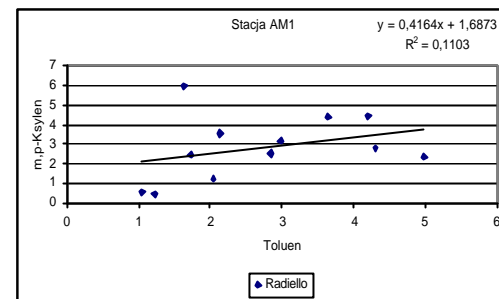
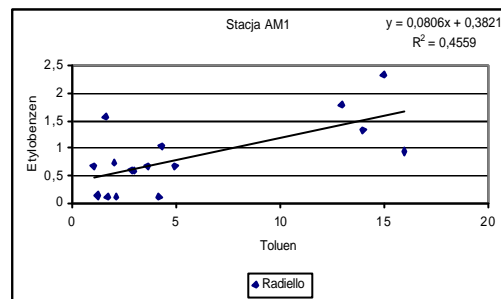
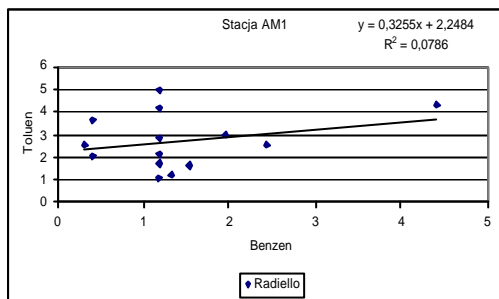
liczbowe stosunków stezen wybranych związków z grupy *BTEX* charakterystycznych dla danych typów źródeł emisji przedstawiono w Tabeli 26.

Porównanie wyznaczonych wartości stosunków stezen dla poszczególnych sezonów i stacji pomiarowych w 2007 roku przedstawiono w Załączniku 3, a dane dotyczące 2008 roku przedstawiono w Tabeli 27.

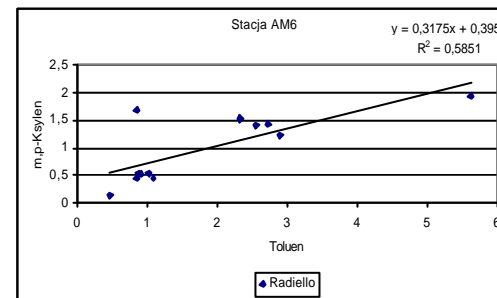
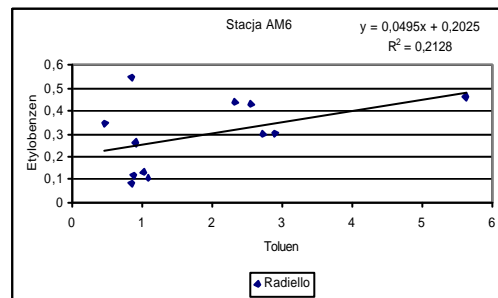
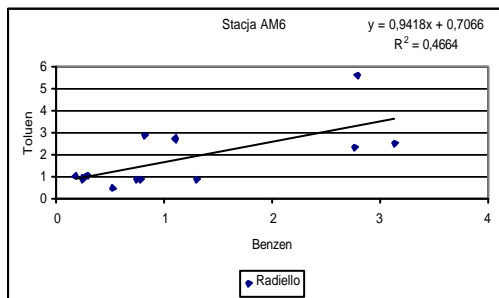
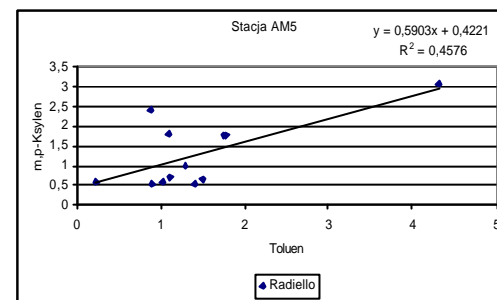
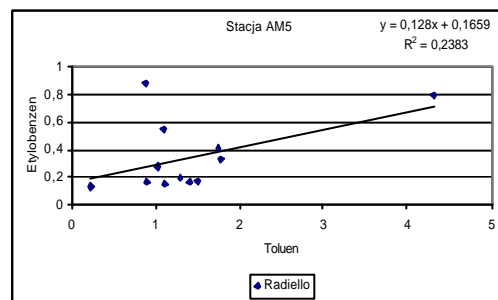
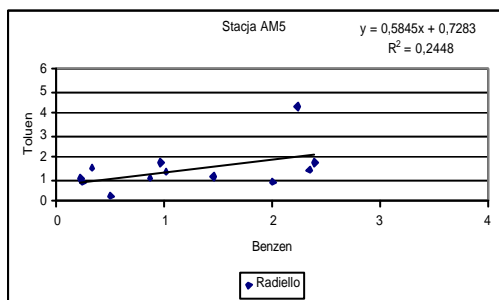
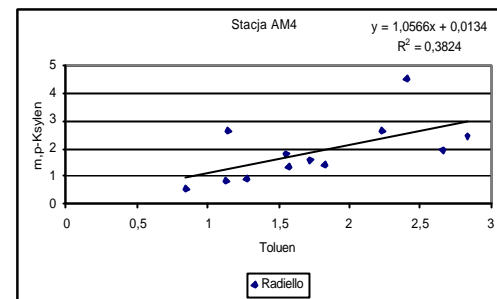
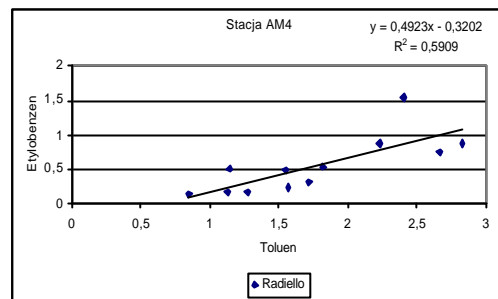
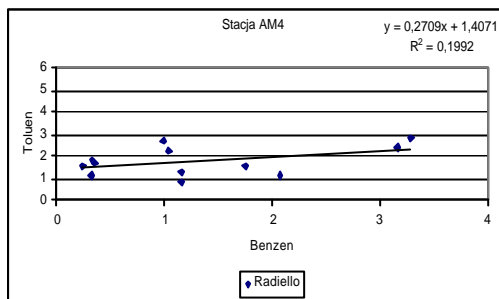
Analizując otrzymane wyniki (Tabela 27), można stwierdzić iż maksymalne wartości liczbowe stosunków stezen odnotowano w sezonie letnim. Dla pozostałych sezonów wartości liczbowe stosunków stezen wybranych analitów osiągnęły niższe i zbliżone do siebie wartości. Może to dowodzić o występowaniu innego źródła emisji w sezonie letnim, w porównaniu z pozostałymi sezonami.

Wartości liczbowe stosunków stezen T/B, E/B, *m,p*-K/B odnotowane wiosną, jesienią i zimą nie różnią się między sobą na poszczególnych stacjach pomiarowych i osiągają wartość typową dla emisji związanej z ruchem ulicznym. Z kolei wartości liczbowe wybranych stosunków stezen w sezonie letnim znacznie różnią się na poszczególnych stacjach pomiarowych. Przy czym można wskazać trzy stacje pomiarowe numer 1,7,10, na których odnotowane wartości są zawsze znacznie wyższe w porównaniu z pozostałymi stacjami pomiarowymi. Wyższa wartość liczbowa stosunków T/B, E/B, *m,p*-K/B odnotowana w sezonie letnim na stacjach pomiarowych numer 1,7,10, można wytłumaczyć dodatkowym (lokalnym) źródłem emisji. Wyższa temperatura w sezonie letnim powoduje zwiększenie intensywności procesów parowania substancji chemicznych zawierających związki z grupy *BTEX* [188]. Dlatego też działalność stacji paliw, procesy wykorzystujące rozpuszczalniki organiczne oraz procesy rozkładu materii organicznej na składowiskach odpadów mogą stanowić dodatkowe źródło związków z grupy *BTEX* w powietrzu atmosferycznym w sezonie letnim. Z drugiej strony wyższa wartość liczbowa stosunku stezen T/B odnotowana na wszystkich stacjach pomiarowych w sezonie letnim w porównaniu z innymi sezonami (oznaczająca bliską lokalizację źródeł emisji), można tłumaczyć typowym dla obszaru Trójmiasta wzmożonym w sezonie letnim ruchem pojazdów mechanicznych [189,190].

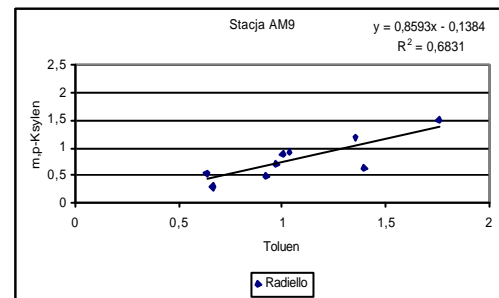
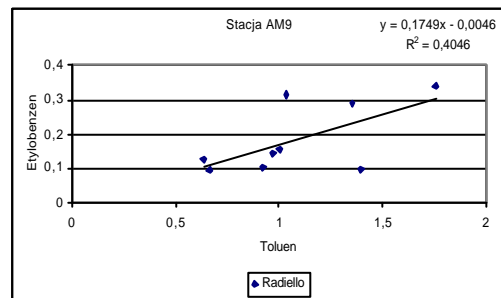
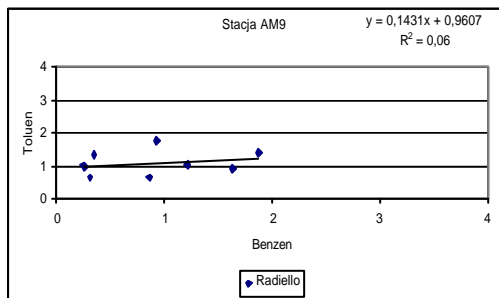
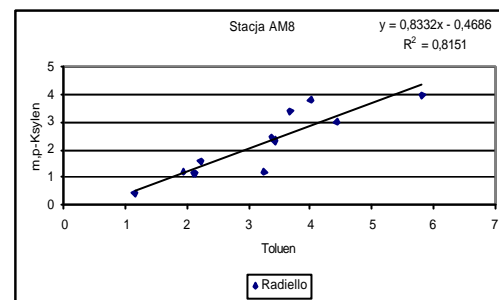
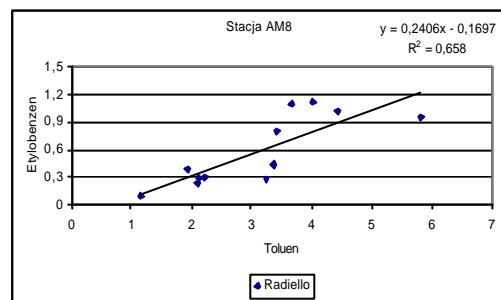
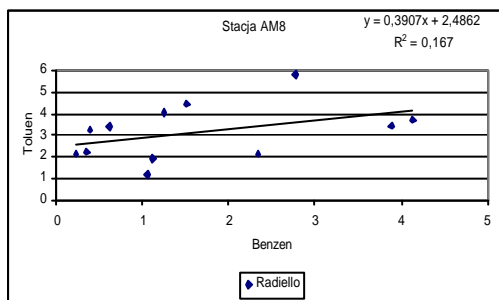
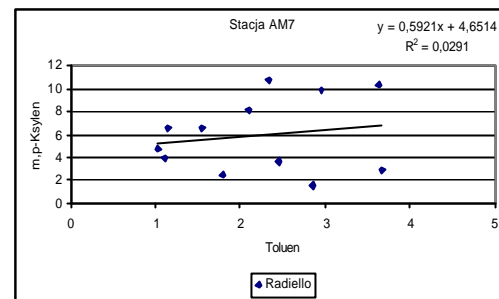
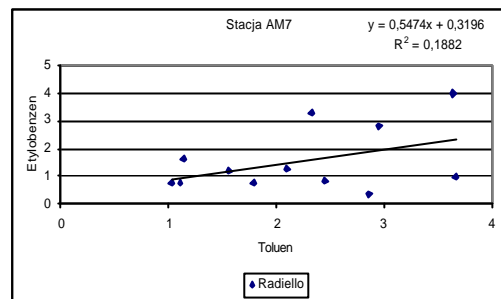
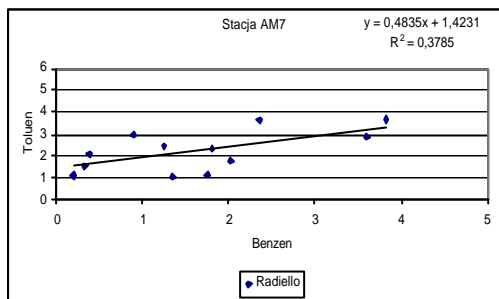
Uzyskane w wyniku przeprowadzonych badań wartości liczbowe stosunku stezen T/B z sezonie wiosennym, jesiennym i zimowym, są zbliżone do wartości liczbowych stosunków stezen analitów z grupy *BTEX* odnotowanych dla powietrza atmosferycznego w wielu miastach Europy [191,192].



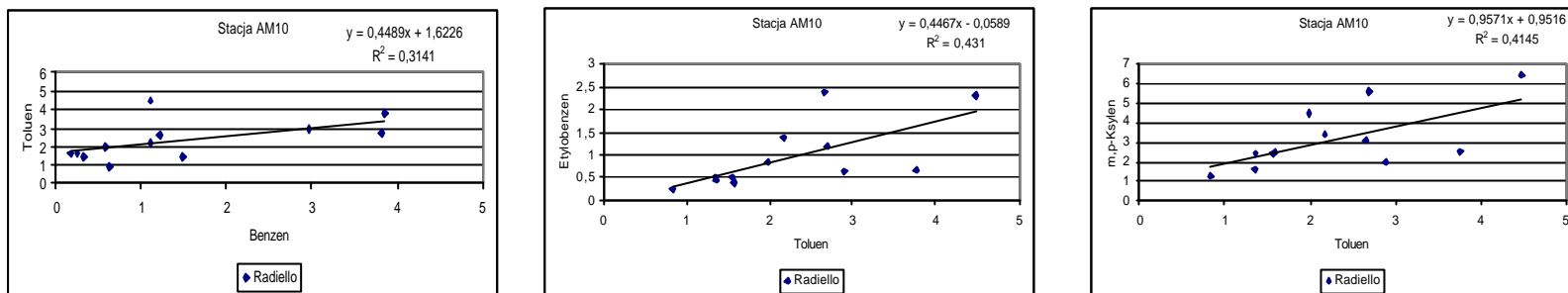
Rysunek 32.



Rysunek 32. cd.



Rysunek 32. cd.



**Rysunek 32.** Zależności pomiędzy średniomiesięcznymi wagowymi poziomami stezeń analitów z grupy BTEX w powietrzu atmosferycznym na terenie aglomeracji Trójmiejskiej i Tczewa w 2008 roku (wyniki uzyskane z wykorzystaniem dozymetrów pasywnych Radiello na etapie pobierania próbek analitów)

**Tabela 26.** Stosunki stezeń wybranych związków charakterystyczne dla danych typów źródeł emisji związków z grupy BTEX w powietrzu atmosferycznym [193]

Stosunki stezeń analitów	Spaliny samochodowe *	Wykorzystanie rozpuszczalników **	Wycieki benzyn	Emisja z fazy nadpowierzchniowej benzyn ***
T/B	2,9	77,1	6,4	1,8
E/B	0,3	8,8	0,9	0,1
m,p-K/B	1,6	38,1	4,9	0,3

\* - emisja pochodząca z rur wydechowych wszystkich typów samochodów poruszających się na drogach;

\*\* - emisja towarzysząca procesom malowania, drukowania;

\*\*\* - emisja pochodząca z fazy gazowej nad roztworem w zbiornikach z paliwem.

**Tabela 27.** Sezonowe i srednioroczne wartosci liczbowe stosunków stezen wybranych analitów z grupy BTEX w powietrzu atmosferycznym odnotowane w 2008 roku

T/B	Wiosna			Lato*			Jesien			Zima			Srednioroczne		
	R	O	H-M	R	O	H-M	R	O	H-M	R	O	H-M	R	O	H-M
<b>1</b>	1,8	1,0	1,3	8,8	4,1	3,3	1,0	1,7	1,7	1,0	1,8	1,4	1,5	1,7	1,7
<b>2</b>	1,9	1,4	1,8	2,7	1,0	1,7	0,8	0,9	1,5	0,8	1,0	1,2	1,2	1,1	1,5
<b>3</b>	1,9	0,8	1,3	6,7	1,9	3,1	2,4	2,4	2,2	1,1	2,1	1,8	2,0	1,5	1,9
<b>4</b>	1,3	0,5	0,8	5,0	1,1	2,4	1,6	1,1	1,5	0,8	1,0	1,1	1,3	0,8	1,3
<b>5</b>	1,2	0,4	0,8	4,3	0,7	2,1	1,2	1,4	1,4	0,6	1,7	1,0	1,2	0,8	1,2
<b>6</b>	1,6	0,5	0,9	4,3	1,0	1,6	2,0	1,6	1,6	0,8	1,6	1,4	1,5	0,9	1,3
<b>7</b>	1,3	0,5	0,9	5,3	1,1	1,7	1,1	1,1	0,9	1,1	1,0	1,0	1,3	0,9	1,0
<b>8</b>	1,7	0,7	1,2	7,8	1,1	2,2	2,8	2,0	1,6	0,9	1,3	1,5	1,9	1,1	1,5
<b>9</b>	1,0	0,3	0,8	3,2	0,6	1,1	-	-	-	-	-	-	1,3	0,5	1,2
<b>10</b>	2,2	0,8	1,2	6,0	1,0	1,9	1,3	1,8	1,5	1,0	1,3	1,6	1,6	1,0	1,5
<b>Srednia</b>	1,6	0,7	1,1	5,4	1,4	2,1	1,6	1,6	1,6	0,9	1,4	1,3	1,5	1,0	1,4
<b>m,p-Ksylen/B</b>															
<b>1</b>	1,9	0,8	1,2	7,5	3,3	3,0	1,5	2,3	1,6	0,7	1,1	1,0	1,6	1,5	1,5
<b>2</b>	1,4	0,9	1,3	3,8	1,3	2,9	2,2	1,2	2,3	0,9	1,0	1,5	1,6	1,0	1,8
<b>3</b>	1,9	0,7	1,3	5,3	1,2	2,6	2,5	2,5	2,7	1,7	2,8	2,9	2,2	1,4	2,4
<b>4</b>	1,3	0,5	1,0	3,9	0,7	1,9	1,8	0,9	1,6	1,0	0,9	1,9	1,4	0,7	1,6
<b>5</b>	1,0	0,3	0,6	2,1	0,4	1,5	1,0	1,0	1,4	0,9	0,8	1,0	1,0	0,5	1,0
<b>6</b>	0,8	0,3	0,8	2,1	0,4	1,7	1,1	1,1	1,7	0,5	0,9	1,4	0,8	0,5	1,3
<b>7</b>	4,1	2,1	3,0	20,6	3,4	5,8	2,4	1,7	1,5	2,4	2,8	2,7	3,6	2,5	2,9
<b>8</b>	1,3	0,4	1,0	4,0	0,6	1,9	1,9	1,4	1,5	0,7	0,7	1,6	1,3	0,6	1,4
<b>9</b>	0,8	0,2	1,0	2,6	0,4	1,6	-	-	-	-	-	-	0,9	0,3	1,7
<b>10</b>	3,1	1,0	1,8	9,7	1,3	3,2	2,3	2,2	2,1	0,8	1,0	2,3	2,1	1,2	2,2
<b>Srednia</b>	1,7	0,7	1,3	6,2	1,3	2,6	1,9	1,6	1,8	1,0	1,3	1,8	1,7	1,0	1,8

*Tabela 27. cd.*

E/B	Wiosna			Lato			Jesien			Zima			Srednioroczne		
	R	O	H-M	R	O	H-M	R	O	H-M	R	O	H-M	R	O	H-M
<b>1</b>	0,6	0,3	0,4	1,7	1,3	1,0	0,7	0,9	0,5	0,2	0,4	0,4	0,6	0,6	0,5
<b>2</b>	0,4	0,4	0,4	0,8	0,5	0,9	0,8	0,4	0,7	0,3	0,4	0,5	0,5	0,4	0,6
<b>3</b>	0,5	0,4	0,4	1,1	0,6	0,9	0,7	0,9	0,8	0,6	1,0	0,9	0,6	0,6	0,7
<b>4</b>	0,4	0,2	0,3	1,1	0,4	0,5	0,5	0,3	0,5	0,3	0,3	0,5	0,4	0,3	0,5
<b>5</b>	0,2	0,2	0,2	0,8	0,2	0,5	0,3	0,4	0,4	0,2	0,3	0,3	0,3	0,2	0,3
<b>6</b>	0,2	0,1	0,2	0,7	0,6	0,5	0,3	0,5	0,4	0,1	0,4	0,4	0,2	0,3	0,4
<b>7</b>	1,1	0,5	0,7	3,5	1,0	1,3	0,7	0,6	0,4	0,8	0,7	0,6	0,9	0,7	0,7
<b>8</b>	0,4	0,2	0,3	0,8	0,3	0,5	0,5	0,5	0,4	0,2	0,3	0,5	0,4	0,3	0,4
<b>9</b>	0,2	0,1	0,2	0,5	0,2	0,4	-	-	-	-	-	-	0,2	0,2	0,4
<b>10</b>	1,1	0,4	0,6	1,7	0,5	0,9	0,8	0,8	0,6	0,2	0,4	0,7	0,7	0,5	0,7
<b>Srednia</b>	0,5	0,3	0,4	1,3	0,6	0,7	0,6	0,6	0,5	0,3	0,5	0,5	0,5	0,4	0,5

\* - w przypadku analizy wartosci liczbowych stosunków w sezonie letnim, w zwiazku z wystepujacymi różnicami w wartosciach liczbowych jako wartosci odniesienia wybrano wyniki uzyskane z wykorzystaniem dozymetru pasywnego Radiello na etapie pobierania próbek analitów

### 5.1 Porównanie i ocena pracy wybranych do badań trzech typów dozymetrów pasywnych wykorzystywanych na etapie pobierania próbek analitów z powietrza atmosferycznego

Biorąc pod uwagę fakt występowania różnic w bezwzględnych wartościach poziomów steżeń oznaczanych związków z grupy *BTEX* uzyskanymi w wyniku zastosowania trzech typów dozymetrów przeprowadzono analizę statystyczną odpowiednich zbiorów danych. Statystyczne porównanie otrzymanych wyników pozwoli na określenie przydatności dozymetru pasywnego własnej konstrukcji typu permeacyjnego do monitorowania poziomu związków z grupy *BTEX* w powietrzu atmosferycznym. Porównanie wyników uzyskanych w rezultacie wykorzystania dwóch typów dozymetrów pasywnych, dozymetru odniesienia oraz dozymetru własnej konstrukcji. Przy tym jako dozymetr odniesienia wybrano zgodnie z europejskimi zaleceniami [194] - dozymetr pasywny typu dyfuzyjnego *Radiello*.

Dane o poziomach steżeń związków z grupy *BTEX* uzyskane w wyniku wykorzystania dwóch typów dozymetrów pasywnych posłużyły do wykreślenia zależności funkcyjnej w postaci: wynik uzyskany metodą odniesienia (os  $OY$  – wartość  $Y$ ) w funkcji odpowiadającego mu wynikowi uzyskanemu metodą badaną (os  $OX$  – wartość  $X$ ). Zależność ta powinna mieć charakter liniowy ( $y = bx + a$ ), prosta powinna przechodzić przez początek układu współrzędnych, a współczynnik kierunkowy prostej powinien być zbliżony do jedności. Parametrami ocenianymi są współczynnik regresji prostoliniowej  $b$  oraz wyraz wolny  $a$ .

Analizie korelacji przeprowadzono również w celu porównania pracy poszczególnych dozymetrów pasywnych (*Radiello-Orsa 5*; *Orsa 5*-dozymetr własnej konstrukcji).

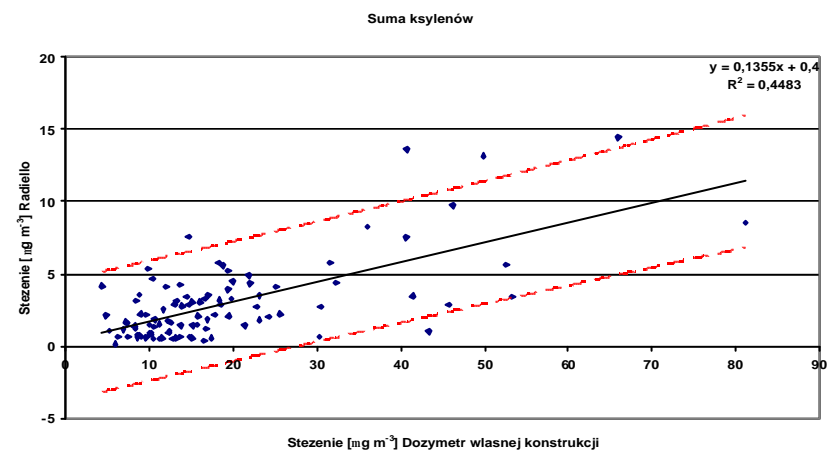
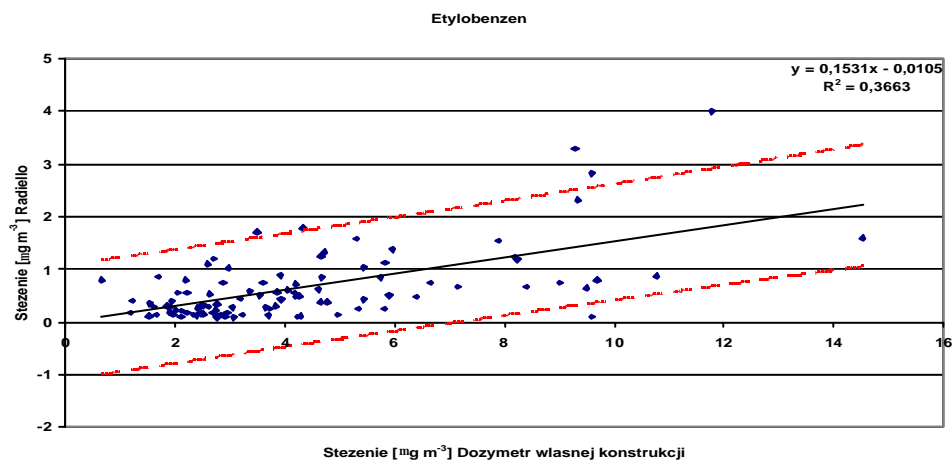
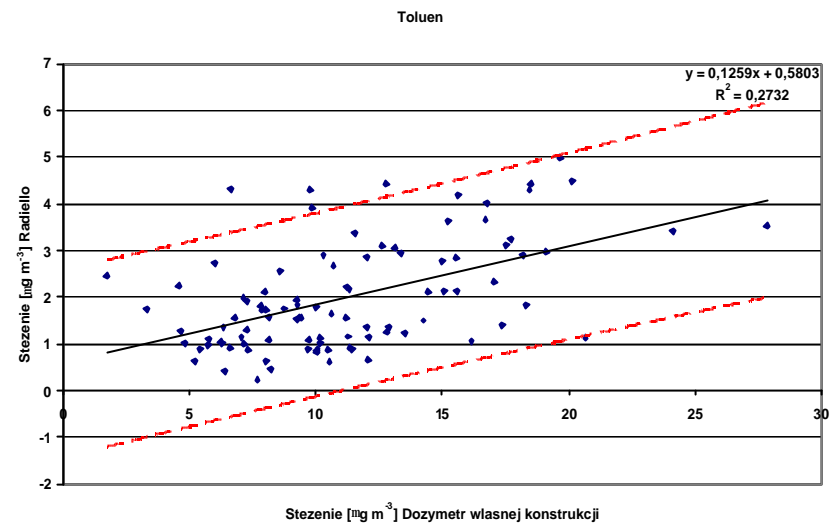
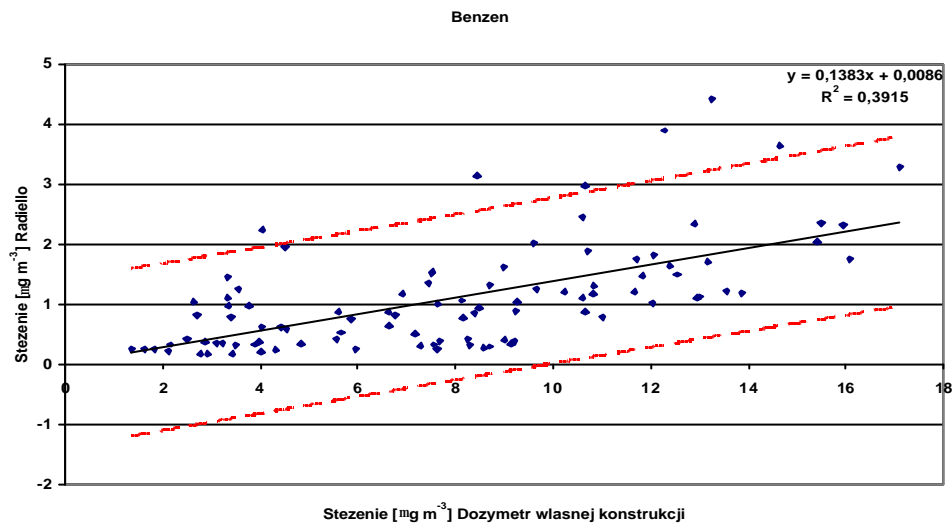
Korelacje wyników analitycznych uzyskanych w 2008 roku z wykorzystaniem trzech typów dozymetrów pasywnych na etapie pobierania próbek analitów, oddzielnie dla każdego związku z grupy *BTEX*, przedstawiono na Rysunkach 33-35. Wyznaczając zależności pod uwagę wzięto pojedyncze wyniki uzyskane na wszystkich punktach pomiarowych ( $n = 100$ ).

Analizie statystycznej uzyskanych wyników przedstawiono w Tabeli 28. Badanie istotności różnicy pomiędzy otrzymanym współczynnikiem regresji liniowej  $b$  a wartością oczekiwaną  $b_0 = 1$  weryfikowano za pomocą testu  $t$  - Studenta:

$$t = \frac{|b - b_0|}{s_b} \quad (1)$$

gdzie:  $s_b$  – błąd standardowy współczynnika regresji prostoliniowej.

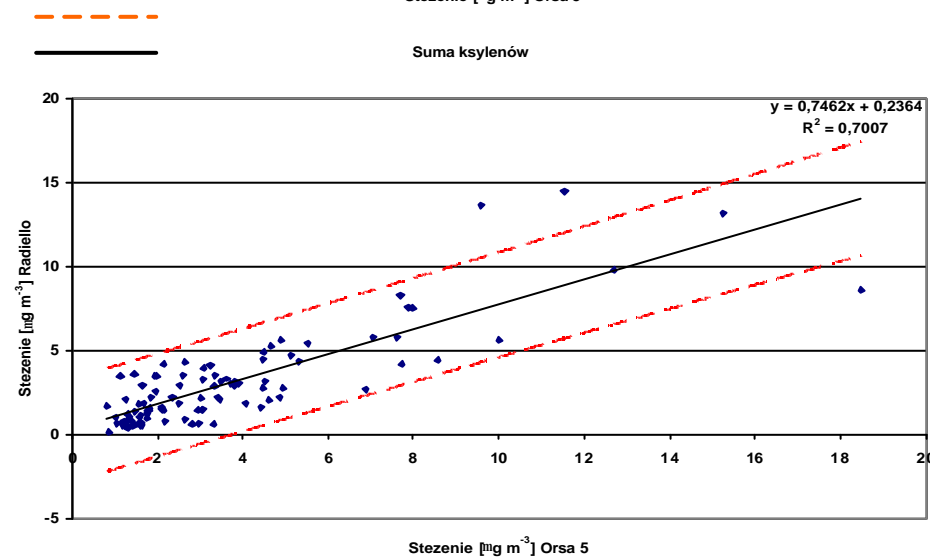
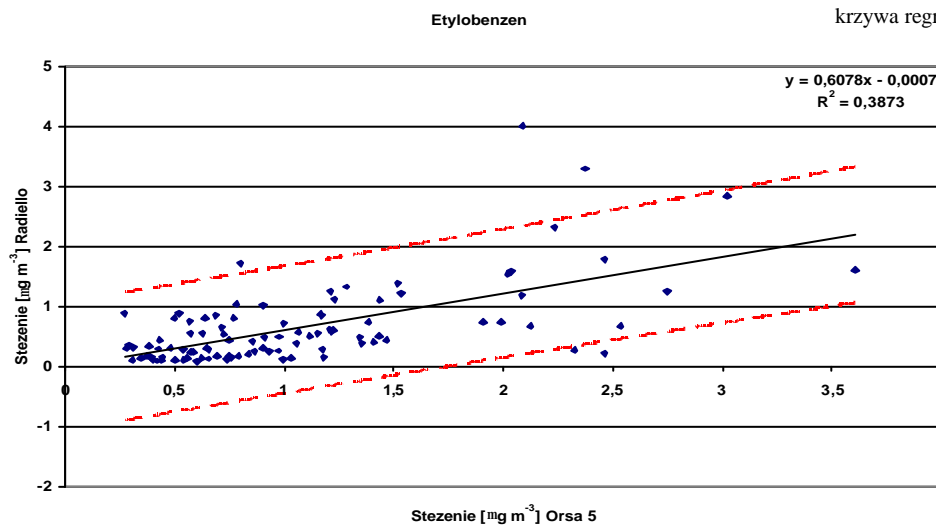
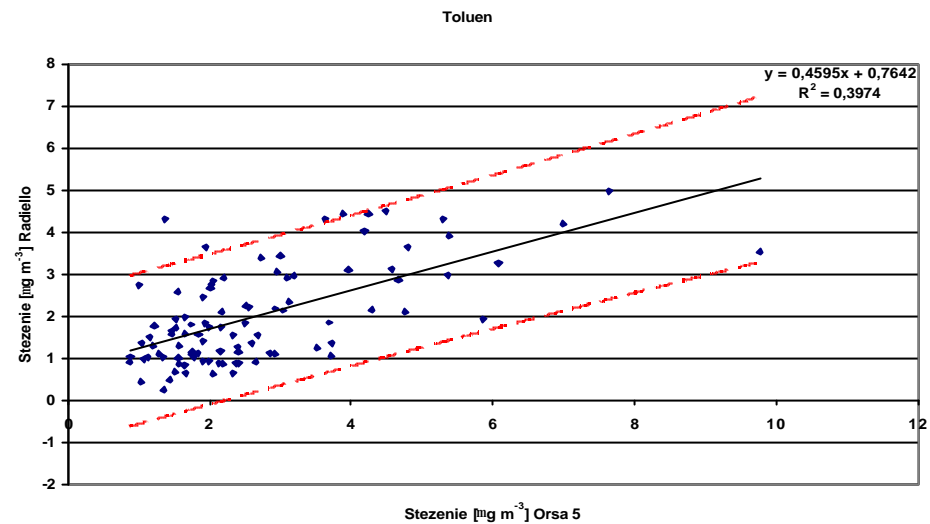
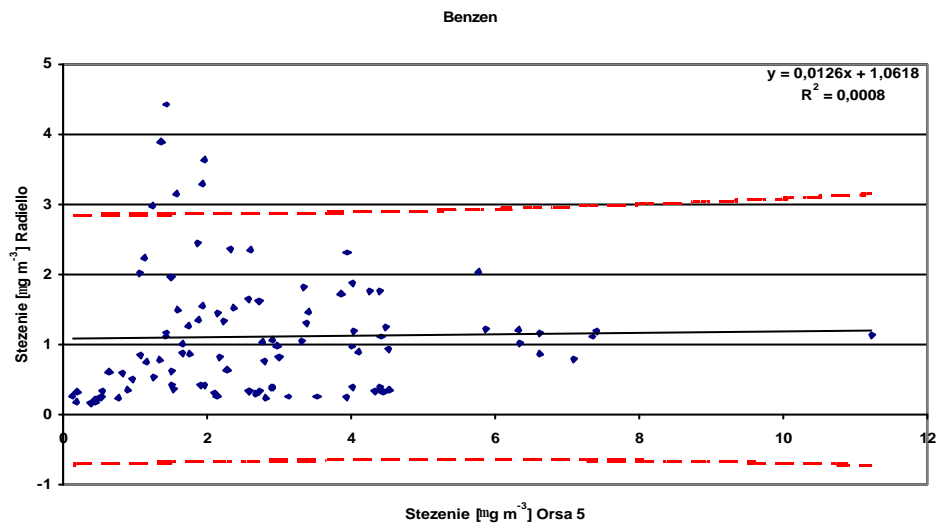




przedziały ufności  
krzywa regresji



**Rysunek 33.** Korelacja wyników oznaczeń analitów w powietrzu atmosferycznym uzyskanych w wyniku zastosowania dozymetrów pasywnych Radiello i dozymetru własnej konstrukcji na etapie pobierania próbek analitów

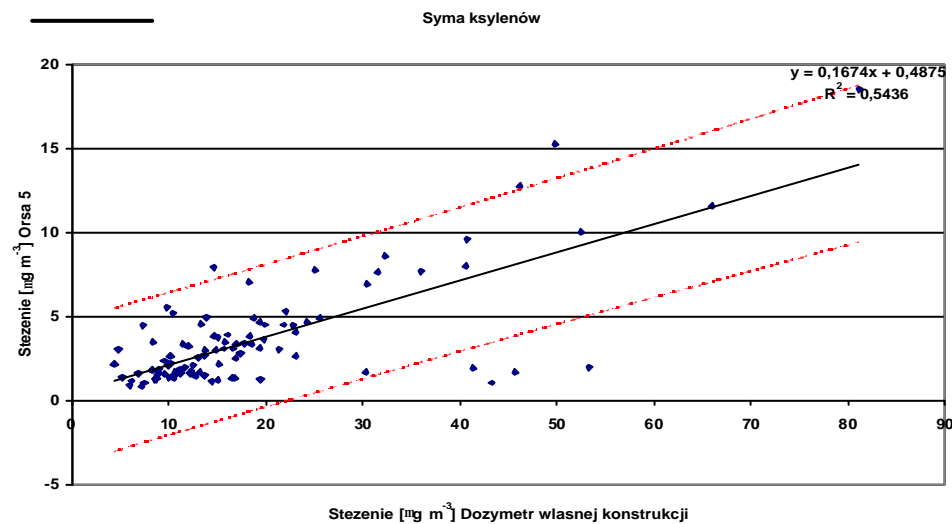
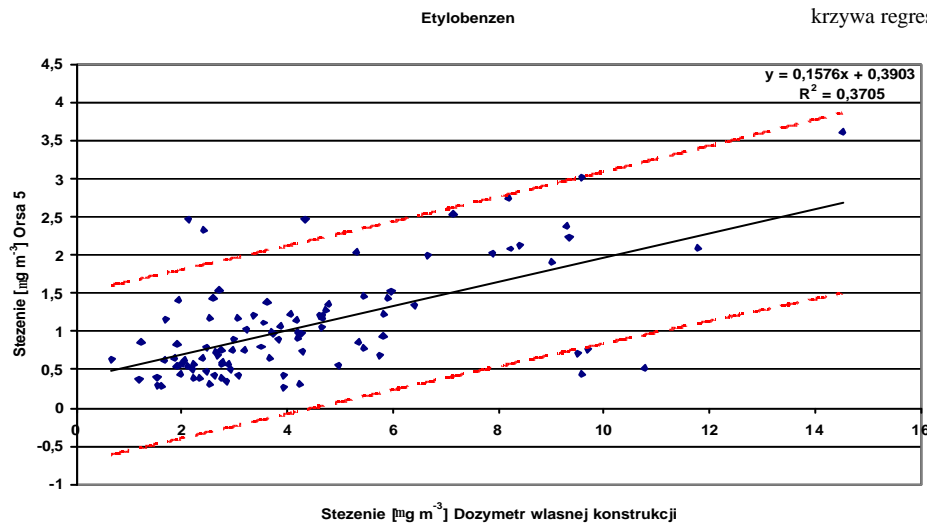
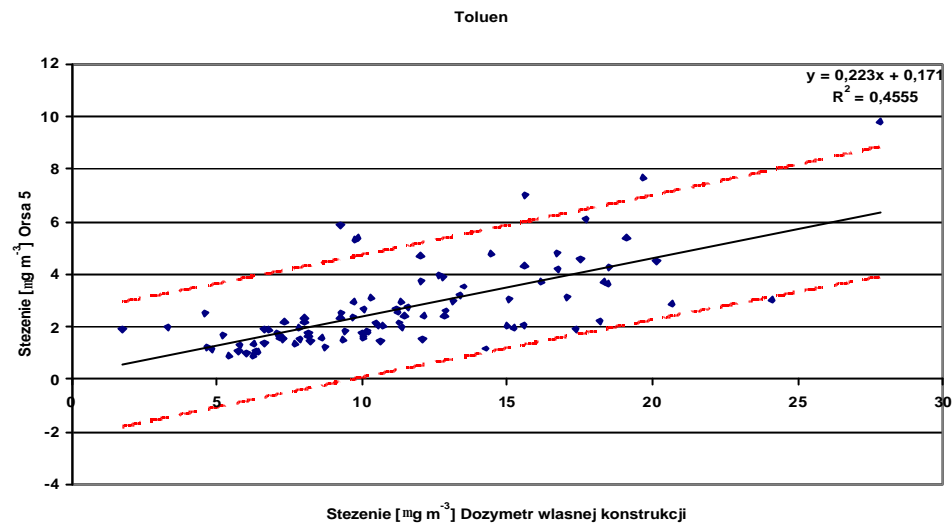
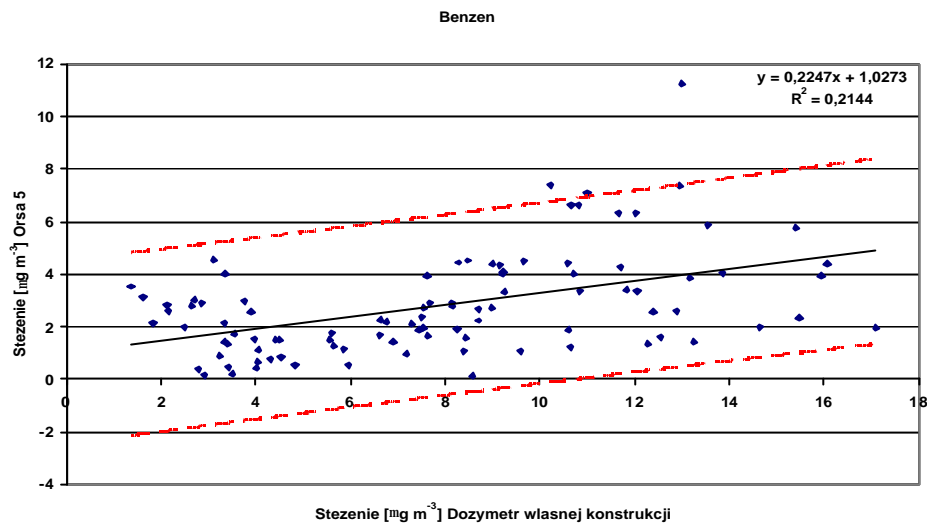


przedziały ufności  
krzywa regresji



Suma ksylonów

**Rysunek 34.** Korelacja wyników oznaczeń analitów w powietrzu atmosferycznym uzyskanych w wyniku zastosowania dozymetrów pasywnych Radiello i Orsa 5 na etapie pobierania próbek analitów



przedziały ufnosci  
krzywa regresji



Szyma ksyleneów

**Rysunek 35** Korelacja wyników oznaczeń analitów w powietrzu atmosferycznym uzyskanych w wyniku zastosowania dozymetrów pasywnych Orsa 5 i dozymetru własnej konstrukcji na etapie pobierania próbek analitów

**Tabela 28.** Parametry korelacji wyników (poziomów stezeń związków z grupy BTEX w powietrzu atmosferycznym w 2008 roku) uzyskanych z wykorzystaniem dozymetrów pasywnych na etapie pobierania próbek analitów z powietrza atmosferycznego

Analit	b	b <sub>syst</sub>	S <sub>b</sub>	t <sub>obl</sub>	a	a <sub>sys</sub>	S <sub>a</sub>	t <sub>obl</sub>	r
<b>Radiello / Dozymetr własnej konstrukcji</b>									
benzen	0,1383	6,23	0,0177	<b>48.68</b>	0,0086	-0,06	0,1558	<b>0.055</b>	0,626
toluen	0,1259	6,94	0,0211	<b>41.43</b>	0,5803	-4,61	0,2564	<b>2.263</b>	0,603
etylobenzen	0,1531	5,53	0,0207	<b>40.92</b>	-0,0105	0,07	0,1045	<b>0.101</b>	0,605
suma ksylenów	0,1355	6,38	0,0154	<b>56.14</b>	0,4000	-2,95	0,3594	<b>1.113</b>	0,670
<b>Radiello / Orsa 5</b>									
benzen	0,0126	78,05	0,0467	<b>21.14</b>	1,0618	-7,84	0,1584	<b>6.703</b>	0,028
toluen	0,4595	1,18	0,0581	<b>9.30</b>	0,7642	-1,66	0,1797	<b>4.253</b>	0,630
etylobenzen	0,6078	0,65	0,0784	<b>5.00</b>	-0,0007	0,001	0,0997	<b>0.007</b>	0,622
suma ksylenów	0,7462	0,34	0,0500	<b>5.08</b>	0,2364	-0,32	0,2395	<b>0.987</b>	0,837
<b>Orsa 5 / Dozymetr własnej konstrukcji</b>									
benzen	0,2247	3,45	0,0441	<b>17.58</b>	1,0273	-4,57	0,3886	<b>2.643</b>	0,214
toluen	0,2230	3,48	0,0250	<b>31.08</b>	0,1710	-0,77	0,3044	<b>0.562</b>	0,456
etylobenzen	0,1576	5,35	0,0211	<b>39.92</b>	0,3903	-2,48	0,1067	<b>3.658</b>	0,371
suma ksylenów	0,1674	4,97	0,0157	<b>53.03</b>	0,4875	-2,91	0,3667	<b>1.329</b>	0,544

Otrzymana wartość parametru  $t$  porównano z wartością odczytaną z tablic rozkładu  $t$  Studenta  $t_{kr}$  dla poziomu ufności  $P=95\%$  i liczba stopni swobody  $f=98$ , gdzie  $f = n-1$ .

Stwierdzono, że dla wszystkich wyników (poziomów steżeń) nie spełniona jest zależność  $t_{obl} = t_{kr} = 2,626$ . W związku z tym, można stwierdzić, że otrzymane wartości liczbowe współczynników regresji  $b$  różnią się w sposób statystycznie istotny od wartości oczekiwanej  $B_0 = 1$ .

Badanie istotności różnicy pomiędzy otrzymanym wyrazem wolnym  $a$  a wartością oczekiwaną  $a_0 = 0$  również weryfikowano za pomocą testu  $t$  – Studenta:

$$t = \frac{|a - a_0|}{s_a} \quad (2).$$

gdzie:  $s_a$  – błąd standardowy wyrazu wolnego.

Stwierdzono, że przy założonym poziomie ufności  $P = 95\%$  i liczba stopni swobody  $f = 98$ , spełniona jest zależność  $t_{obl} = t_{kr} = 2,626$  w przypadku:

- porównania wyników uzyskanych w rezultacie zastosowania dozymetru pasywnego własnej konstrukcji i dozymetru *Radiello* dla wszystkich przypadków;
- porównania wyników uzyskanych w rezultacie zastosowania dozymetru pasywnego *Orsa 5* i dozymetru *Radiello* w przypadku etylobenzenu i sumy ksylenów;
- porównania wyników uzyskanych w rezultacie zastosowania dozymetru pasywnego własnej konstrukcji i dozymetru *Orsa 5* w przypadku toluenu i sumy ksylenów.

Mozna wyciągnąć wniosek, że dla wyżej wymienionych przypadków otrzymane wartości wyrazów wolnych  $a$  nie różnią się w sposób statystycznie istotny od wartości oczekiwanej  $a_0 = 0$ . Dla pozostałych przypadków przy założonym poziomie ufności  $P = 95\%$  i liczba stopni swobody  $f = 98$ , nie spełniona jest zależność  $t_{obl} = t_{kr} = 2,626$ , czyli otrzymane wartości liczbowe wyrazów wolnych  $a$  różnią się w sposób statystycznie istotny od wartości oczekiwanej  $a_0 = 0$ .

Na podstawie przeprowadzonej analizy korelacji można stwierdzić, że różnice pomiędzy steżeniami oznaczonymi przy wykorzystaniu trzech typów dozymetru pasywnych na etapie pobierania próbek analitów są statystycznie istotne. Jednakże porównując wartości liczbowe współczynnika korelacji  $r$  można stwierdzić statystyczną zależność pomiędzy porównanymi wynikami otrzymanymi z wykorzystaniem trzech typów dozymetrów pasywnych z jednym wyjątkiem. Brak zależności statystycznej stwierdzono dla benzenu w

przypadku korelacji wyników otrzymanych z wykorzystaniem dozymetru pasywnego własnej konstrukcji i dozymetru *Orsa 5* ( $r < 0,6$ ).

Kolejnym podejściem do porównania pracy wybranych do badań dozymetrów pasywnych jest sprawdzenie zgodności otrzymanych wyników w ramach odchylenia standardowego.

Porównania pracy dozymetrów pasywnych dokonano w oparciu o:

- średnioroczne wazone poziomy stezen analitów dla poszczególnych stacji (Rysunek 36);
- usrednione dla wszystkich stacji wartosci wazonych poziomów stezen analitów pomiarowych dla poszczególnych sezonów (Rysunek 37).

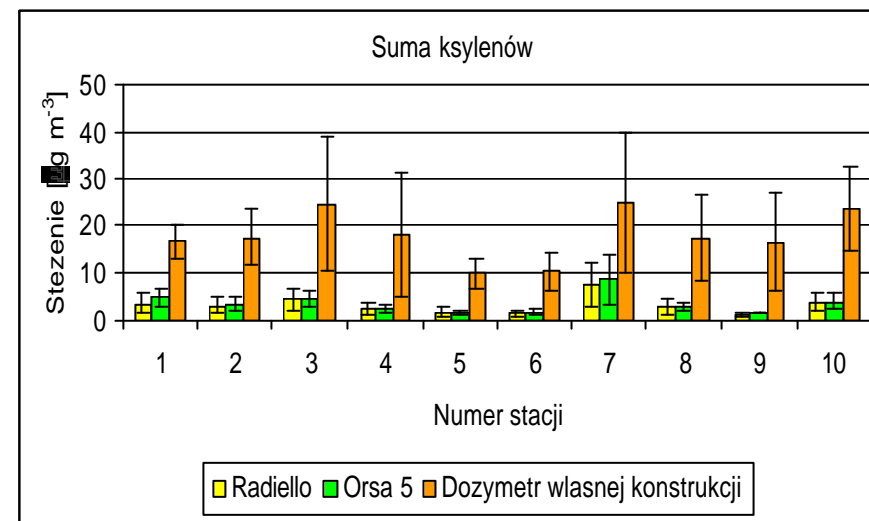
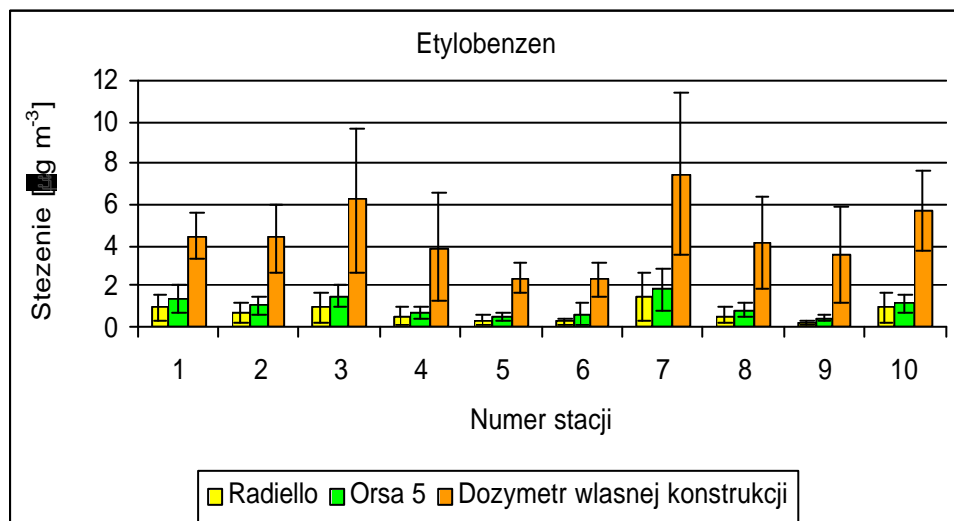
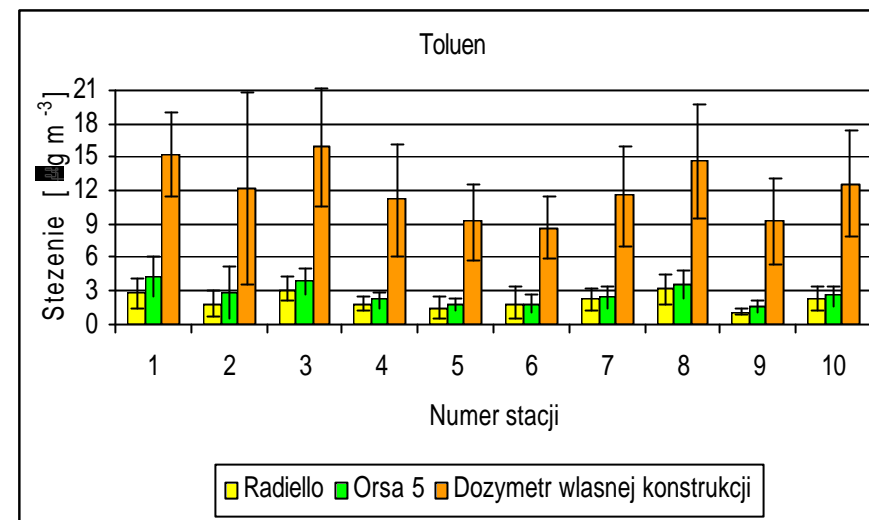
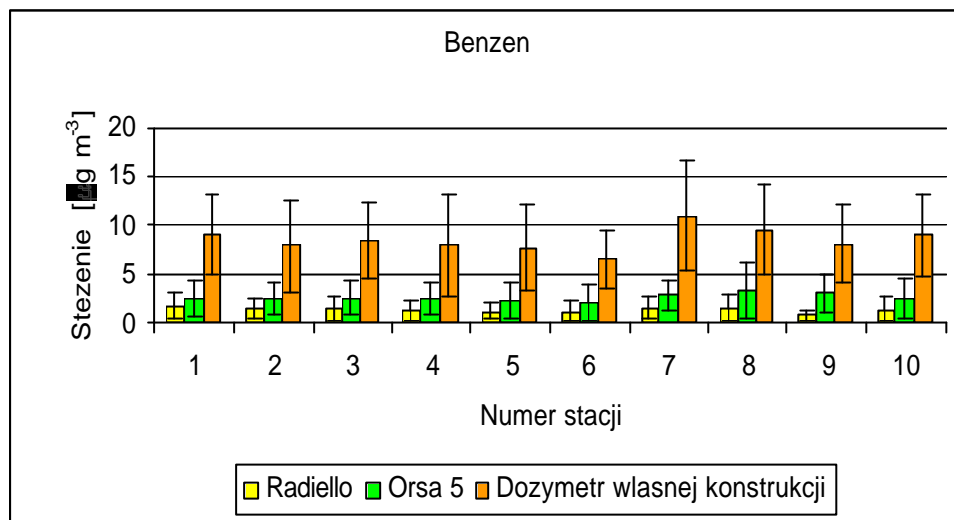
Również w tym przypadku zaobserwowano brak zgodności (czesci wspólnej) w ramach odchylenia standardowego pomiedzy wynikami otrzymanymi z wykorzystaniem trzech typów dozymetrów pasywnych zarówno w odniesieniu do średniorocznych jak i sezonowych poziomów stezen zwiasków z grupy *BTEX*. Zgodność w ramach odchylenia standardowego dla trzech typów dozymetrów pasywnych odnotowano jedynie w przypadku średniorocznego wazonego stezenia sumy ksilenów na stacji numer 7 oraz okresu wiosennego dla średniowazonego stezenia dla etylobenzenu i sumy ksilenów.

Zgodność wyników w ramach odchylania standardowego odnotowano w przypadku dwóch komercyjnie dostepnych dozymetrów pasywnych *Radiello* i *Orsa 5* dla:

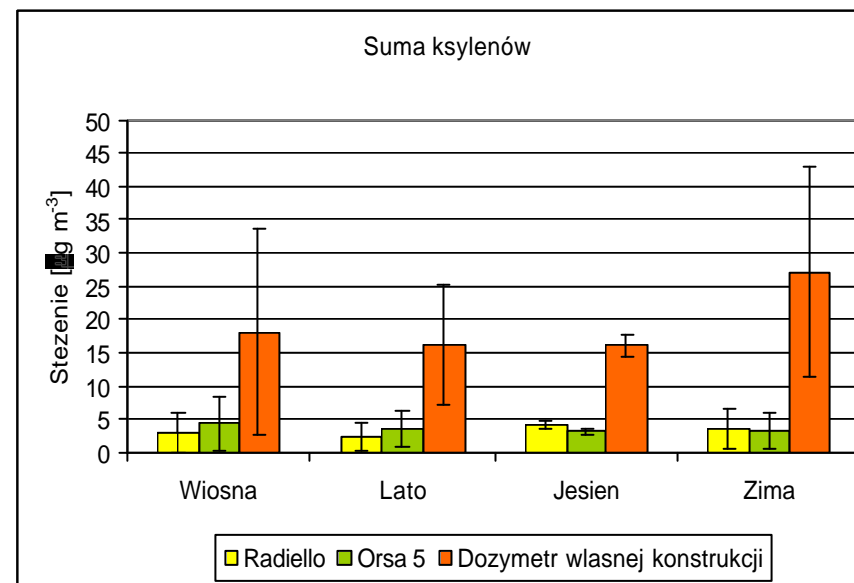
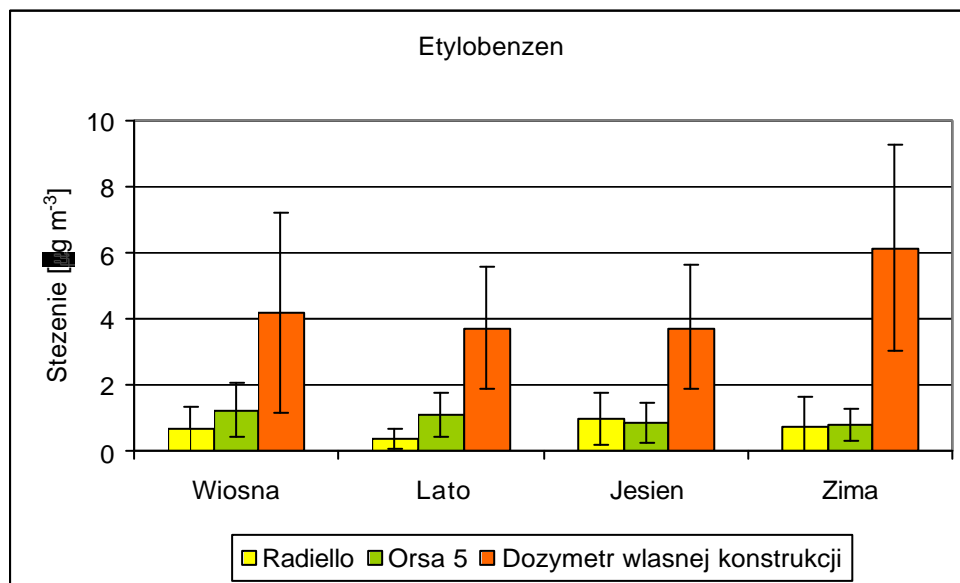
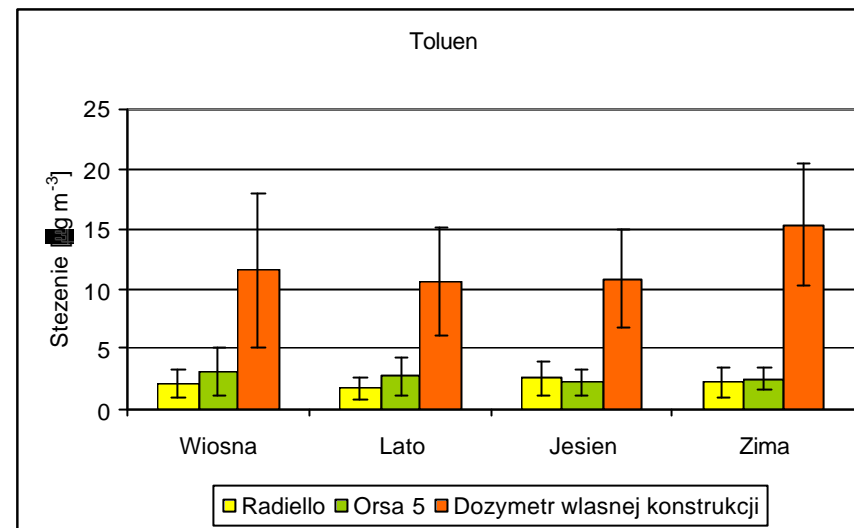
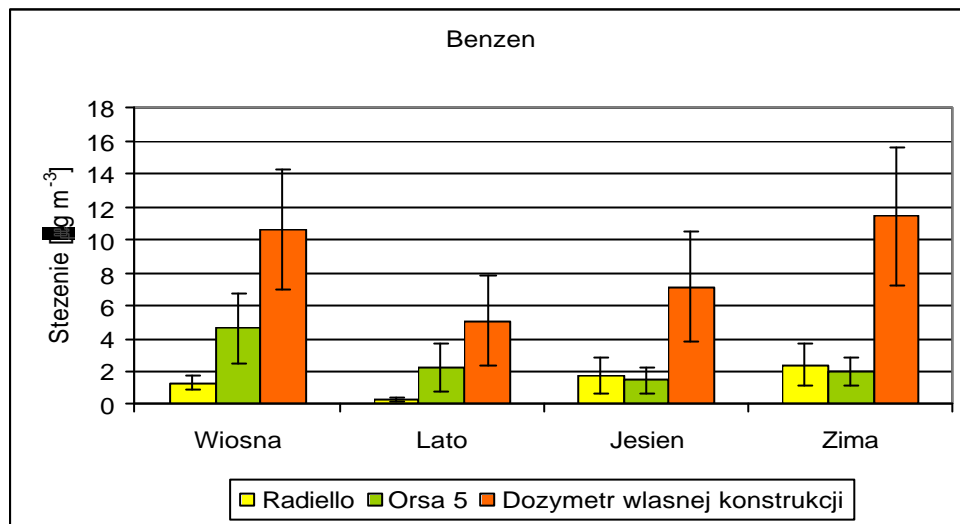
- średniorocznych wazonych poziomów stezen analitów z grupy *BTEX* na wszystkich 10 stacjach pomiarowych;
- usrednionych dla wszystkich stacji pomiarowych wazonych poziomów stezen toluenu, etylobenzenu i sumy ksilenów w poszczególnych sezonach roku;
- usrednionych dla wszystkich stacji pomiarowych wazonych poziomów stezen benzenu w okresie jesiennym i zimowym.

W przypadku dozymetrów pasywnych *Orsa 5* i dozymetru pasywnego własnej konstrukcji zgodność wyników w ramach odchylania standardowego odnotowano dla:

- średniorocznych wazonych poziomów stezen benzenu na stacjach pomiarowych numer 2, 4, 5, 6 8 i 9 oraz toluenu na stacji pomiarowej numer 2;
- usrednionych dla wszystkich stacji pomiarowych wazonych poziomów stezen benzenu w okresie letnim oraz wiosennym dla etylobenzenu i sumy ksilenów .



**Rysunek 36.** Średnioroczne ważone stężenia związków z grupy BTEX odnotowane w powietrzu atmosferycznym na poszczególnych stacjach pomiarowych w 2008 roku



**Rysunek 37.** Usrednione dla wszystkich stacji pomiarowych wartosci wazonych stezen analitów dla poszczególnych sezonów 2008 roku



## 5.2 Oszacowanie nowych wartosci liczbowych stalych kalibracyjnych dla dozymetru pasywnego w oparciu o skorygowane wartosci poziomów stezen zwiasków z grupy *BTEX*

Zaobserwowana w sposób statystyczny różnica pomiędzy otrzymanymi wartościami liczbowymi współczynników regresji  $\mathbf{b}$  wskazuje na występowanie błędu systematycznego zmiennego ( $\mathbf{b}_{\text{sys}}$ ). Na podstawie wyznaczonych wartości liczbowych błędu systematycznego zmiennego (Tabela 28) można stwierdzić, iż wyniki otrzymane z wykorzystaniem dozymetrów pasywnych *Orsa 5* i dozymetru własnej konstrukcji są wynikami zawyżonymi ( $\mathbf{b}_{\text{sys}} > 1$ ) w stosunku do wyników otrzymanych z wykorzystaniem metody odniesienia (dozymetru *Radiello*). Pozwoliło to na wprowadzenie współczynnika korekcyjnego w odniesieniu do wyników uzyskanych z wykorzystaniem dozymetru własnej konstrukcji na etapie pobierania próbek analitów z grupy *BTEX* z powietrza atmosferycznego, uwzględniającego wpływ warunków atmosferycznych, zwłaszcza temperatury powietrza atmosferycznego na wielkość liczbowa stałej kalibracyjnej, odpowiedzialnej za szybkość pobierania próbek analitów. Wielkość liczbowa współczynnika korekcyjnego odpowiada średniej wielkości liczbowej współczynnika  $\mathbf{b}$  (dla wszystkich monitorowanych związków). Średnia wartość liczbowa współczynnika regresji liniowej  $\mathbf{b}$  dla oznaczanych związków z grupy *BTEX* w przypadku wyników uzyskanych z wykorzystaniem dozymetru własnej konstrukcji wynosiła 0,138 i 0,193 odpowiednio w odniesieniu do danych otrzymanych przy zastosowaniu dozymetru *Radiello* i *Orsa 5*.

W celu oszacowania nowych wielkości liczbowych stałych kalibracyjnych poziomy stezeń związków z grupy *BTEX* uzyskane z wykorzystaniem dozymetru pasywnego własnej konstrukcji, zostały skorygowane o wartości liczbowe współczynników korekcyjnych. Wyniki poziomów stezeń oznaczanych związków (usrednione dla wszystkich stacji pomiarowych dla poszczególnych miesięcy) uzyskane po wprowadzeniu współczynnika korekcyjnego poddano analizie statystycznej na zgodność w ramach odchylenia standardowego. Porównanie skorygowanych wyników uzyskanych z wykorzystaniem dozymetru własnej konstrukcji względem wyników uzyskanych z wykorzystaniem dozymetru *Radiello* i *Orsa 5*, w odniesieniu do metody referencyjnej przedstawiono na Rysunku 38. Zgodność w ramach odchylenia standardowego dla trzech typów dozymetrów pasywnych odnotowano w przypadku średniomiesięcznych steżeń toluenu, etylobenzenu, sumy ksylenów oraz benzenu we wszystkich miesiącach oprócz marca, kwietnia, czerwca i listopada. Potwierdza to słuszność wprowadzenia współczynnika korekcyjnego w

odniesieniu do wyników uzyskanych z wykorzystaniem dozymetru własnej konstrukcji na etapie pobierania próbek analitów z grupy *BTEX* z powietrza atmosferycznego. Z kolei brak zgodności w przypadku wyników oznaczeń benzenu, można tłumaczyć dużą wielkością slepej próby dla złoża węgla aktywnego, z którego anality uwalniane są za pomocą rozpuszczalnika (disiarczku węgla).

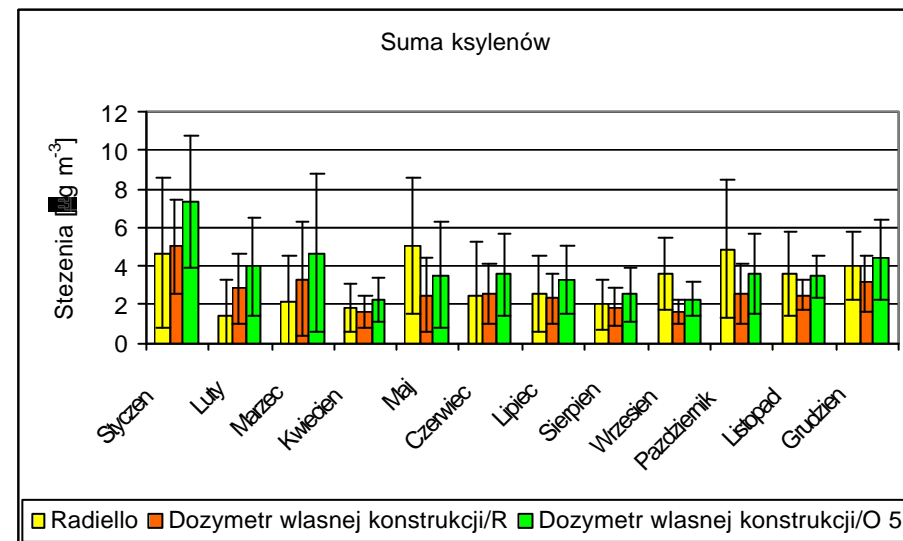
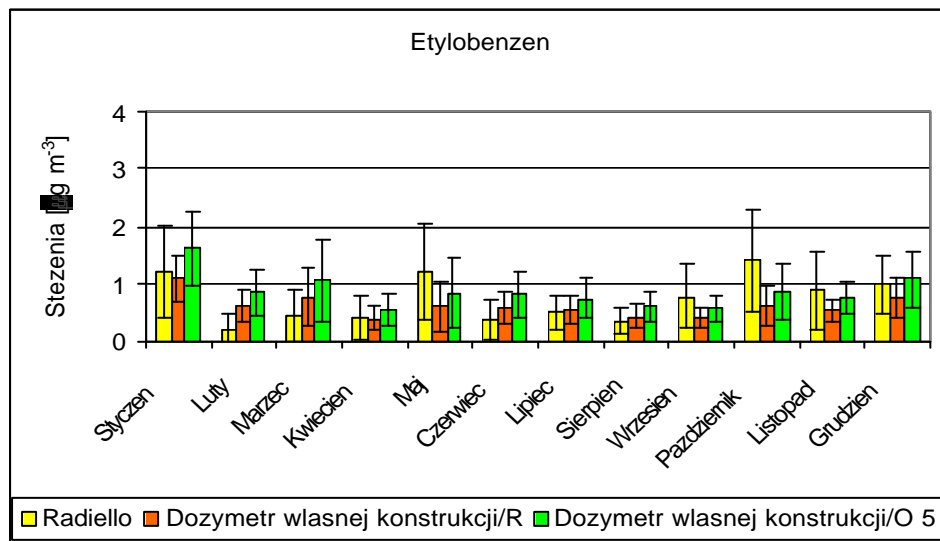
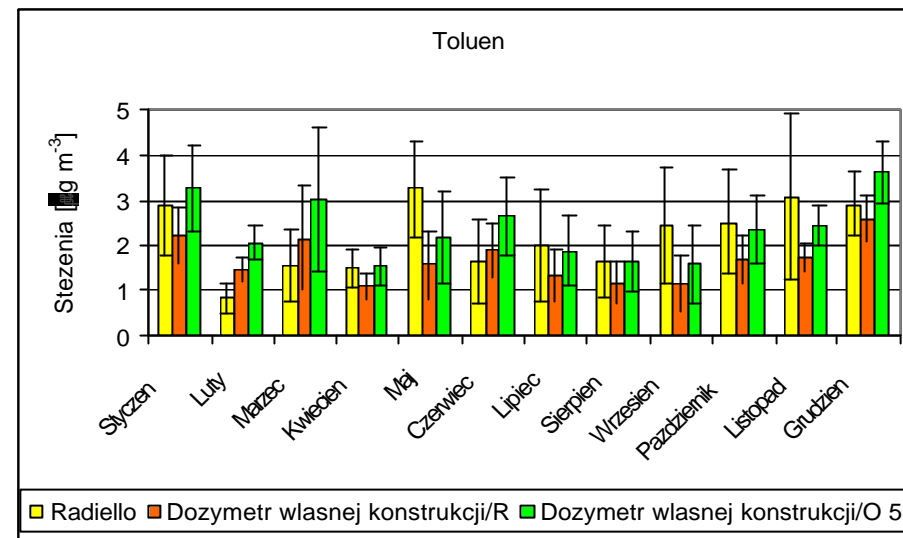
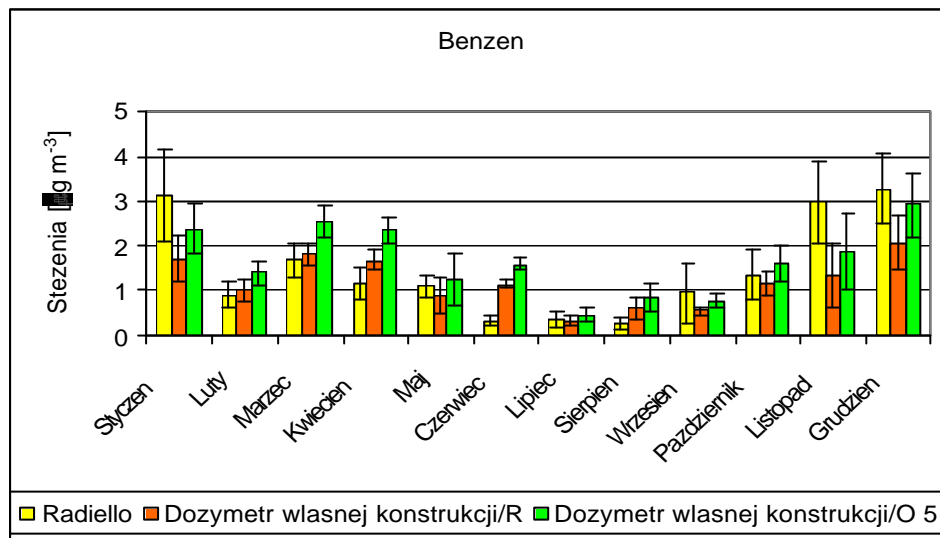
Uzyskane po wprowadzeniu współczynnika korekcyjnego wartości poziomów stężeń związków z grupy *BTEX* uzyskane z wykorzystaniem dozymetru pasywnego własnej konstrukcji posłużyły do oszacowania nowych wartości liczbowych stałych kalibracyjnych. W celu oszacowania nowych wielkości liczbowych stałych kalibracyjnych, wykorzystano równanie opisujące zależność pomiędzy stężeniem, masą analitu, czasem ekspozycji dozymetrów oraz szybkością pobierania analitów (Tabela 20). Porównanie oszacowanych wartości liczbowych stałych kalibracyjnych oznaczanych związków dozymetru własnej konstrukcji w odniesieniu do stałych kalibracyjnych wyznaczonych eksperymentalnie w komorach ekspozycyjnych w temperaturze 23°C, przedstawiono w Tabeli 29. Oszacowane wartości liczbowe stałych kalibracyjnych po wprowadzeniu współczynnika korekcyjnego wyznaczonego względem dozymetru *Radiello* i dozymetru *Orsa 5* są zbliżone. Analizując otrzymane wyniki można stwierdzić, że wpływ warunków atmosferycznych, przede wszystkim wpływ temperatury powietrza atmosferycznego (średnia temperatura powietrza w 2008 roku wyniosła 9,7°C) spowodowały średnio osmiokrotne zwiększenie szybkości pobierania analitów. Potwierdza to fakt wpływu temperatury na zjawisko permeacji oznaczanych związków przez membrany wykonane z folii *PDMS*.

**Tabela 29.** Oszacowane wartości liczbowe stałych kalibracyjnych dla dozymetru pasywnego własnej konstrukcji

[min cm <sup>-3</sup> ]	Benzen	Toluen	Etylobenzen	<i>o</i> -Ksylen	<i>m,p</i> -Ksylen
<b>k</b> <sub>23°C</sub>	0,168	0,145	0,117	0,099	0,114
<b>k</b> <sub>RADIELLO</sub> *	0,031	0,020	0,016	0,013	0,016
<b>k</b> <sub>ORSA 5</sub> **	0,043	0,028	0,023	0,019	0,022

\* - wartość liczbową stałej kalibracyjnej dla dozymetru pasywnego własnej konstrukcji oszacowaną po wprowadzeniu współczynnika korekcyjnego wyznaczonego względem wyników uzyskanych z wykorzystaniem dozymetru *Radiello*;

\*\* - wartość liczbową stałej kalibracyjnej dla dozymetru pasywnego własnej konstrukcji oszacowaną po wprowadzeniu współczynnika korekcyjnego wyznaczonego względem wyników uzyskanych z wykorzystaniem dozymetru *Orsa 5*



**Rysunek 38.** Średniomiesięczne wagowe stężenia związków z grupy BTEX odnotowane w powietrzu atmosferycznym w poszczególnych miesiącach ekspozycji dozymetrów w 2008 roku, skorygowane o wartość liczbową współczynnika korekcyjnego

## **6.0 Utworzenie bazy danych w oparciu o wykonane pomiary poziomów stezen zwiasków z grupy BTEX w powietrzu atmosferycznym**

W wyniku przeprowadzonych badan została utworzona baza danych zawierająca informacje o sredniomiesiecznych stezeniach zwiasków z grupy *BTEX* w powietrzu atmosferycznym na terenie aglomeracji Trójmiejskiej i Tczewa w latach 2007 i 2008. Baza danych obok informacji o poziomach stezen zwiasków z grupy *BTEX* w powietrzu atmosferycznym zawiera usrednione dla danego okresu ekspozycji wartosci:

- temperatury powietrza atmosferycznego;
- predkosci oraz kierunku wiatru;
- wzglednej wilgotnoscii powietrza;
- cisnienia atmosferycznego.

Utworzona baza danych (w wersji elektronicznej na plycie CD) zalaczono do egzemplarza rozprawy doktorskiej.

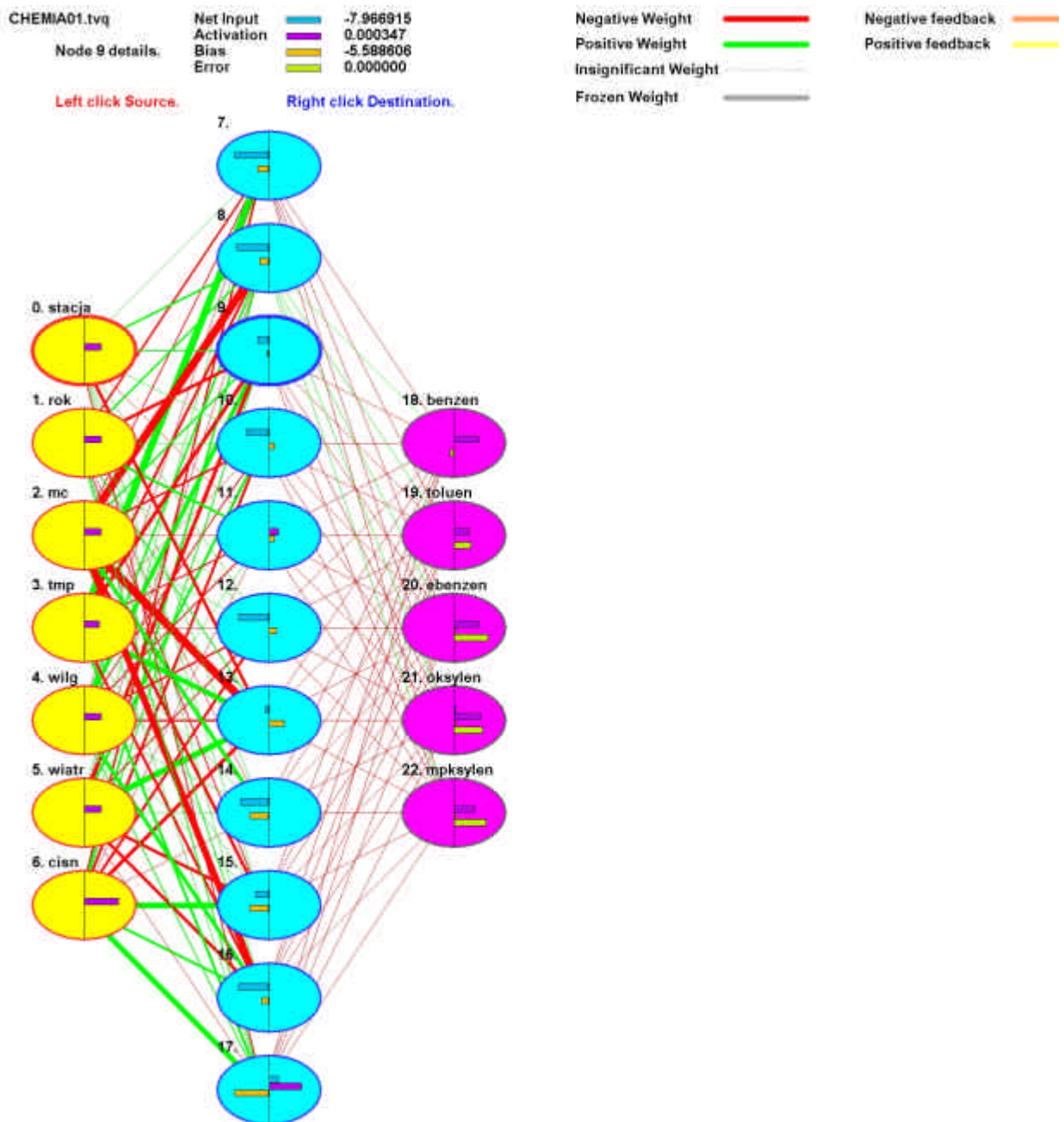
## **7.0 Wykorzystanie sztucznych sieci neuronowych do oceny stopnia zanieczyszczenia powietrza atmosferycznego**

W kolejnym etapie realizacji programu badawczego, utworzona baza danych została wykorzystana do próby stworzenia modelu sieci neuronowych do przewidywania poziomów stezen zwiasków z grupy *BTEX* w powietrzu atmosferycznym na terenie aglomeracji Trójmiejskiej. Aby ocenic przydatnosc sieci neuronowych do prognozowania wartosci stezen monitorowanych zwiasków, nalezy stworzyc, nauczyc i sprawdzic różne struktury sieci, dla różnych zestawów danych wejsciowych. Moze to byc przeprowadzone metoda prób i bledów, mozna tez zastosowac jedna z procedur optymalizacyjnych. Oznacza to w praktyce koniecznosc wygenerowania duzej liczby wariantów (ich liczba moze siegnac kilkuset). Jest to oczywiscie czaso- i pracochlonne.

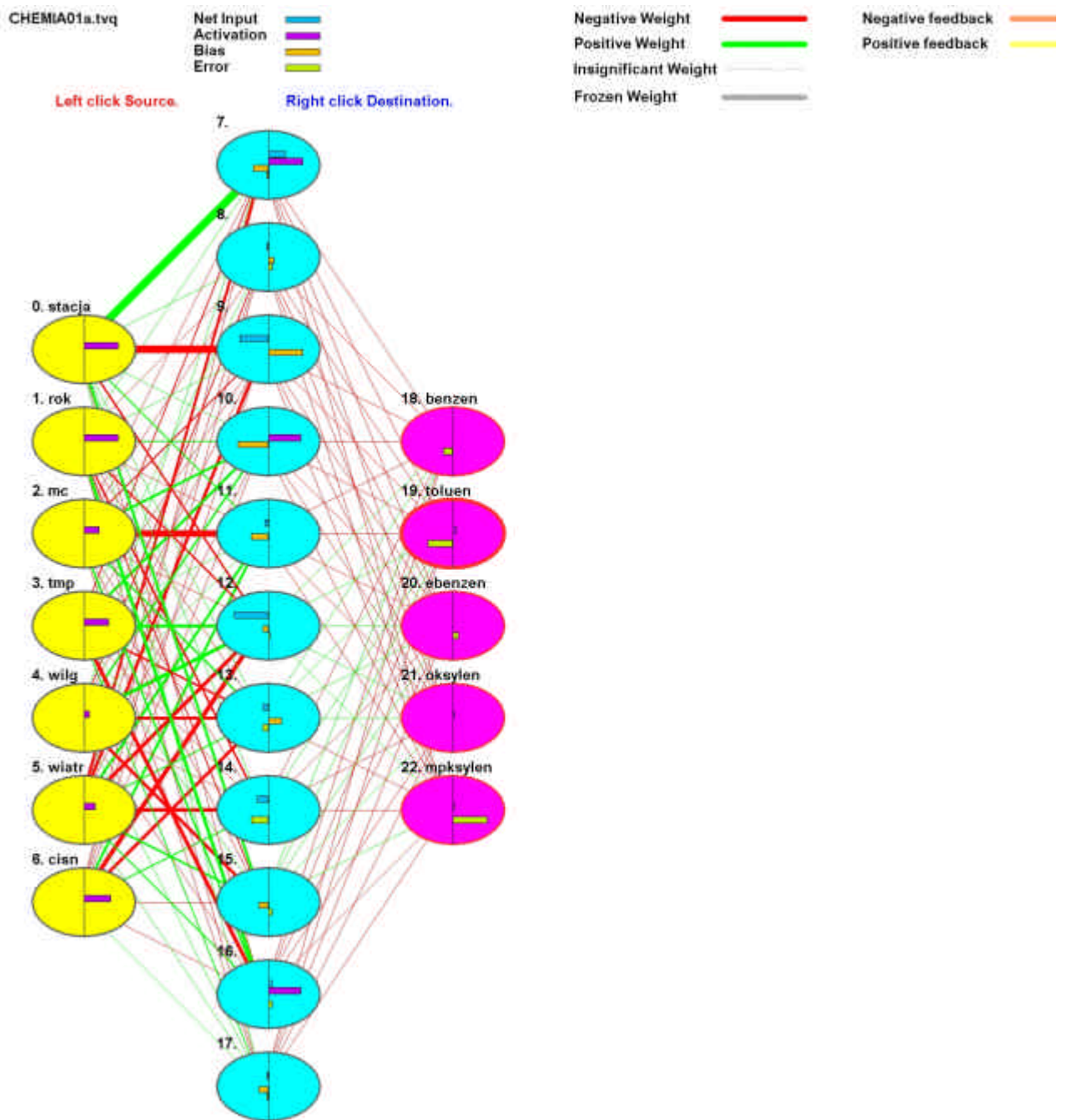
Do stworzenia modelu sieci neuronowych wykorzystano program komputerowy *EasyNNplus* (11,0e). W zwiasku z tym, iz bylo to pierwsze podejscie wykorzystania utworzonej bazy danych do kompleksowej ocenie i prognozie jakosci powietrza atmosferycznego na terenie aglomeracji Trójmiejskiej i Tczewa w oparciu o sztuczna inteligencje, jako dane wejsciowe wybrano dane o warunkach meteorologicznych, informacje o czasie ekspozycji oraz numerze stacji pomiarowej. Przy czym pierwszy zestaw danych wejsciowych do nauki sztucznej sieci neuronowej; zawieral niepelne dane o warunkach meteorologicznych, dla których program komputerowy na podstawie

odpowiedniego algorytmów uzupełniał brakujące informacje. Drugi zestaw danych wejściowych zawierał pełne serie danych. Następnie w celu wyboru optymalnej struktury sieci neuronowej przeprowadzono serie testów. Zastosowane dwa zestawy danych wejściowych porównano z uzyskanymi dla nich danymi wyjściowymi, otrzymując wartości błędów, na podstawie których dokonano oceny efektywności pracy sieci neuronowych. Im mniejsza jest wartość liczbową uzyskanych błędów, tym wyższa jest jakość pracy modelu sieci. Do stworzenia modelu sieci neuronowej oraz do sprawdzenia efektywności jej działania posłużono się danymi otrzymanymi z pomiarów przeprowadzonych w latach 2007 z wykorzystaniem dozymetru pasywnego *Radiello*.

Schematy utworzonych dwóch modeli sieci neuronowych przedstawiono na Rysunkach 39 i 40. Ze schematów tych wynika, że budowa zastosowanego modelu sieci jednokierunkowej jednowarstwowej składa się z siedmiu neuronów wejściowych, pięciu neuronów wyjściowych oraz z jedenastu neuronów w warstwie ukrytej. W procesie uczenia sieci neuronowych posłużono się metodą minimalizacji błędu średniokwadratowego z dodawaniem neuronów w warstwie ukrytej oraz metodą minimalizacji błędu względnego z dodawaniem neuronów w warstwie ukrytej. Na podstawie wykresów z przebiegu uczenia sieci (Załącznik 4a i 4b) zaobserwowano, że w przypadku zastosowania danych wejściowych z pełnymi informacjami, uczenie sieci neuronowej przebiega w sposób jednostajny i składa się z 54000 cykli, natomiast w drugim przypadku wydłuża się do 80000 cykli. W przypadku, gdy sieć neuronowa musi sama uzupełniać brakujące miejsca w danych wejściowych, czas pracy modelu sieci jest dłuższy niż w przypadku, gdy są pełne dane. Porównując wielkości błędów stwierdzono, że w przypadku zastosowania zestawu danych z brakującymi miejscami wielkości błędów są wyższe, niż w przypadku zastosowania zestawu bez brakujących informacji, a co za tym idzie, efektywność pracy modelu sieci w drugim przypadku jest wyższa. Uzupełnianie przez sieć brakujących danych wpływa na jakość przewidywanych wyników. Już na tym etapie badań tak utworzona struktura sieci mogłaby zostać wykorzystana do szacowania poziomów steżeń oznaczanych związków z grupy *BTEX*. Jednakże liczba neuronów w warstwie ukrytej oraz liczba cykli a tym samym i czas potrzebny do uzyskania danych wyjściowych w postaci poziomów steżeń monitorowanych związków, sugerują zmianę danych wejściowych. Danymi wejściowymi, które mogłyby spowodować zmniejszenie liczby neuronów w warstwie ukrytej oraz skrócić czas nauki sieci są baza danych emisji *LZO* do powietrza atmosferycznego oraz natężenie ruchu pojazdów mechanicznych w miejscach zlokalizowanych w sąsiedztwie stacji pomiarowych.



*Rysunek 39. Schemat modelu sieci neuronowej, w przypadku zastosowania zestawu danych wejsciowych z pelnymi informacjami*



**Rysunek 40.** Schemat modelu sieci neuronowej, w przypadku zastosowania zestawu danych wejściowych z niepełnymi informacjami

### **6.3 Wykorzystanie modelu systemu wieloagentowego do przewidywania poziomów stezeń monitorowanych związków z grupy BTEX w powietrzu atmosferycznym na terenie aglomeracji Trójmiejskiej i Tczewa**

Opracowany w Zakładzie Zarządzania Technologiami Informatycznymi Politechniki Gdańskiej model systemu wieloagentowego, docelowo zaprojektowany do wspomagania procesów podejmowania decyzji z zakresu doboru technologii informatycznych, został wykorzystany do przewidywania poziomów stezeń analitów z grupy *BTEX* w powietrzu atmosferycznym w oparciu o utworzoną w ramach pracy doktorskiej bazę danych. Zaprojektowany model systemu wieloagentowego, dotychczas nie był weryfikowany doświadczalnie. Zgodnie z założeniami system wieloagentowy jest to system oparty na wykorzystaniu technologii inteligentnych [195,196]:

- agentów;
- ontologii;
- systemów ekspertowych.

Z technicznego punktu widzenia konstrukcja systemu opiera się na integracji agentów, ontologii oraz bazy wiedzy systemu ekspertowego. Podstawa i logicznie niepodzielna jednostka struktury systemu wieloagentowego są agenci programowi, których liczba i rodzaj uzależniona jest od typu procesów zachodzących wewnątrz systemu. Wyróżnionym zadaniom przypisani są konkretni agenci, w taki sposób aby jeden agent realizował jedno zadanie [197]. Ontologia stanowi kolejny element w omawianym systemie. Jest ona wykorzystywana jako słownik danej dziedziny zawierającej wszystkie pojęcia oraz relacje zachodzące między nimi. Ontologia zawiera opis semantyczny przygotowany na potrzeby bazy wiedzy i pytań na które system ma udzielić odpowiedzi (pytania kompetencyjne). Oprócz pojęć, w ontologii gromadzone są również wartości brzegowe dla parametrów środowiskowych, z wykorzystaniem których system może weryfikować wprowadzaną wiedzę. Na podstawie zgromadzonych w ontologii informacji można eliminować napływające fakty, których kwantyfikowane wartości przekraczają założone wartości brzegowe. Zadaniem ontologii jest także weryfikacja poprawności pytań napływających od użytkownika - z jej wykorzystaniem odpowiedni agent tłumaczy pytanie na postać właściwą do dalszego przetwarzania [198]. Trzecim komponentem systemu wieloagentowego jest system ekspertowy. Podstawowymi zadaniami, które stawia się przed tym komponentem jest gromadzenie wiedzy, przechowywanie jej, udostępnianie na zadanie agentów przeszukujących oraz przetwarzanie przy pomocy maszyny wnioskującej. Uproszczony schemat funkcjonalny systemu wieloagentowego przedstawiono na Rysunku 41 [196].



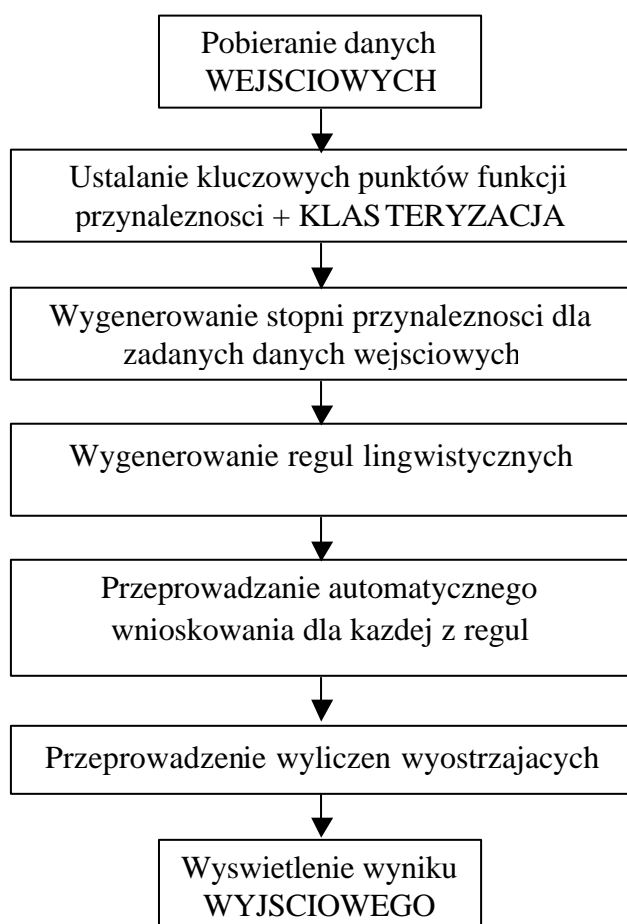
Dostarczona baza danych posłużyła do utworzenia modelu bazy wiedzy. Przyjęto, że będzie to model rozmyty, dla którego niezbędne będzie przygotowanie bazy faktów (uporządkowanych danych) oraz budowa bazy reguł zawierających wnioskowania o zależności między parametrami wejściowymi do systemu (dane meteorologiczne) a zmiennymi wyjściowymi (poziomymi stężeniami oznaczanych związków z grupy *BTEX*). Kolejnym krokiem realizacji projektu było wyznaczenie funkcji przynależności [199]. Przyjęto:

- koncepcje samoorganizacji modelu - ustalenie liczby reguł, punktów charakterystycznych (wierzchołków) funkcji przynależności dla zmiennych wejściowych oraz wyjściowych jak i wnioskowanie przeprowadzane było automatycznie zgodnie z opracowanym algorytmem;
- opcje modułu samo nastrajającego bazy, opartego na analizie skupienia wyników (klasteryzacje);
- uzależnienie wykorzystywanych wartości w procesach samoorganizacji od dostarczonych danych z pomiarów oraz wytycznych eksperta;
- trójkątne funkcje przynależności;
- liczbę ziaren jako parametr, który zmieniano na etapie budowy jak i strojenia modelu.

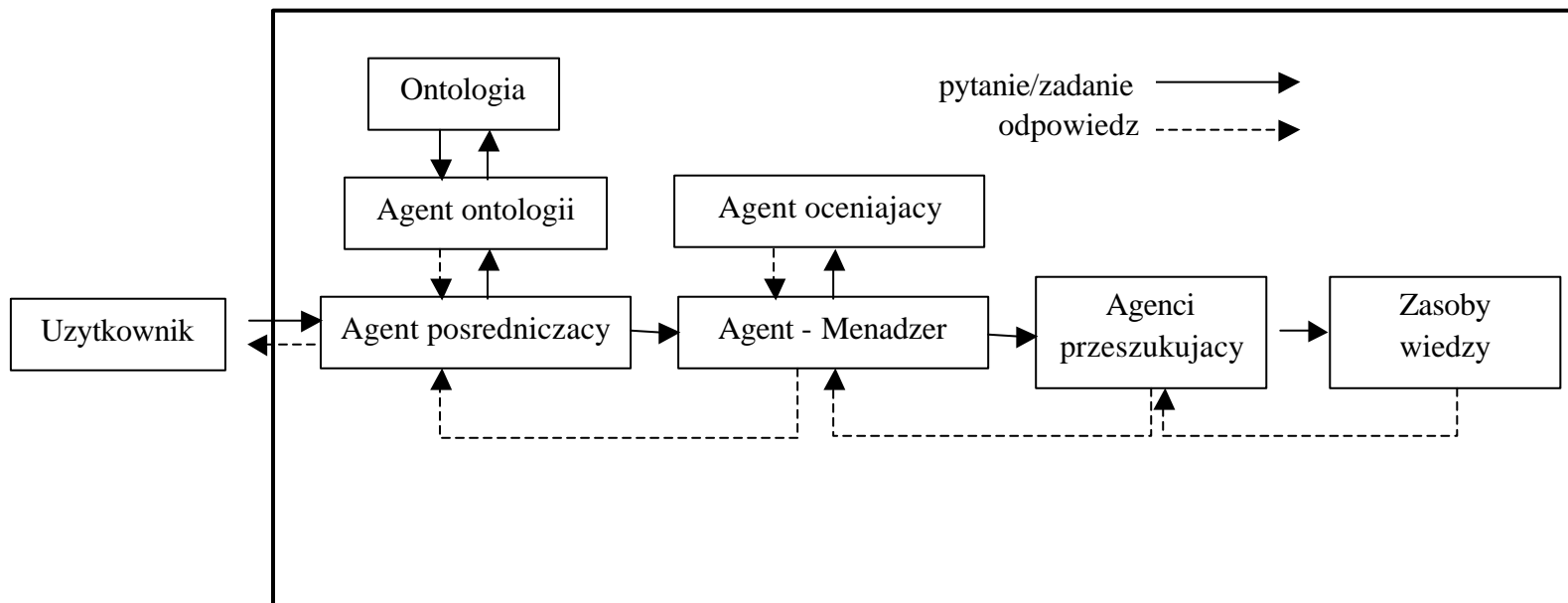
W następnych etapach pracy wykorzystywane wartości w procesach samoorganizacji podane przez eksperta zastąpiono przez oszacowane parametry strukturalne modelu ekonometrycznego. Formalnie jest to konstrukcja, która za pomocą równania lub układu równań przedstawia zasadnicze powiązania pomiędzy rozpatrywanymi zjawiskami. Na podstawie analizy rozkładu zmiennych egzogenicznych przyjęto liniową postać modelu dla każdego z badanych związków. Dodatkowo przeprowadzono oszacowanie parametrów strukturalnych w modelach ekonometrycznych z wykorzystaniem metody najmniejszych kwadratów, na podstawie których zweryfikowano siły oddziaływania czynników atmosferycznych na poziom stężenia związków z grupy *BTEX* w powietrzu atmosferycznym na terenie aglomeracji Trójmiejskiej i Tczewa [199]. Przeprowadzona analiza parametrów strukturalnych wskazała na różny poziom oddziaływania warunków atmosferycznych na poziom stężenia analitów. Obecny wersja modelu wieloagentowego posiada możliwość zastosowania w pracy przetwarzania wstępnego, opartego na oszacowaniu wag przy pomocy metody najmniejszych kwadratów. Algorytm działania modelu wieloagentowego wykorzystanego do przewidywania poziomów stężenia związków z grupy *BTEX* w powietrzu atmosferycznym przedstawiono na Rysunku 42.

Uzyskane w wyniku wykorzystania modelu wieloagentowego prognozowane poziomy stężenie są zbliżone z wynikami uzyskanymi w ramach rutynowej kontroli poziomu zanieczyszczeń powietrza atmosferycznego związkami z grupy *BTEX*.

Dodatkowo w oparciu o utworzoną bazę danych prowadzone są prace nad integracją systemu wieloagentowego z jednokierunkowymi sieciami neuronowymi.



**Rysunek 41.** Algorytm działania modelu wieloagentowego do prognozowania poziomów stężeń związków z grupy BTEX w powietrzu atmosferycznym na terenie aglomeracji Trójmiejskiej i Tczewa [199]



*Rysunek 42. Uproszczony schemat funkcjonalny systemu wieloagentowego [199]*

## 7.0 Podsumowanie i wnioski

Technika dozymetrii pasywnej jest względnie prosta i nie wymagająca znacznych nakładów finansowych technika pobierania próbek analitów z powietrza atmosferycznego. Wykorzystanie techniki dozymetrii pasywnej na etapie pobierania próbek analitów z powietrza atmosferycznego umożliwia uzyskanie w sposób ciągły informacji o średnim wazonym w czasie poziomie stężeń oznaczanych związków. Dzięki temu możliwe jest otrzymanie informacji analitycznej o poziomie stężenia zanieczyszczenia powietrza atmosferycznego w odniesieniu do wybranych przedziałów czasowych. Uzyskane wyniki pomiarów, są źródłem informacji dotyczących dokładnego obrazu rozkładu poziomu stężeń zanieczyszczeń oraz średniego wazonego w czasie stężenia analitów. Oprócz tego możliwe staje się analizowanie trendów w zawartości zanieczyszczeń w powietrzu atmosferycznym oraz identyfikacja miejsc na których zostały przekroczone wartości poziomów zanieczyszczeń zawartych w obowiązujących przepisach prawnych. Dodatkowo, w szacowaniu wpływu zanieczyszczeń na zdrowie człowieka, średnie wazone stężenie w czasie analitów, jest bardziej korzystne niż stężenie chwilowe czy też średnie stężenie krótkookresowe, gdyż odzwierciedlają one długoterminowe oddziaływanie tych ksenobiotyków na organizm człowieka.

Wykorzystanie techniki dozymetrii pasywnej na etapie pobierania próbek analitów z grupy *BTEX* z powietrza atmosferycznego na terenie aglomeracji Trójmiejskiej i Tczewa pozwoliło na uzupełnienie informacji o stężeniach analitów. Na podstawie wyników można stwierdzić, iż nie zaobserwowano istotnych różnic w poziomie stężeń benzenu na poszczególnych stacjach pomiarowych monitorowanym okresie. Średnioroczne wazone stężenie benzenu wyznaczone w oparciu o próbki analitów pobrane przez dyfuzyjne dozymetry pasywne *Radiello i Orsa 5* w 2007 roku, wynoszące odpowiednio  $5,1 \pm 2,3 \mu\text{g m}^{-3}$  i  $5,2 \pm 2,2 \mu\text{g m}^{-3}$ , tylko nieznacznie przekracza dopuszczalny poziom  $5 \mu\text{g m}^{-3}$ . W przypadku dozymetru permeacyjnego własnej konstrukcji, stężenie benzenu wynoszące  $8,3 \pm 1,6 \mu\text{g m}^{-3}$ , jest wyższe od zalecanej wartości i nie mieści się w granicach poziomu marginesu tolerancji zalecanym przez przepisy obowiązujące w Unii Europejskiej. W 2008 średnioroczne wazone stężenie benzenu wyznaczone w oparciu o pomiary wykonane przy wykorzystaniu dozymetrów dyfuzyjnych *Radiello i Orsa 5* (odpowiednio  $1,5 \pm 1,1 \mu\text{g m}^{-3}$  i  $2,6 \pm 1,7 \mu\text{g m}^{-3}$ ), nie przekracza dopuszczalnego poziomu  $5 \mu\text{g m}^{-3}$ . W przypadku dozymetru permeacyjnego własnej konstrukcji, stężenie benzenu ( $8,6 \pm 2,3 \mu\text{g m}^{-3}$ ) jest wyższe od zalecanej wartości i nie mieści się w granicach poziomu marginesu tolerancji

zalecanym przez przepisy obowiązujące w Unii Europejskiej. Analiza stężeń oznaczanych związków w poszczególnych sezonach roku potwierdziła wpływ warunków atmosferycznych oraz lokalnych źródeł emisji na poziom stężeń analitów. Dla większości stacji pomiarowych najniższe poziomy stężeń analitów zaobserwowano w sezonie letnim. Z kolei wyższe poziomy stężeń oznaczanych związków z grupy *BTEX* odnotowano w sezonie jesiennym i zimowym.

Uzyskane informacje analityczne o poziomach stężeń monitorowanych związków posłużyły do utworzenia map poziomu zanieczyszczenia powietrza atmosferycznego przez związki z grupy *BTEX*. Uzupełnienie wyników pomiarów o ich wizualizację w postaci map stwarza możliwość otrzymania przejrzystych i łatwych do interpretacji informacji o stanie powietrza atmosferycznego. Graficzny sposób przedstawienia wyników pomiarów ułatwia dokonanie klasyfikacji obszarów, jednoznacznie wskazując strefy w których zostały przekroczone graniczne wartości poziomów zanieczyszczeń powietrza atmosferycznego przez związki z grupy *BTEX*. Utworzone mapy poziomów stężeń poszczególnych związków z grupy *BTEX*, obrazują stałą (niezależnie od okresu ekspozycji) tendencję do występowania wyższych poziomów stężeń w centralnej części aglomeracji Trójmiejskiej (Gdańsk). Z kolei niższe poziomy stężeń odnotowano na terenach charakteryzujących się mniejszą intensywnością działalności gospodarczej i związana z nią emisja z lokalnych źródeł emisji, oraz dużą powierzchnią terenów zielonych (Sopot i południowa część Gdyni).

Realizując wyznaczone cele badawcze, stwierdzono iż ruch uliczny (ruch pojazdów z silnikami spalinowymi) uznawany za główne (często jedyne) źródło emisji analitów z grupy *BTEX*, nie jest jedynym źródłem pochodzenia tych związków w powietrzu atmosferycznym aglomeracji Trójmiejskiej i Tczewa. Fakt ten potwierdza wpływ innych niż ruch uliczny źródeł emisji na poziom stężeń monitorowanych związków w powietrzu atmosferycznym.

Na podstawie otrzymanych wyników stwierdzono, iż pomimo różnic w bezpośrednich wartościach stężeń analitów otrzymanych wykorzystując technikę dozymetrii pasywnej na etapie pobierania próbek analitów w latach 2007 i 2008, rozkłady średniorocznych, średniomiesięcznych i sezonowych stężeń (profil stężeń dla poszczególnych stacji pomiarowych i miast) oznaczanych związków dla wszystkich dozymetrów pasywnych są zbliżone. Stwierdzono również zgodność w procentowych udziałach poszczególnych stężeń analitów w sumarycznym stężeniu oznaczanych związków uzyskanych dla trzech typów dozymetrów pasywnych. Zarówno w 2007 jak i 2008 roku największy procentowy

udział w sumarycznej zawartosci związków z grupy *BTEX*, miała suma ksylenów. Z kolei najmniejszy udział w sumarycznym stężeniu analitów z grupy *BTEX* miał etylobenzen. Potwierdziło to zgodność w pracy poszczególnych typów dozymetrów pasywnych wykorzystywanych na etapie pobierania próbek analitów. Zgodność w pracy dozymetru pasywnego własnej konstrukcji w porównaniu z dozymetrem pasywnym *Radiello* i *Orsa 5*, pozwoliło na wyznaczenie nowych wartości stałych kalibracyjnych dla dozymetru pasywnego własnej konstrukcji w oparciu o skorygowane o wartość błędów statystycznego zmiennej wartości liczbowe stężeń.

Stworzona baza danych zawierająca informacje dotyczące poziomów stężeń związków z grupy *BTEX* w powietrzu atmosferycznym na terenie aglomeracji Trójmiejskiej oraz o warunkach meteorologicznych, wykorzystano do próby stworzenia modelu sieci neuronowych do przewidywania poziomów stężeń związków z grupy *BTEX* w powietrzu atmosferycznym na terenie aglomeracji Trójmiejskiej. Podjęcie próby wykorzystania modelu sieci neuronowych w kompleksowej ocenie i prognozie jakości powietrza atmosferycznego na terenie aglomeracji Trójmiejskiej, może skutecznie wspomagać decyzje podejmowane w celu zapobiegania negatywnym skutkom wywołanym przez zanieczyszczenia powietrza. Uzyskane w ten sposób informacje o stanie powietrza, mogą przyczynić się do wczesnego ostrzegania i alarmowania o sytuacjach mogących powodować zagrożenie dla zdrowia człowieka i środowiska. Dodatkowo utworzona baza danych umożliwiła weryfikację poprawności struktury i funkcjonalności modelu wieloagentowego, dotychczas będącym jedynie rozbudowanym teoretycznym modelem przeznaczonym do wykorzystania w zakresie decyzji związanych z technologiami informatycznymi. Z drugiej strony otrzymane w wyniku wykorzystania modelu wieloagentowego prognozowane poziomy stężeń są zbliżone z wynikami uzyskanymi w ramach rutynowej kontroli poziomu zanieczyszczeń powietrza atmosferycznego związkami z grupy *BTEX*. Wskazuje to na potencjalną możliwość wprowadzenia nowego narzędzia do przewidywania poziomów stężeń związków z grupy *BTEX* w powietrzu atmosferycznym.

## STRESZCZENIE

W efekcie przeprowadzonych badań potwierdzono przydatności techniki dozymetrii pasywnej wykorzystywanej na etapie izolacji i wzbogacania analitów do uzyskania długoterminowej (długofalowej) informacji o poziomie stezeń zanieczyszczeń z grupy *BTEX* w powietrzu atmosferycznym na terenie aglomeracji Trójmiejskiej.

Stwierdzono iż steżenia monitorowanych związków uzyskane z wykorzystaniem techniki dozymetrii pasywnej na etapie pobierania próbek analitów mogą być źródłem informacji odnośnie:

- dokładnego obrazu rozkładu poziomu zawartości zanieczyszczeń w obu wymiarach – czasie i przestrzeni;
- analizowania trendów w zawartości zanieczyszczeń w powietrzu atmosferycznym;
- identyfikacji miejsc na których zostały przekroczone wartości poziomów zanieczyszczeń zawartych w obowiązujących przepisach prawnych;
- mapowania poziomu zanieczyszczeń na danym obszarze;
- przewidywania poziomu steżeń zanieczyszczeń w powietrzu atmosferycznym.

W ramach pracy doktorskiej sprawdzono możliwość rozszerzenia zakresu stosowalności dozymetru pasywnego własnej konstrukcji, wyposażonego w półprzepuszczalną membranę wykonaną z folii *PDMS*. Oszacowano również nowe wartości stałych kalibracyjnych dla dozymetru pasywnego własnej konstrukcji w oparciu o skorygowane o wartość błędów statystycznego zmiennego wartości liczbowe steżeń.

Dodatkowo utworzono bazy danych zawierające obok informacji analitycznych o poziomach steżeń związków z grupy *BTEX* dane o warunkach meteorologicznych. Utworzona baza danych została wykorzystana do stworzenia modelu sieci neuronowych oraz modelu rozmytego w systemie wieloagentowym do przewidywania poziomów steżeń związków z grupy *BTEX* w powietrzu atmosferycznym na terenie aglomeracji Trójmiejskiej.

## ABSTRACT

It was confirmed that passive dosimetry can be used to isolate and enrich analytes in order to get long – term information on the concentration of individual BTEX in atmospheric air in the Tricity agglomeration.

It was found that the concentration of the compounds monitored with the use of passive dosimetry at the step of sampling can be the source of information on:

- detailed time and space distribution of concentration of pollutants;
- trends in concentration of atmospheric air pollutants;
- inventory the sites, where the permissible levels of particular pollutants are exceeded;
- mapping concentration of atmospheric air pollutants in a given area.

Within the doctoral research the possibility of extending the range of applicability of a home-made permeation passive sampler, with semipermeable membrane made out of *PDMS* foil was shown.

New dosimeter calibration constants were assessed on the basis of values concentration corrected by the value of statistical constant error.

Moreover, data base was prepared. In the base the data on concentration of individual *BTEX* were accompanied by meteorological conditions. The data base was used to formulate the model of neural network and diffused model of multiagent system which could generate forecast about atmospheric air pollution level.



## DOROBEK NAUKOWY PUBLIKACJE

- **M. Urbanowicz**, B. Zabiegała, C. Orłowski, J. Namiesnik, Monitorowanie i mapowanie zanieczyszczenia powietrza atmosferycznego przez związki z grupy BTEX z wykorzystaniem techniki dozymetrii pasywnej na etapie pobierania próbek analitów. *Chem. Inz. Ekol.* 13, 448 (2006).
- **M. Urbanowicz**, B. Zabiegała, C. Orłowski, M. Partyka, J. Namiesnik, Monitoring with use of passive samplers – an useful source of information for mapping and modelling of urban atmosphere pollution. *Int. J. Environ. Health.* 1, 268 (2007).
- A. Kot-Wasik, B. Zabiegała, **M. Urbanowicz**, E. Dominiak, A. Wasik, J. Namiesnik, Advances in passive sampling in environmental studies. *Anal. Chim. Acta.* 602, 141 (2007).
- **M. Urbanowicz**, B. Zabiegała, K. Szymanska, J. Namiesnik, Pobieranie próbek analitów z grupy *BTEX* z powietrza atmosferycznego w celu uzyskania informacji analitycznych niezbędnych do ich mapowania na terenach zurbanizowanych. *Analityka.* 1, 84 (2008).
- B. Zabiegała, **M. Urbanowicz**, K. Szymanska, J. Namiesnik, Application of passive sampling technique for monitoring of *BTEX* concentration in urban air. Field comparison of different types of passive samplers. *J. Chromatogr. Sci.* (w druku)
- B. Zabiegała, **M. Urbanowicz**, J. Namiesnik, T. Górecki, Spatial and seasonal patterns of *BTEX* in the Gdansk (Poland) and Surrounding Areas determined using *Radiello* passive samplers. *J. Environ. Quality* (w druku).
- B. Zabiegała, A. Kot-Wasik, **M. Urbanowicz**, J. Namiesnik, Passive sampling as a tool for gaining reliable analytical information in environmental quality monitoring. *Anal. Bioanal. Chem.* (w druku)

## PRACE W PRZYGOTOWANIU

- **M. Urbanowicz**, B. Zabiegała, J. Namiesnik, Applications of thermal liberation techniques of analytes for the analysis of chemical contaminants in different matrices.
- **M. Urbanowicz**, B. Zabiegała, J. Namiesnik, Comparison of the three types of passive samplers (*Radiello*, Orsa 5, Home-Made) for *BTEX* compounds monitoring in ambient air.

- T. Sitek, C. Orłowski, **M. Urbanowicz**, Weryfikacja hybrydowego algorytmu przetwarzania wiedzy niedoskonalej.

#### **PUBLIKACJE W RECENZOWANYCH WYDAWNICTWACH ZBIOROWYCH**

- **M. Urbanowicz**, B. Zabiegała, K. Szymanska, J. Namiesnik, Mapowanie poziomu zanieczyszczenia powietrza atmosferycznego przez związki z grupy *BTEX* - prezentacja wyników pomiarów monitoringowych. Manuskrypt Pomorskiej Konferencji z cyklu "Jakość powietrza w województwie pomorskim - stan obecny i perspektywy", Gdansk, 25 czerwca 2007 : materiały konferencyjne / red. J. Namiesnik, W. Wardencki, J. Gromadzka / WIOS ; ARMAAG ; Wydż. Chem. PG. - Gdansk : Wydział Chemiczny PG, Gdansk. ISBN 978-83-925754-2-9, 25. 06. 2007, Gdansk, s. 63.
- **M. Urbanowicz**, B. Zabiegała, K. Szymanska, J. Namiesnik, Monitorowanie i mapowanie poziomu zanieczyszczenia powietrza atmosferycznego przez lotne związki organiczne. Wykorzystanie techniki dozymetrii pasywnej na etapie izolacji z jednoczesnym wzbogacaniem analitu. Stan zanieczyszczenia powietrza atmosferycznego w aglomeracji Gdanskiej i Tczewie w roku 2007 i informacja o działalności fundacji ARMAAG". 2008. ISBN 978-83-9139-04-2-9. Gdansk, s.120.
- **M. Urbanowicz**, B. Zabiegała, J. Namiesnik, Monitorowanie i mapowanie zanieczyszczenia powietrza atmosferycznego aglomeracji trójmiejskiej przez związki z grupy *BTEX*. Manuskrypt Pomorskiej Konferencji z cyklu "Jakość powietrza w województwie pomorskim - stan obecny i perspektywy", Gdansk, 22–24 kwiecień 2008: materiały konferencyjne / red. J. Namiesnik, W. Wardencki, J. Gromadzka / WIOS ; ARMAAG ; Wydż. Chem. PG. - Gdansk : Wydział Chemiczny PG, Gdansk. ISBN 978-83-925754-2-9, 22-24.04.2009, Gdansk, s. 191.

#### **REFERATY, KOMUNIKATY I POSTERY (OPUBLIKOWANE W MATERIALACH KONFERENCYJNYCH)**

- M. Gdaniec, **M. Urbanowicz**, L. Wolska, J. Namiesnik, Determination of establishing equilibrium for *PAHs* in water-sediment systems, Materiały 6<sup>th</sup> Balaton Symposium, 7-9.09.2005, Siófok, Węgry, s. 84.
- **M. Urbanowicz**, Monitorowanie i mapowanie zanieczyszczenia powietrza atmosferycznego przez związki z grupy *BTEX* z wykorzystaniem techniki

dozymetrii pasywnej na etapie pobierania próbek. Materiały Sesja sprawozdawcza Studium Doktoranckiego przy Wydziale Chemicznym Politechniki, Gdansk, 24-25.09.2007 / red. A. Kolodziejczyk. - Gdansk : Wydział Chemiczny PG, 2007. ISBN 978-83-925754-0-524.09-25.09.2007, Gdansk, s. 36.

- **M. Urbanowicz**, B. Zabiegała, J. Namiesnik, Monitorowanie i mapowanie zanieczyszczenia powietrza atmosferycznego przez związki z grupy *BTEX* z wykorzystaniem techniki dozymetrii pasywnej na etapie pobierania próbek. Materiały XLIX Zjazd PTChem i SITPChem, 18-22.09.2006, Gdansk, s.187.
- **M. Urbanowicz**, B. Zabiegała, J. Namiesnik, Passive dosimetry - an useful tool for monitoring and mapping of atmospheric pollutants. Materiały 7<sup>th</sup> Passive Sampling Workshop and Symposium, Reston, Virginia, USA, April 24-26, 2007 / USGS, DEQ - [b.m] : [b.w.], 2007. April 24-26, 2007, Reston, Virginia, USA, s. 23.
- **M. Urbanowicz**, B. Zabiegała, K. Szymanska, J. Namiesnik, Mapowanie poziomu zanieczyszczenia powietrza atmosferycznego przez związki z grupy *BTEX* - prezentacja wyników pomiarów monitoringowych. Materiały Pomorska Konferencja z cyklu "Jakość powietrza w województwie pomorskim - stan obecny i perspektywy", Gdansk, 25 czerwca 2007 : materiały konferencyjne / red. J. Namiesnik, W. Wardencki, J. Gromadzka / WIOS ; ARMAAG; Wydział Chemiczny PG. - Gdansk. ISBN 978-83-922424-9-9, 25.06. 2007, Gdansk, s.26.
- **M. Urbanowicz**, B. Zabiegała, K. Szymanska, J. Namiesnik, Materiały Passive dosimetry - an useful tool for monitoring of volatile organic compounds in ambient air. 13<sup>th</sup> International Symposium On Separation Sciences. 27 – 29.06. 2007, High Tatras, Štrbské Pleso, Slovak Republic, CD-ROM. S.E03.
- **M. Urbanowicz**, Monitorowanie i mapowanie zanieczyszczenia powietrza atmosferycznego przez związki z grupy *BTEX* z wykorzystaniem techniki dozymetrii pasywnej na etapie pobierania próbek. Materiały Sesja sprawozdawcza Studium Doktoranckiego przy Wydziale Chemicznym Politechniki, Gdansk, 24-25.09.2007 / red. A. Kolodziejczyk. - Gdansk: Wydział Chemiczny PG, 2007. ISBN 978-83-925754-0-524. 09-25.09.2007, Gdansk, s. 36.
- **M. Urbanowicz**, B. Zabiegała, K. Szymanska, J. Namiesnik, Passive air sampling techniques as a tool for monitoring seasonal and spatial variations in the ambient concentrations of *BTEX* W: 50th Anniversary Polish Chemical Society and Polish Association of Chemical Engineers and 11th EuChemS-DCE 2007 International

Conference on Chemistry and the Environment "Chemistry, Environment & Human Activity in Civilization Development" ; abstract book, 9-12 September 2007, Torun, Poland / eds: B. Buszewski, M. Michel. - Torun : UMK, Wydział Chemiczny, 9-12 09. 2007, Torun, Poland, s. 244.

- **M. Urbanowicz**, B. Zabiegala, J. Namiesnik, Application of passive sampling in monitoring of *BTEX* in urban air. Materiały konferencyjne / SETAC Europe 18th Annual Meeting, 25-29 May 2008, Warsaw, Poland, s. 101.
- **M. Urbanowicz**, B. Zabiegala, J. Namiesnik, "Application of passive sampling in monitoring of *BTEX* in urban air". Materiały konferencyjne / ISEAC 35 : 35th International Symposium on Environmental Analytical Chemistry, June 22-26, 2008 Gdansk, Poland: book of abstracts / eds. Jacek Namiesnik [et al.] ; Department of Analytical Chemistry. Chemical Faculty. Gdansk University of Technology (GUT)]. - Gdansk: Department of Analytical Chemistry. Chemical Faculty. Gdansk University of Technology (GUT), 2008. ISBN 97883925754-4-3. 22-26.2008, Gdansk, s.332.
- **M. Urbanowicz**, B. Zabiegala, J. Namiesnik, "Mapping the concentration of *BTEX* in atmospheric air in Tricity area and Tczew by using the passive sampling". / ISEAC 35 : 35th International Symposium on Environmental Analytical Chemistry, June 22-26, 2008 Gdansk, Poland: book of abstracts / eds. Jacek Namiesnik [et al.]; Department of Analytical Chemistry. Chemical Faculty. Gdansk University of Technology (GUT)]. - Gdansk: Department of Analytical Chemistry. Chemical Faculty. Gdansk University of Technology (GUT), 2008. ISBN 97883925754-4-3, 22-26.06. Gdansk, s. 333.
- **M. Urbanowicz**, B. Zabiegala, J. Namiesnik, Application of passive sampling technique of analytes for monitoring of *BTEX* in urban air. Materiały konferencyjne: ISC 2008 - 27th International Symposium on Chromatography, Münster, Germany, September 21 -25, 2008. CD-ROM. W-EN-20.
- B. Zabiegala, **M. Urbanowicz**, P. Konieczka, J. Namiesnik, Mapping the concentration of *BTEX* in atmospheric air in the area of Tricity Agglomeration by using passive dosimeter at the stage of sampling. Materiały konferencyjne: ISC 2008 - 27th International Symposium on Chromatography, Münster, Germany, September 21 -25, 2008. CD-ROM. W-EN-26.

- **M. Urbanowicz**, B. Zabiegala, K. Szymanska, J. Namiesnik, Technika dozymetrii pasywnej w monitoringu analitów z grupy *BTEX* w powietrzu atmosferycznym na obszarach miejskich. „Ochrona Powietrza w Teorii i Praktyce”: VI międzynarodowa konferencja naukowa, Zakopane, 16-18 października 2008 / Instytut Podstaw Inżynierii Środowiska Polskiej Akademii Nauk w Zabrzu; Katedra Ochrony Powietrza Politechniki Śląskiej. - [Zabrze : Inst. Podst. Inz. Środow. PAN], 2008. - S. 1 [poster] : 4 rys.
- **M. Urbanowicz**, B. Zabiegala, K. Szymanska, J. Namiesnik, Mapowanie poziomu zanieczyszczenia powietrza atmosferycznego przez związki z grupy *BTEX*. Materiały Pomorska Konferencja z cyklu] " II Pomorska Konferencja z cyklu Jakosc Powietrza", Gdansk, 23-24 kwietnia 2009: materiały konferencyjne / red. J. Namiesnik, W. Wardencki, J. Gromadzka / Wydz. Chem. PG. - Gdansk : Wydział Chemiczny PG, 2009. ISBN 978-83-928986-1-0, 23-24.04. 2009, Gdansk, s.3 9.
- B. Zabiegala, **M. Urbanowicz**, J. Namiesnik, *BTEX* background levels in the Tricity area. Field comparison of different types of passive samplers in air quality monitoring Materiały konferencyjne: 15<sup>th</sup> Symposium of the EUROANALYSIS, 06-10. September 2009, Innsbruck, Austria.

## ROZDZIAŁY W KSIĄZKACH

- **M. Urbanowicz**, B. Zabiegala, K. Szymanska, J. Namiesnik, Technika dozymetrii pasywnej w monitoringu analitów z grupy *BTEX* w powietrzu atmosferycznym na obszarach miejskich. Ochrona powietrza w teorii i praktyce. Tom 2 / pod red. J. Konieczynskiego / Instytut Podstaw Inżynierii Środowiska Polskiej Akademii Nauk w Zabrzu. - Zabrze : Inst. Podst. Inz. Środow. PAN, 2008. - S. 305-308 : ISBN 978-83-60877-36-4.
- **M. Urbanowicz**, B. Zabiegala, K. Szymanska, J. Namiesnik, Mapowanie poziomów zanieczyszczeń związków z grupy *BTEX* w powietrzu atmosferycznym na terenie aglomeracji Trójmiejskiej. Ochrona powietrza w teorii i praktyce. Tom 2 / pod red. J. Konieczynskiego / Instytut Podstaw Inżynierii Środowiska Polskiej Akademii Nauk w Zabrzu. - Zabrze : Inst. Podst. Inz. Środow. PAN, 2008. - S. 299-303 : ISBN 978-83-60877-36-4.
- B. Zabiegala, **M. Urbanowicz**, J. Namiesnik, Ocena jakości powietrza atmosferycznego na terenie aglomeracji Trójmiejskiej. Ochrona powietrza w teorii i

praktyce. Tom 2 / pod red. J. Konieczynskiego / Instytut Podstaw Inżynierii Środowiska Polskiej Akademii Nauk w Zabrze. - Zabrze : Inst. Podst. Inz. Środow. PAN, 2008. - S. 333-340 : ISBN 978-83-60877-36-4.

## WYSTAPIENIE USTNE

- **M. Urbanowicz**, B. Zabiegała, J. Namiesnik, Monitorowanie i mapowanie zanieczyszczenia powietrza atmosferycznego przez związki z grupy *BTEX* z wykorzystaniem techniki dozymetrii pasywnej na etapie pobierania próbek. XLIX Zjazd PTChem i SITPChem, Gdansk, 18-22.09.2006.
- **M. Urbanowicz**, Monitorowanie i mapowanie zanieczyszczenia powietrza atmosferycznego przez związki z grupy *BTEX* z wykorzystaniem techniki dozymetrii pasywnej na etapie pobierania próbek. Sesja Sprawozdawcza Studium Doktoranckiego przy Wydziale Chemicznym Politechniki Gdanskiej, 09-25.09.2007.
- **M. Urbanowicz**, B. Zabiegała, J. Namiesnik, „ Application of passive sampling in monitoring of *BTEX* in urban air”. SETAC Europe 18<sup>th</sup> Annual Meeting, 25-29 May 2008, Warsaw, Poland.
- **M. Urbanowicz**, B. Zabiegała, K. Szymanska, J. Namiesnik, Mapowanie poziomów zanieczyszczeń związków z grupy *BTEX* w powietrzu atmosferycznym na terenie aglomeracji Trójmiejskiej. „Ochrona Powietrza w Teorii i Praktyce” : VI międzynarodowa konferencja naukowa, Zakopane, 16-18 października 2008 / Instytut Podstaw Inżynierii Środowiska Polskiej Akademii Nauk w Zabrze ; Katedra Ochrony Powietrza Politechniki Śląskiej. - Zabrze : Inst. Podst. Inz. Środow. PAN, 2008. - S. 1-24 [slajdy].Wykład + prezentacja elektroniczna z wykorzystaniem programu PowerPoint.
- B. Zabiegała, **M. Urbanowicz**, J. Namiesnik, Ocena jakości powietrza atmosferycznego na terenie aglomeracji Trójmiejskiej. „Ochrona Powietrza w Teorii i Praktyce” : VI międzynarodowa konferencja naukowa, Zakopane, 16-18 października 2008 / Instytut Podstaw Inżynierii Środowiska Polskiej Akademii Nauk w Zabrze ; Katedra Ochrony Powietrza Politechniki Śląskiej. - Zabrze : Inst. Podst. Inz. Środow. PAN, 2008. - S. 1-33 [slajdy].Wykład + prezentacja elektroniczna z wykorzystaniem programu PowerPoint.

## **WYSTAPIENIA USTNE NIE PUBLIKOWANE W POSTACI STRESZCZEN**

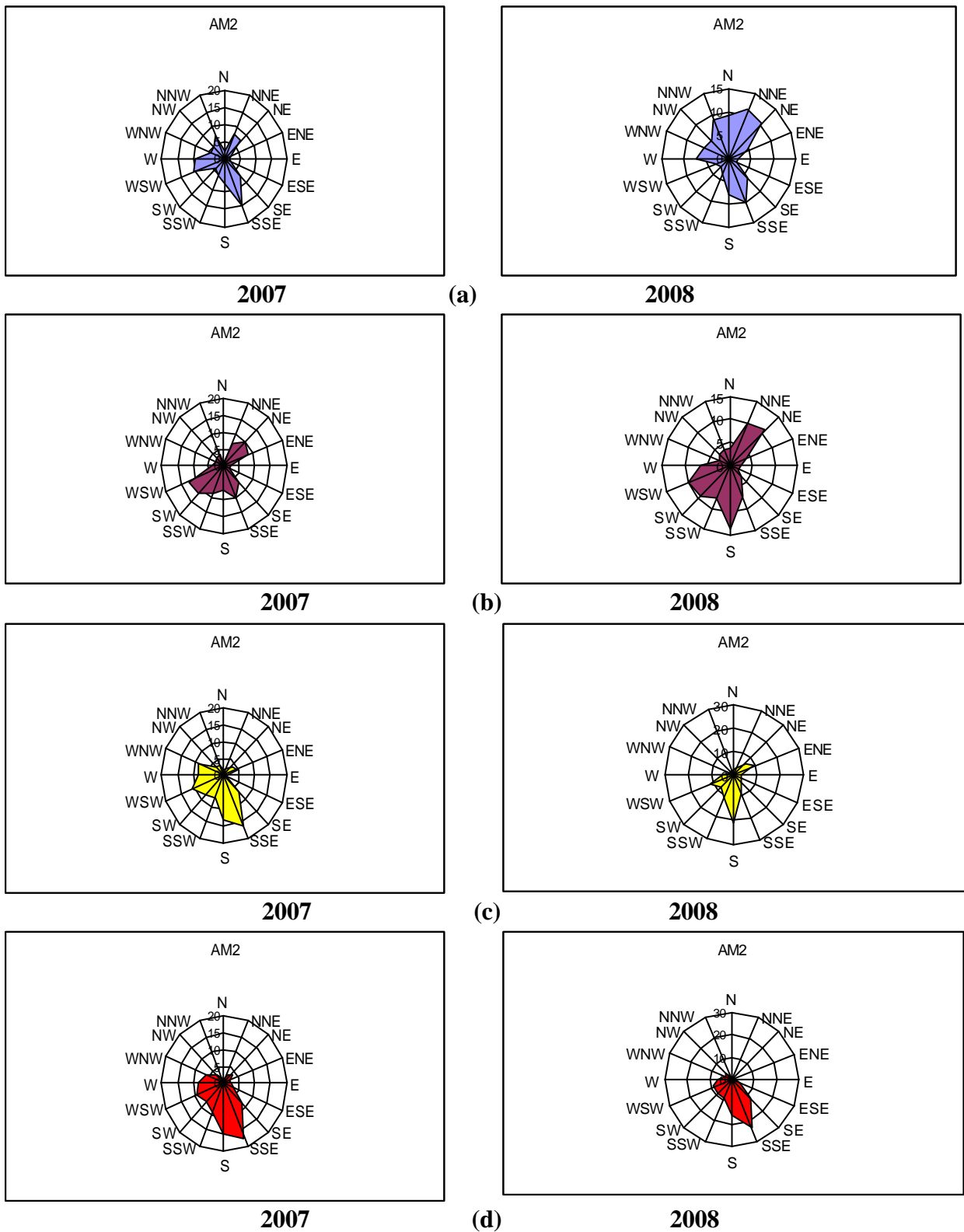
- J. Namiesnik, B. Zabiegala, M. Partyka, **M. Urbanowicz**, A. Kot-Wasik, E. Dominiak, Application of passive dosimetry in environmental studies. Seminar “Moderne Analytische Chemie”. 04.05. 2007. TU Vienna, Austria.

## **GRANT PROMOTORSKI**

Projekt badawczy **N N305 2553 33** pt. Mapowanie zanieczyszczenia powietrza atmosferycznego przez związki z grupy *BTEX* z wykorzystaniem techniki dozymetrii pasywnej na etapie pobierania próbek analitów. Próba zastosowania techniki sztucznej inteligencji do prognozowania poziomów stezen.

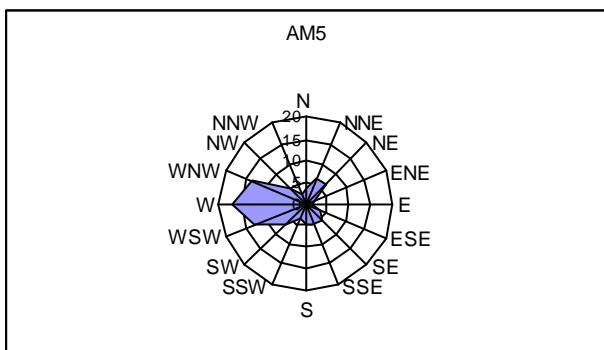
## ZALACZNIKI

**Zalacznik 1.** Sezonowe róże wiatru na wybranych stacjach pomiarowych odnotowane w 2007 i 2008 roku (a) - wiosna; (b) - lato; (c) - jesien; (d) - zima

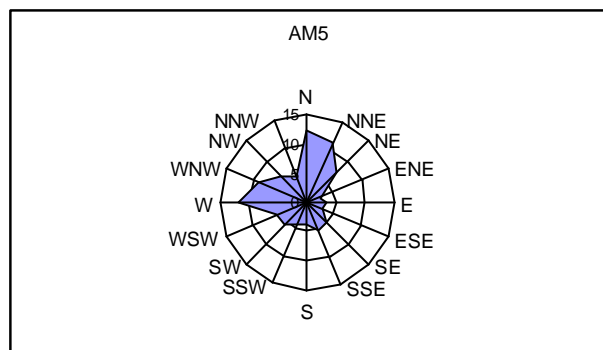




Zalacznik 1.cd.

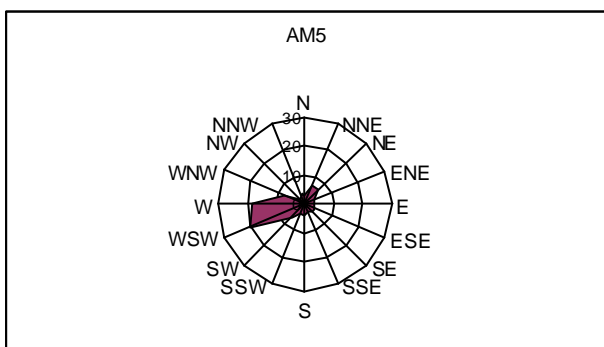


2007

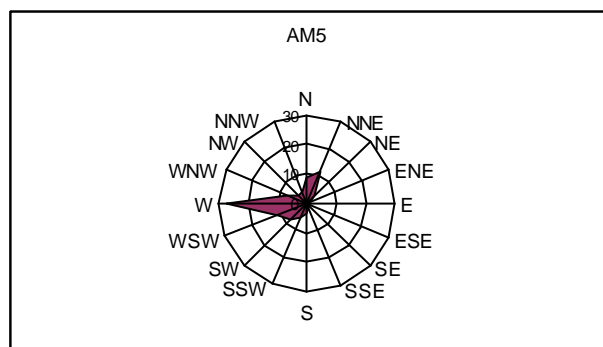


2008

(a)

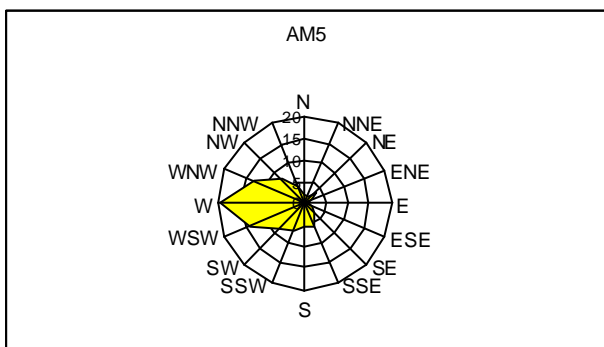


2007

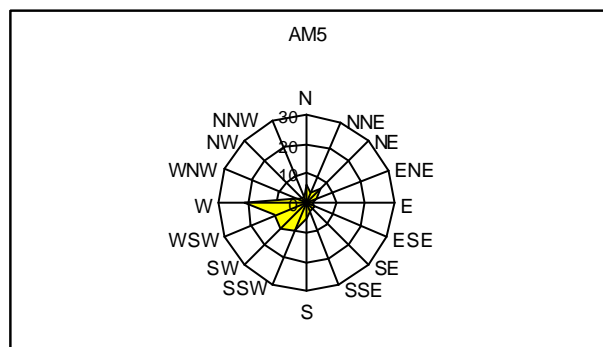


2008

(b)

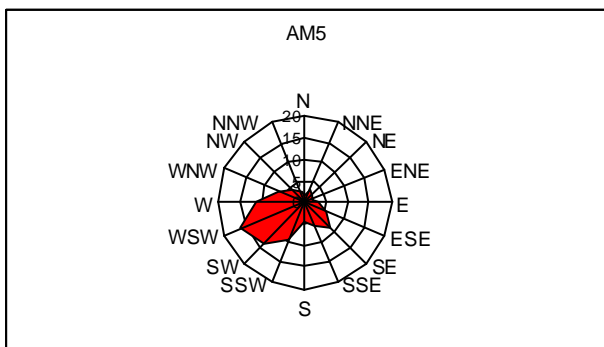


2007

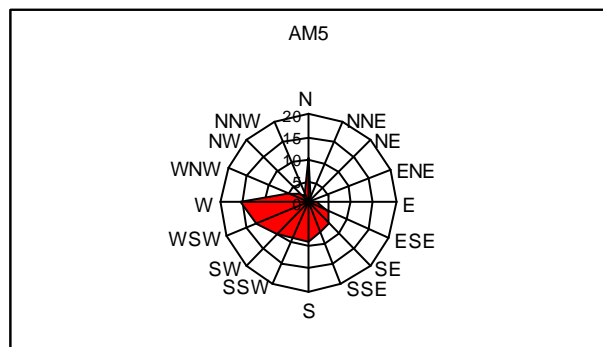


2008

(c)



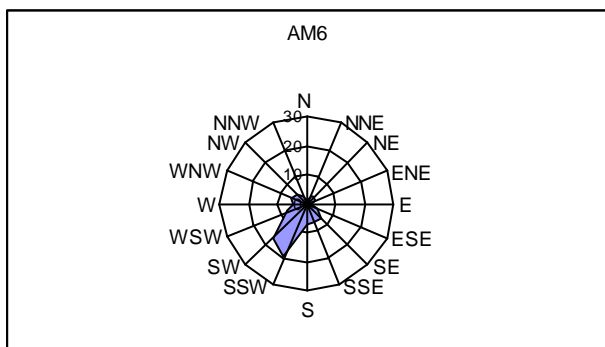
2007



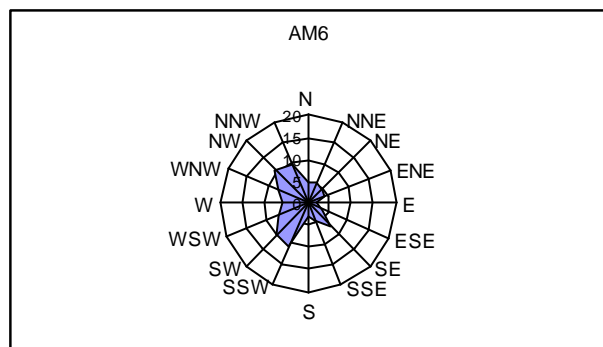
2008

(d)

Zalacznik 1.cd.

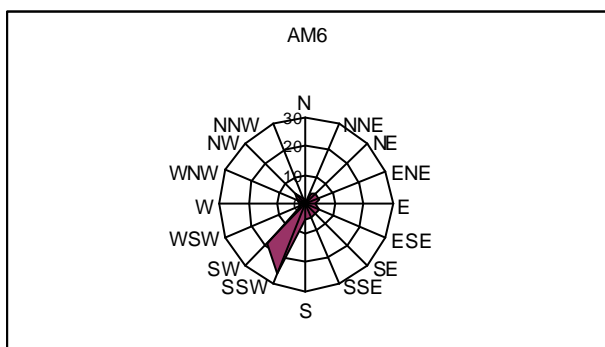


2007

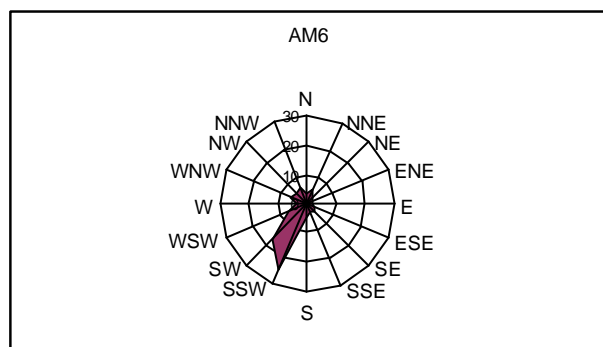


2008

(a)

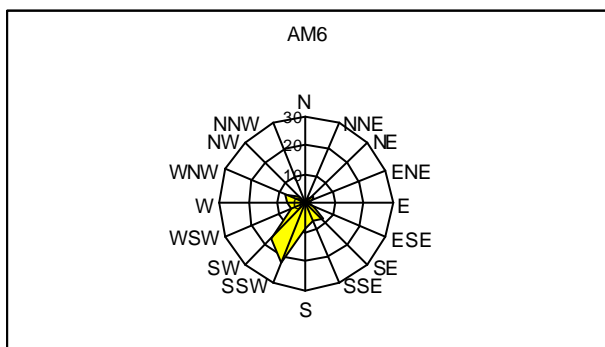


2007

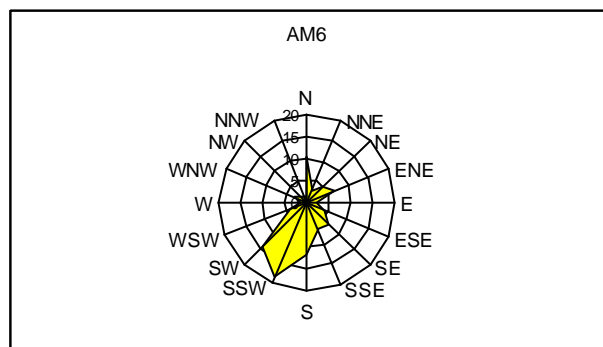


2008

(b)

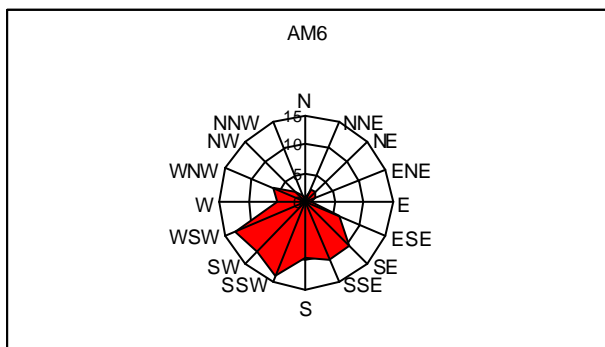


2007

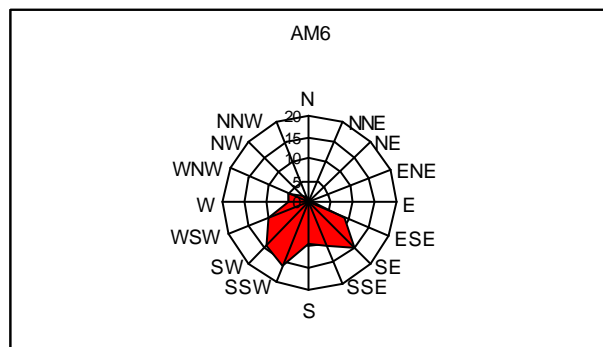


2008

(c)



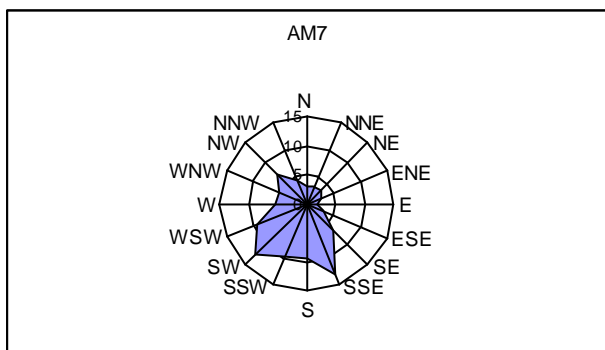
2007



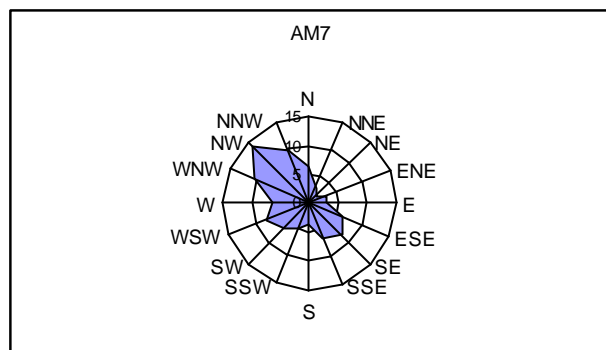
2008

(d)

Zalacznik 1.cd.

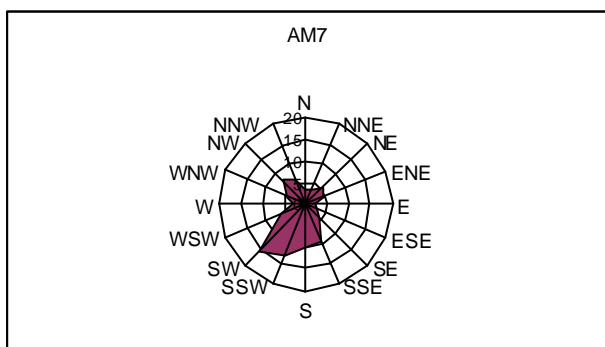


2007

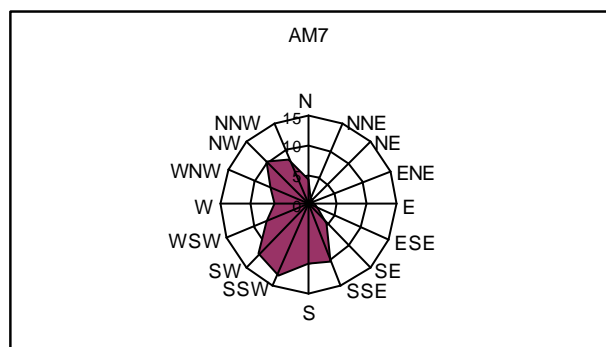


2008

(a)

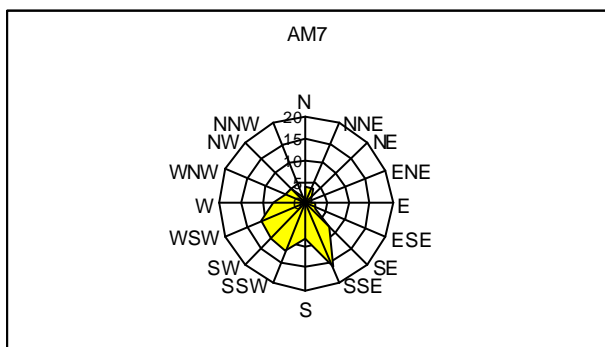


2007

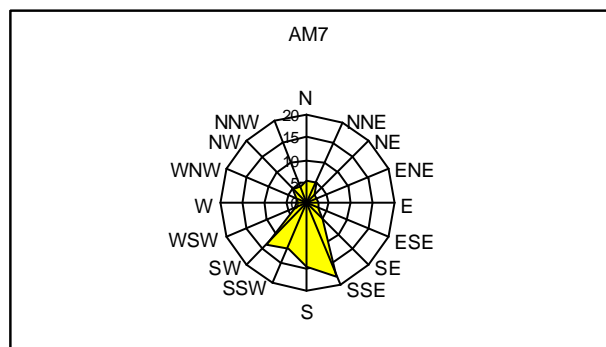


2008

(b)

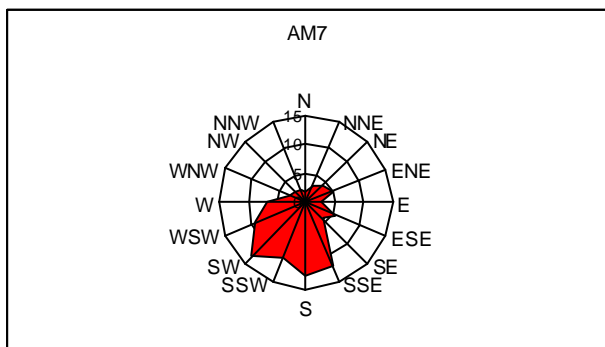


2007

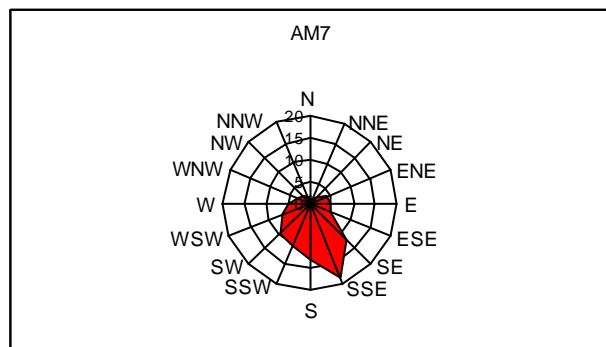


2008

(c)



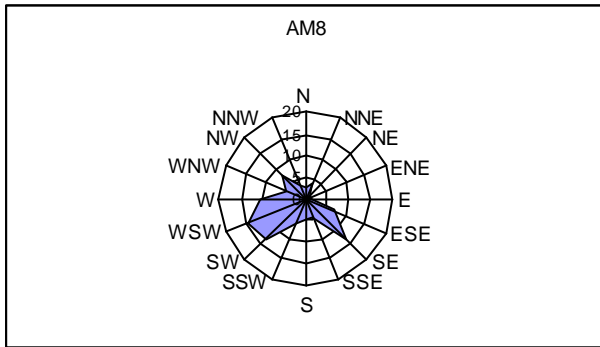
2007



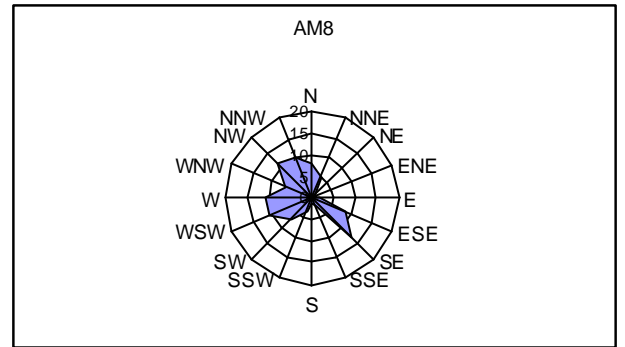
2008

(d)

**Zalacznik 1.cd.**

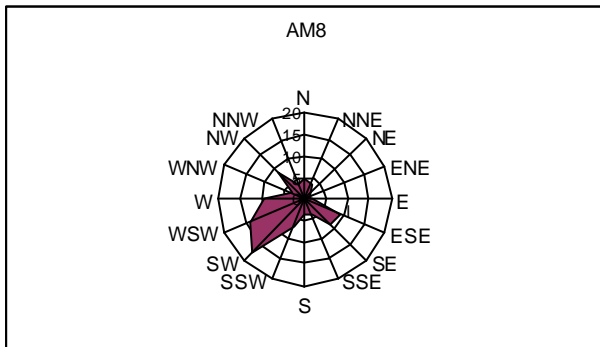


**2007**

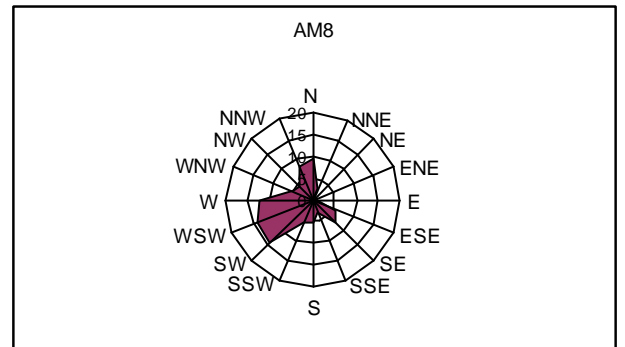


**2008**

**(a)**

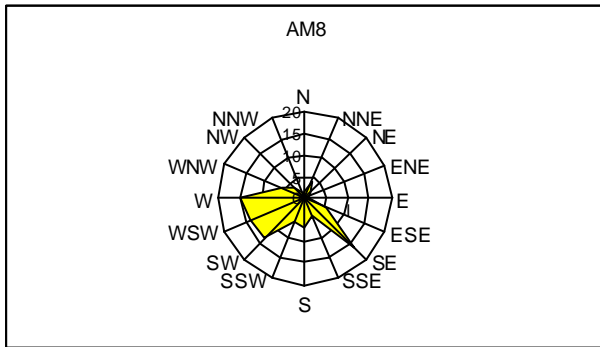


**2007**

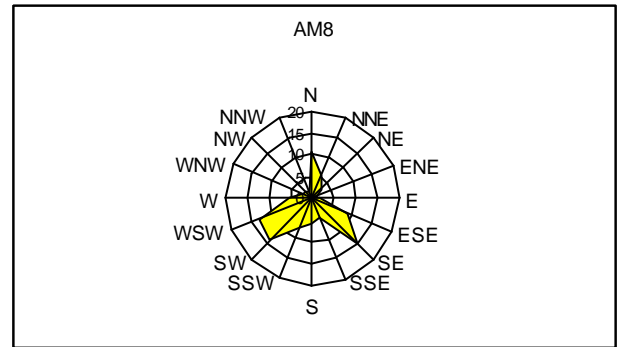


**2008**

**(b)**

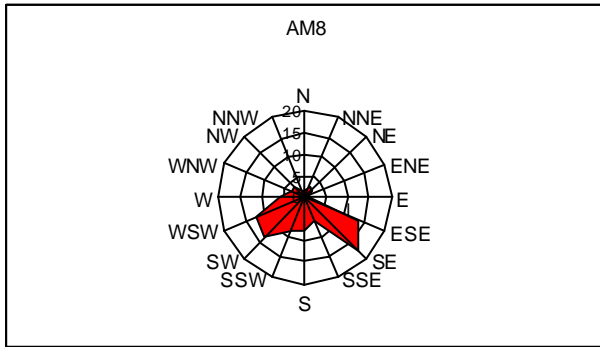


**2007**

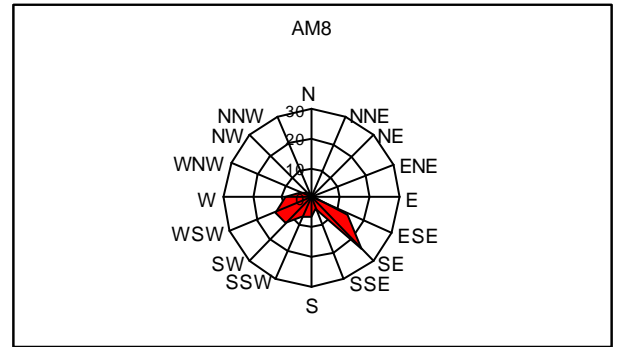


**2008**

**(c)**



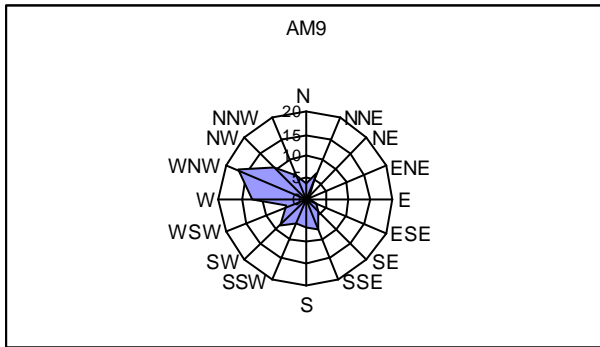
**2007**



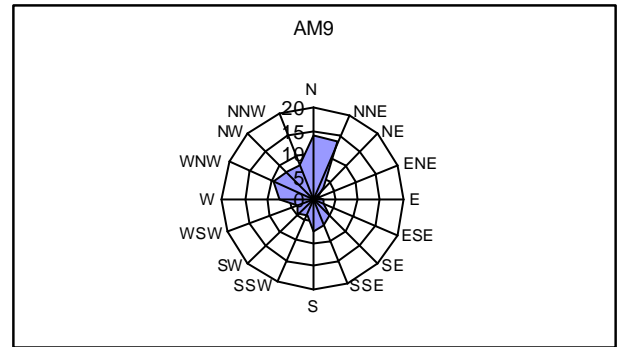
**2008**

**(d)**

Zalacznik 1.cd.

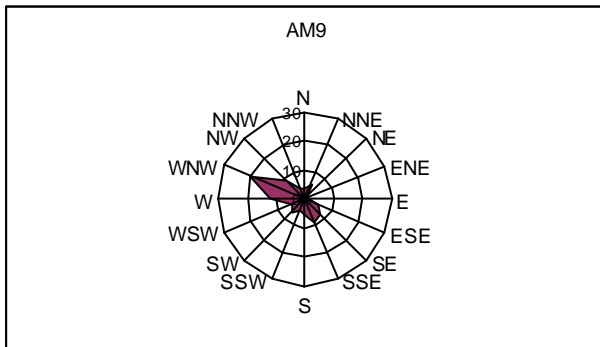


2007

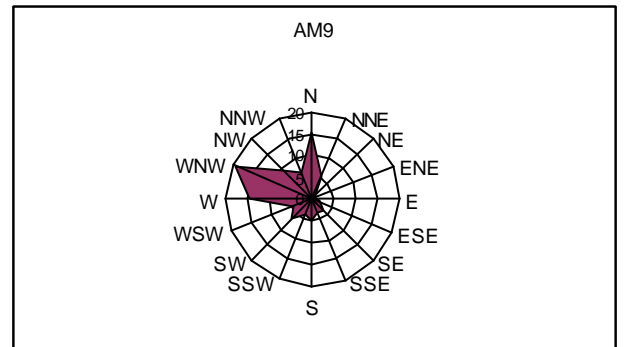


2008

(a)

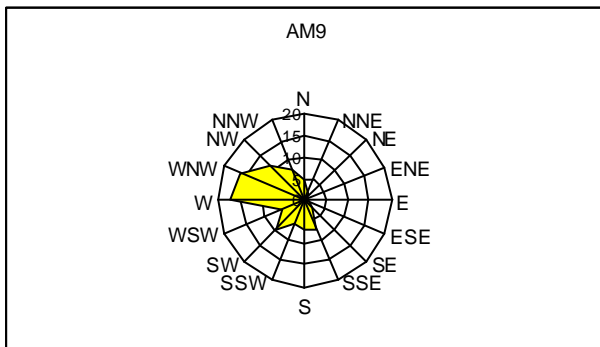


2007

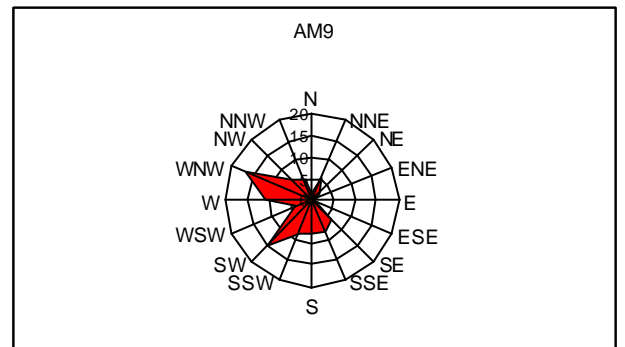


2008

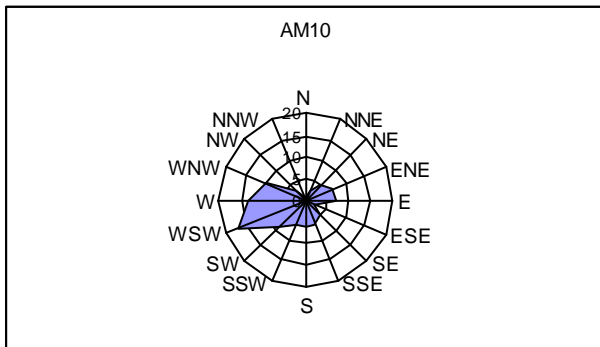
(b)



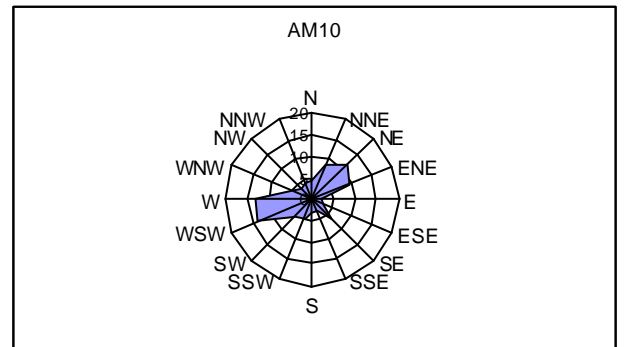
2007 (c)



2007 (d)



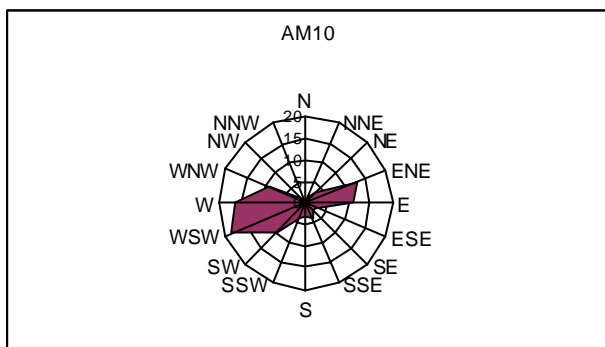
2007



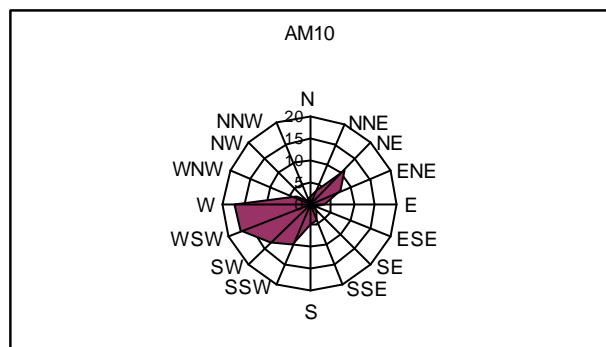
2008

(a)

Zalacznik 1.cd.

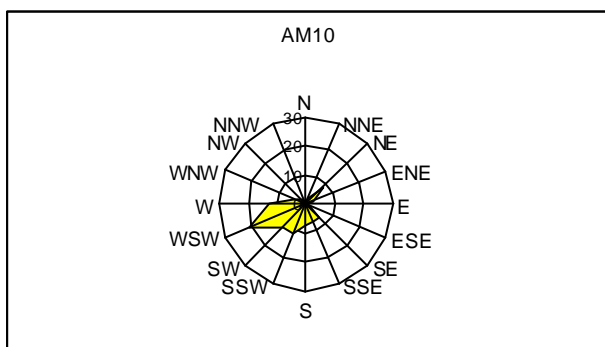


2007

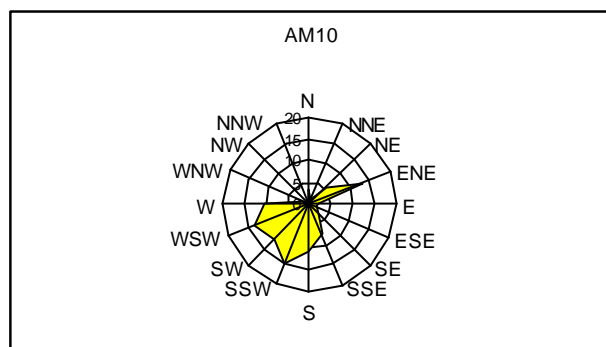


2008

(b)

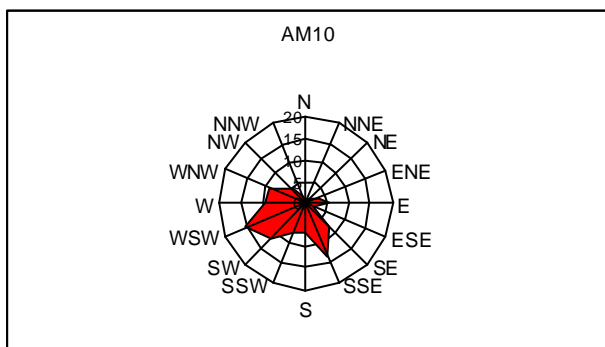


2007

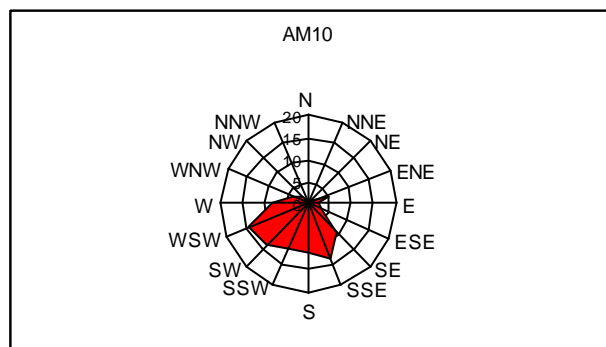


2008

(c)



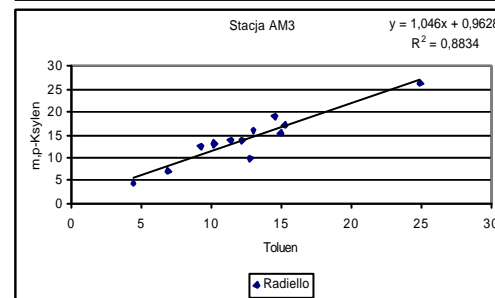
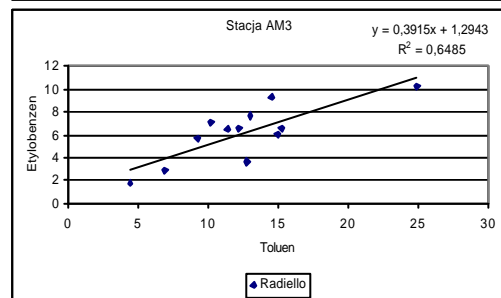
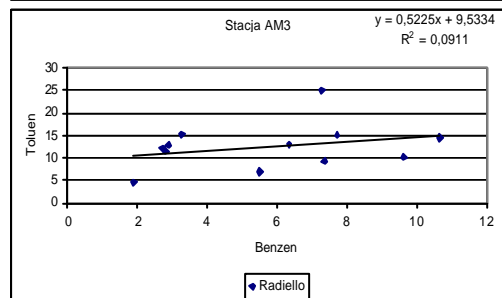
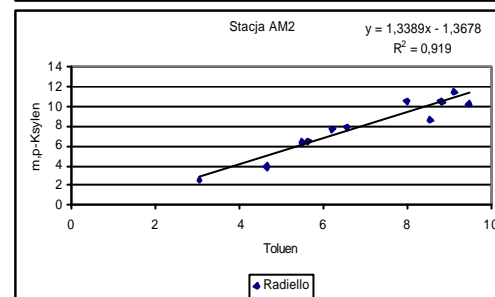
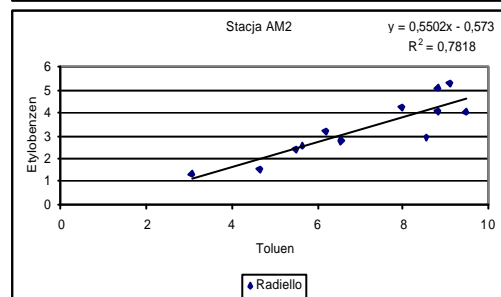
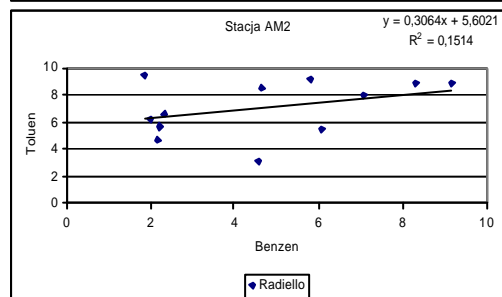
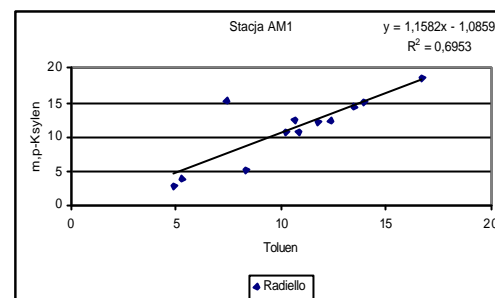
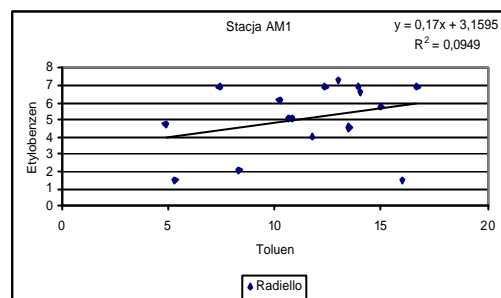
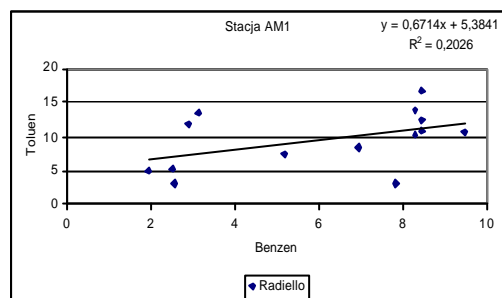
2007



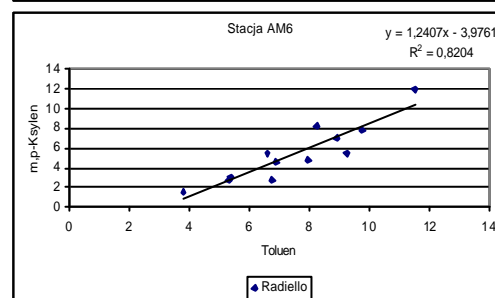
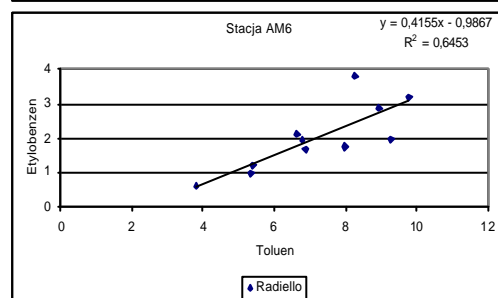
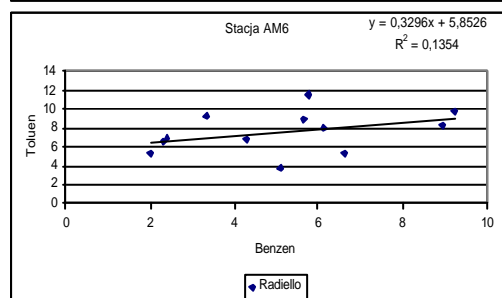
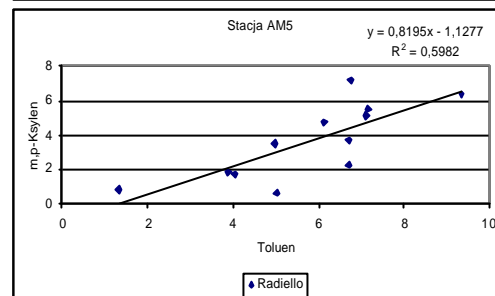
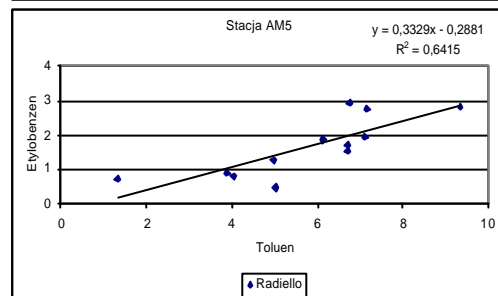
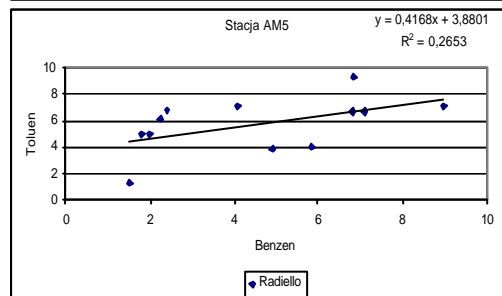
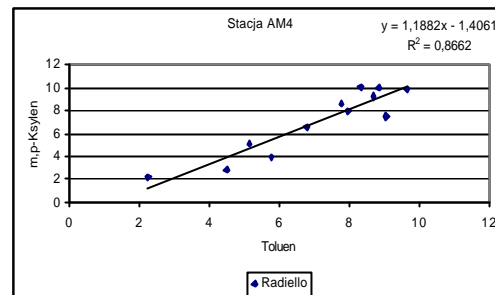
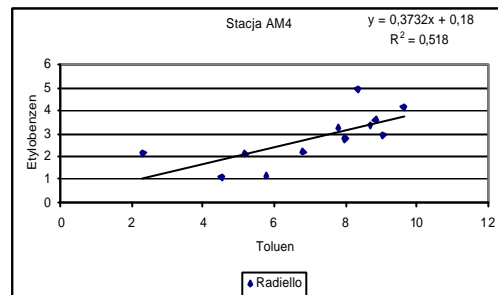
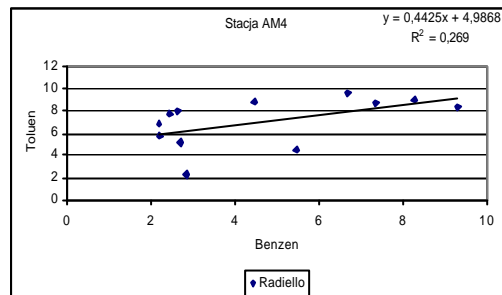
2008

(d)

**Zalacznik 2.** Zależności pomiędzy średniomiesięcznymi wazonymi poziomami stężeń analitów z grupy BTEX dla poszczególnych stacji pomiarowych odnotowane w powietrzu atmosferycznym na terenie aglomeracji Trójmiejskiej i Tczewa w 2007 roku (wyniki uzyskane z wykorzystaniem dozymetrów pasywnych Radiello)

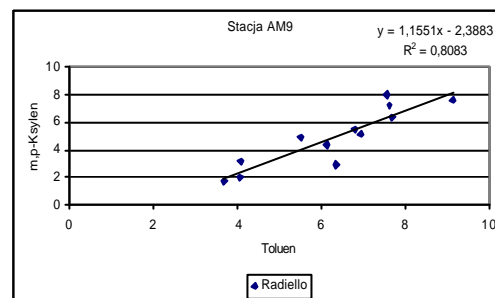
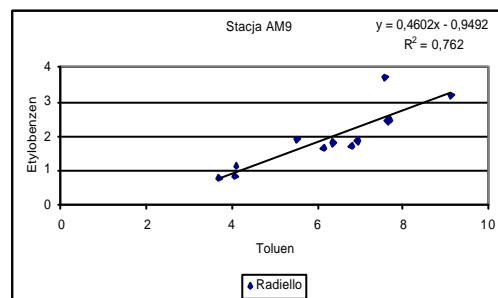
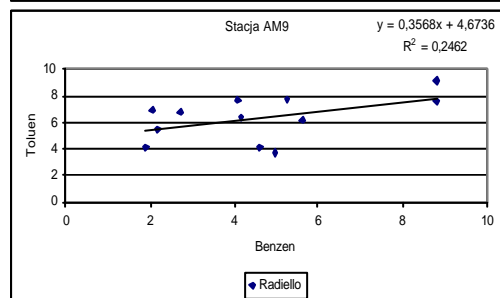
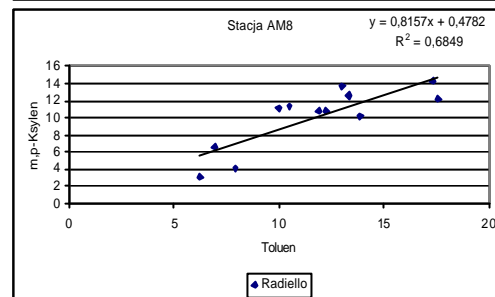
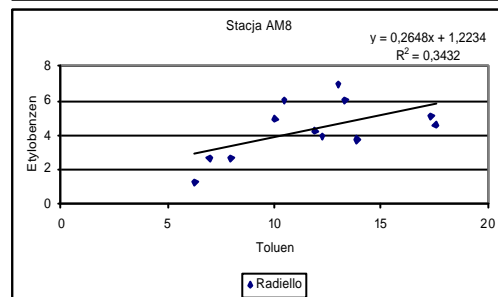
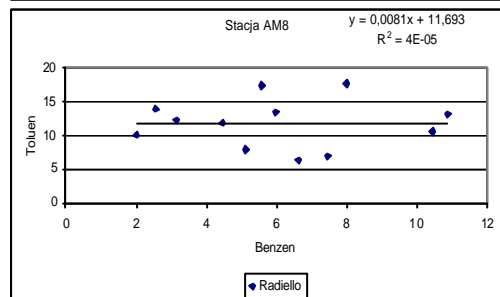
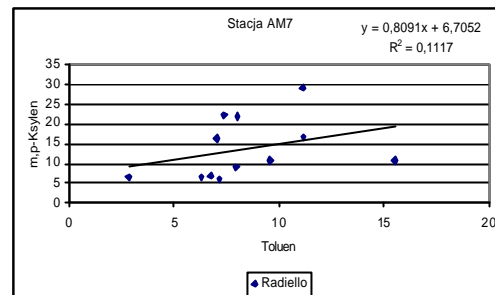
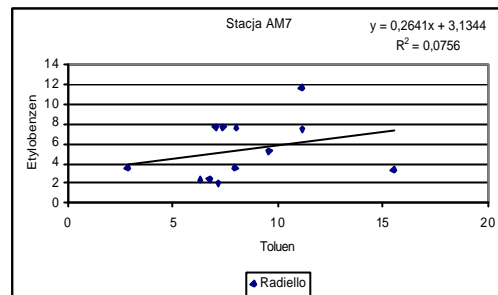
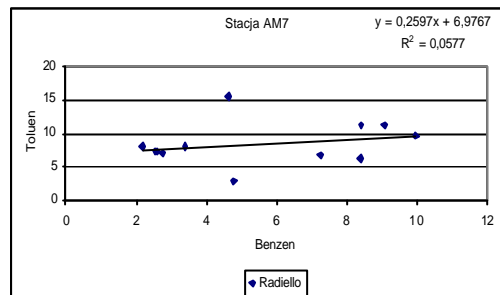


Zalacznik 2. cd.

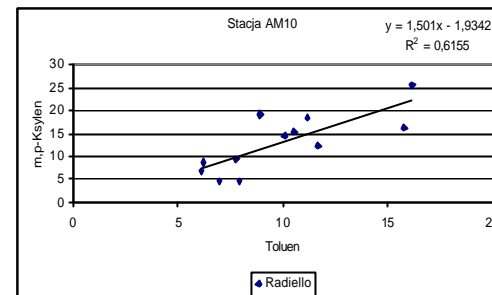
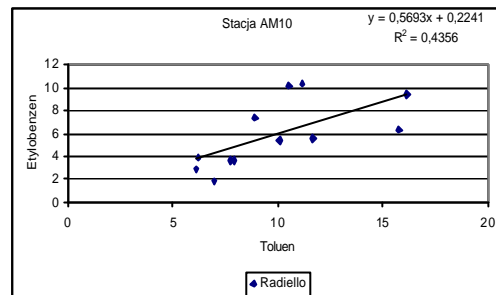
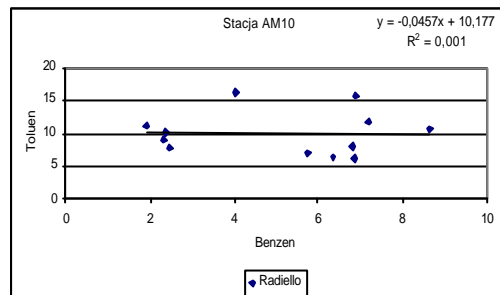




Zalacznik 2. cd.



### Zalacznik 2. cd.



### Zalacznik 3. Sezonowe i srednioroczne wartosci liczbowe stosunków stezen wybranych analitów z grupy BTEX odnotowane w 2007 roku

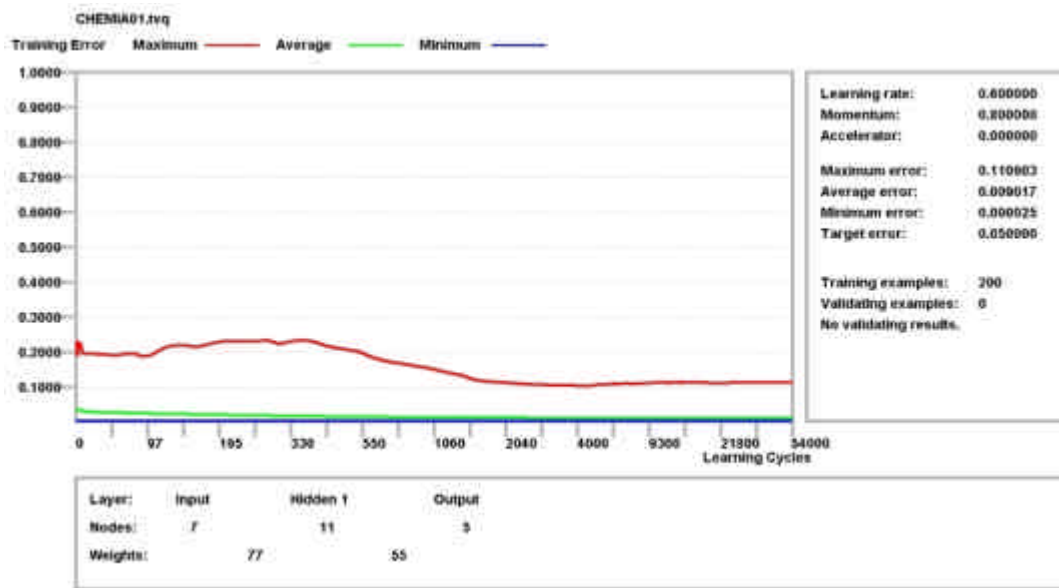
T/B	Wiosna			Lato*			Jesien			Zima			Srednioroczne		
	R	O	H-M	R	O	H-M	R	O	H-M	R	O	H-M	R	O	H-M
1	1,8	1,3	1,9	3,9	0,4	0,8	2,5	0,7	0,4	1,3	0,9	2,2	2,1	0,9	1,2
2	1,2	1,1	1,3	3,6	0,6	0,7	1,5	0,8	0,2	1,0	1,2	1,7	1,5	1,0	1,0
3	2,0	1,2	1,7	4,5	1,0	1,1	2,0	0,7	0,5	1,4	1,4	1,4	2,2	1,1	1,2
4	1,2	1,1	1,3	3,1	0,4	0,6	1,4	0,8	0,4	1,1	1,1	1,1	1,5	0,9	0,9
5	1,1	1,1	1,2	2,8	0,7	0,5	1,3	0,9	0,5	0,8	0,7	1,7	1,3	0,9	0,9
6	1,4	1,1	1,4	2,8	0,4	0,6	1,5	1,3	0,1	1,0	0,9	2,0	1,5	0,9	0,9
7	1,5	1,3	1,4	2,9	0,5	0,4	1,8	0,4	0,2	0,8	1,0	1,9	1,5	0,9	0,9
8	1,9	1,3	1,4	4,7	0,6	0,9	1,8	0,8	0,3	1,1	1,1	1,3	1,9	1,0	1,0
9	1,2	1,1	1,4	2,7	0,6	0,9	1,4	0,8	0,2	1,0	0,8	1,3	1,4	0,9	0,9
10	2,2	1,4	1,4	4,6	0,8	0,8	1,6	0,6	0,3	1,1	1,0	2,1	1,9	1,0	1,1
<b>Srednia</b>	1,5	1,2	1,4	3,6	0,6	0,7	1,7	0,8	0,3	1,1	1,0	1,7	1,7	1,0	1,0

Zalacznik 3. cd.

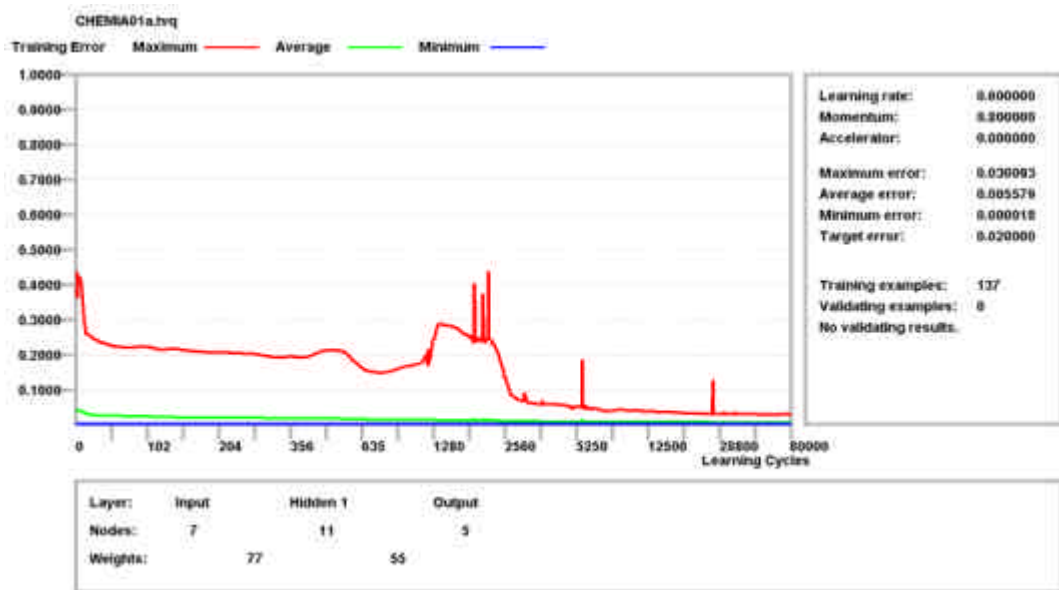
E/B	Wiosna			Lato			Jesien			Zima			Srednioroczne		
	R	O	H-M	R	O	H-M	R	O	H-M	R	O	H-M	R	O	H-M
<b>1</b>	0,9	1,3	1,0	1,5	0,3	0,6	1,5	0,6	0,2	0,4	0,8	0,6	1,0	0,8	0,5
<b>2</b>	0,5	1,2	0,9	1,6	0,6	0,7	0,8	0,6	0,3	0,4	0,6	0,7	0,7	0,9	0,6
<b>3</b>	1,0	1,3	1,0	1,9	0,9	0,8	1,2	0,4	0,3	0,7	1,0	0,8	1,1	1,0	0,7
<b>4</b>	0,6	1,2	0,9	1,1	0,4	0,6	0,5	1,0	0,3	0,5	0,8	0,6	0,6	0,9	0,6
<b>5</b>	0,3	1,2	0,8	0,9	0,7	0,5	0,3	0,5	0,3	0,2	0,6	0,5	0,4	0,8	0,5
<b>6</b>	0,4	1,2	1,0	0,7	0,4	0,6	0,8	1,3	0,1	0,2	0,7	0,5	0,5	0,9	0,5
<b>7</b>	0,9	1,4	1,0	2,3	0,3	0,5	1,2	0,4	0,2	0,4	0,6	0,5	1,0	0,8	0,5
<b>8</b>	0,7	1,3	0,7	1,6	0,4	0,4	0,8	0,7	0,1	0,3	0,7	0,2	0,7	0,8	0,3
<b>9</b>	0,4	1,3	0,9	0,8	0,4	0,5	0,4	0,9	0,3	0,2	0,8	0,3	0,4	0,9	0,5
<b>10</b>	1,3	1,4	1,0	3,5	0,4	0,5	0,8	0,6	0,2	0,4	0,9	0,4	1,1	0,9	0,5
<b>Srednia</b>	0,7	1,3	0,9	1,6	0,5	0,6	0,8	0,7	0,2	0,4	0,8	0,5	0,8	0,9	0,5
<b>m,p- Ksylen/B</b>															
<b>1</b>	2,0	1,0	1,3	3,9	0,7	1,9	3,1	0,7	0,5	0,8	0,7	2,2	2,2	0,8	1,4
<b>2</b>	1,3	0,8	1,1	4,2	0,5	2,8	1,9	0,6	1,0	1,0	0,6	2,6	1,7	0,7	1,8
<b>3</b>	2,2	0,9	1,7	4,6	0,8	3,5	2,5	1,0	0,9	1,6	0,7	2,4	2,5	0,9	2,0
<b>4</b>	1,4	0,8	1,4	3,2	0,4	2,4	1,2	0,6	1,2	0,9	0,7	2,2	1,5	0,7	1,8
<b>5</b>	0,6	0,8	0,7	2,4	0,6	2,4	0,7	0,8	1,1	0,4	0,6	2,0	0,8	0,7	1,5
<b>6</b>	1,0	0,8	1,4	1,9	0,4	2,0	1,3	1,1	0,2	0,4	0,8	2,3	1,0	0,8	1,2
<b>7</b>	2,1	1,2	1,6	6,5	0,9	1,4	2,8	0,8	0,5	1,0	0,7	2,2	2,5	0,9	1,3
<b>8</b>	1,6	0,9	0,9	4,1	0,5	1,2	1,7	0,7	0,5	0,7	0,8	0,8	1,7	0,8	0,8
<b>9</b>	1,1	0,8	0,6	2,1	0,5	2,1	1,2	0,9	0,8	0,5	0,7	1,3	1,1	0,7	1,1
<b>10</b>	2,9	1,2	1,6	7,9	0,8	1,5	1,9	1,0	0,5	0,8	0,9	1,2	2,5	1,0	1,2
<b>Srednia</b>	1,6	0,9	1,2	4,1	0,6	2,1	1,8	0,8	0,7	0,8	0,7	1,9	1,7	0,8	1,4

\* - w przypadku analizy wartosci liczbowych stosunków w sezonie letnim, w zwiazku z wystepujacymi różnicami w wartosciach liczbowych jako wartosci odniesienia wybrano wyniki uzyskane z wykorzystaniem dozymetru pasywnego Radiello

**Zalacznik 4a.** Przebieg uczenia modelu sieci, gdy zastosowano zestaw danych wejsciowych z pelnymi informacjami



**Zalacznik 4b.** Przebieg uczenia modelu sieci, gdy zastosowano zestaw danych wejsciowych z niepelnymi informacjami



## LITERATURA

---

- [1] European Environment Agency and Joint Research Centre (Eds.). Urban sprawl in Europe – The ignored challenge. EEA Report No. 10/2006.
- [2] R. Oston, P. Felin, Volatile organics in the indoor environment: sources and occurrence. (Ed. J.O. Nriagu), J. Wiley and Sons Inc. New York. 1992.
- [3] A.P. Jones, *Atmos. Environ.*, 33, 4535 (1999).
- [4] Y. Cohen, Volatile organic compounds in the environment: A multimedia perspective, "in volatile organic compounds in the environment, ASTM STP 1261, (ed. W.J. Wang, J. Schnoor, J. Doi), American Society for Testing and Materials. 1996.
- [5] [http://www.europarl.europa.eu/registre/seance\\_pleniere/textes\\_adoptes/definitif/2006/09-26/0362/P6\\_TA\(2006\)0362\\_EN.pdf](http://www.europarl.europa.eu/registre/seance_pleniere/textes_adoptes/definitif/2006/09-26/0362/P6_TA(2006)0362_EN.pdf)
- [6] Council Directive 96/62/EC of 27 September 1996 on air quality assessment and management. Off. J. L 298 (1996) 55.
- [7] L.L. Lim, E.E. Hellawell, S.J. Hughes, *J. Environ. Model. Software.*, 20 (2005) 947.
- [8] F. Murena, *Atmos. Environ.*, 38, 6195 (2004).
- [9] P. Kassomenos, A.N. Skouloudis, S. Lykoudis, H.A. Flocas, *Atmos. Environ.*, 33, 1861 (1999).
- [10] <http://citeair.rec.org>
- [11] [http://www.armaag.gda.pl/indeks\\_jakosci\\_powietrza.htm](http://www.armaag.gda.pl/indeks_jakosci_powietrza.htm)
- [12] B. Strandberg, A.L. Sunesson, K. Olsson, J.O. Levin, G. Ljungqvist, M. Sundgren, G. Sälsten, L. Barregard, *Atmos. Environ.*, 39, 4101 (2005).
- [13] A. Muezzinglu, M. Odabasi, L. Onat, *Atmos. Environ.*, 35, 753 (2001).
- [14] <http://cfpub.epa.gov/eroe/index.cfm?fuseaction=detail.viewMidImg&ch=46&lShowInd=0&subtop=341&lv=list.listByChapter&r=188211#9190>
- [15] J. Merkisz, M. Kozak, *Journal of KONES Internal Combustion Engines*, 3-4, 214 (2002).
- [16] Z. Chlopek, Pojazdy samochodowe- Ochrona srodowiska naturalnego, Wyd. Komunikacji i Lacznosci, Warszawa. 2003.
- [17] Główny Urząd Statystyczny – Transport – wyniki dzialalnosci w 2007 roku. Informacje i opracowania statystyczne. GUS, Departament Handlu i Usług, Warszawa. 2008.
- [18] J. Merkisz, M. Kozak, *Journal of KONES Internal Combustion Engines*, 3-4, 202 (2002).

- 
- [19] J. Merkisz, *Ekologiczne problemy silników spalinowych Tom 2*. Wyd. Politechniki Poznańskiej, Poznań. 1999.
- [20] J. Merkisz, *Wpływ motoryzacji na skażenie środowiska naturalnego*. Wyd. Politechniki Poznańskiej, Poznań. 1993.
- [21] M.E. Jenkin, K.C. Clemitshaw, *Atmos. Environ.*, 34, 2499 (2000).
- [22] M. Steinbacher, J. Dommen, C. Ordonez, S. Reimann, F.C. Gruebler, J. Staehelin, A.S.H. Prevot, *J. Atmos. Chem.*, 51, 271 (2005).
- [23] M. Steinbacher, J. Dommen, C. Ordonez, S. Reimann, F.C. Gruebler, J. Staehelin, S. Andreani-Aksoyoglu, *J. Atmos. Chem.*, 51, 293 (2005).
- [24] V. Simon, M. Bear, L. Torres, S. Oliver, M. Meybeck, J.P. Della Massa, *Sci. Total Environ.*, 334-335, 177 (2004).
- [25] V. Fernández – Villarrenaga, P. López-Mahia, S. Muniategui-Lorenzo, D. Parada-Rodríguez, E. Fernández – Fernández, X. Tomás, *Sci. Total Environ.*, 334-335, 167 (2004).
- [26] J. Dewulf, H. Van Langenhove, *J. Chromatogr. A.*, 843, 163 (1999).
- [27] R. Atkinson, *Atmos. Environ.*, 34, 2063 (2000).
- [28] J.E. Andrews, *Wprowadzenie do chemii środowiska*, WNT, Warszawa. 2005.
- [29] <http://ciop.pl/11341.html>
- [30] <http://ciop.pl/3821.html>
- [31] J. Whysner, M.V. Reddy, P.M. Ross, M. Mohan, E.A. Lax, *Mutation Research*, 566, 99 (2004).
- [32] H.A. Khan, *Croatia Chemica Acta. CCACAA* 79 2, 169 (2006).
- [33] <http://www.ciop.pl>.
- [34] L.A. Wallace, W.C. Nelson, R. Ziegenfus, *J. Exp. Anal. Environ. Epidemiol.*, 1, 157 (1991).
- [35] G. Lebrecht, *Podstawy i metody oceny środowiska pracy*, 1, 5 (2003).
- [36] E.S. Johnson, S. Langård, Y.S. Lin, *Sci. Total Environ.*, 374, 183 (2007).
- [37] J. Konieczynski, R. Zarzycki, *Problemy ochrony powietrza w aglomeracjach miejsko-przemysłowych*, Wyd. PAN, Łódź. 2003.
- [38] J. Namiesnik, Z. Jamrógiewicz, *Fizykochemiczne metody kontroli zanieczyszczeń środowiska*, WNT, Warszawa. 1998.
- [39] R.G. Lewis, J.D. Mulik, *Anal. Chem.*, 57, 214 (1985).
- [40] B. Kozdron-Zabiegała, J. Namiesnik, A. Przyjazny, *Indoor Environ.*, 4, 198 (1995).
- [41] B. Tolnai, A. Gelenncsér, J. Hlavay. *Talante.*, 54, 703 (2001).

- 
- [42] M. Dudek, A. Kloskowski, L. Wolska, M. Pilarczyk, J. Namiesnik, *J. Chromatogr A.*, 977, 115 (2002).
- [43] A. Kloskowski, M. Pilarczyk, J. Namiesnik, *Crit. Rev. Anal. Chem.*, 32, 301 (2002).
- [44] J. Namiesnik, W. Wardencki, Nowe horyzonty i wyzwania w analityce i monitoringu srodowiskowym, J. Namiesnik, W. Chrzanowski, P. Szpinek, Wyd. CEEAM, Gdansk. 2003.
- [45] S.V. Krupa, A.H. Legge, *Environ. Pollut.*, 107, 31 (2000).
- [46] X.L. Cao, C.N. Hewitt, *Environ. Technol.*, 12, 1055 (1991).
- [47] J. Namiesnik, T. Górecki, Passive sampling in environmental analysis, LC-GC Europe, 78 (2000).
- [48] J. Ballach, B. Greuter, E. Schultz, W. Jaeschke, *Sci. Total Environ.*, 243/244, 203 (1999).
- [49] R.H. Brown, K.T. Walkin, *Anal. Proc.*, 18, 205 (1981).
- [50] M. De Borteli, H. Knöppel, E. Pecchio, H. Vissers, *Environ. Intern.*, 15, 427 (1989).
- [51] A.R. Roche, V. Thevent, P. Jakob, C. Kaluzny, P. Ferraril, P. Baussand, P. Foster, *Atmos. Environ.*, 33, 1905 (1999).
- [52] X.L. Cao, C.N. Hewitt, *J. Chromatogr. A.*, 688, 368 (1994).
- [53] X.L. Cao X, C.N. Hewitt, *J. Chromatogr.*, 648, 191 (1993).
- [54] M. Partyka, B. Zabiegala, J. Namiesnik, *Chem. In. Ekol.*, 10, 521 (2003).
- [55] Science Citation Index Expanded. 1996-2009.
- [56] B. Truessel, M. Hangertner, Passive sampler for benzene, toluene and ksylene for ambient monitoring – Federal Institute of Technology Zurych, Switzerland, For Presentation At the 83rd Annual Meeting & Exhibition Pittaburgh, Pennsylvania June 24-29, 1990.
- [57] F. De Santis, A. Fino, S. Menichelli, C. Vazzana, I. Allegrini, *Anal. Bioanal. Chem.*, 378, 782 (2004).
- [58] C. Monn, M. Hangartner, *Environ. Technol.*, 17, 301 (1996).
- [59] P. Shneider, I. Gebefugi, K. Richter, G. Wolke, J. Schnelle, H. Erich Wichmann, J. Heinrich, *Sci. Total Environ.*, 267, 41 (2001).
- [60] J. Begrow, E. Hermann, T. Keles, T. Koch, L. Dunemann, *J. Chromatogr. A.*, 749, 181 (1996).
- [61] H. Hellén, J. Kukkonen, M. Kauhaniemi, H. Hakola, T. Laurila, H. Pietarila, *Atmos. Environ.*, 39, 4003 (2005).

- 
- [62] S. Vardoulakis, N. Gonzalez – Flesca, B.E.A. Fisher, *Atmos. Environ.* 36, 1025 (2002).
- [63] U. Wideqvist, V. Vesely, C. Johansson, A. Potter, E. Brorström-Lundén, *Atmos. Environ.*, 37, 1963 (2003).
- [64] C.G. Pratt, D. Bock, T.H. Stock, M. Morandi, J.L. Adgate, G. Ramachandran, S.J. Mongin, K. Sexton, *Environ. Sci. Technol.*, 39, 3261 (2005).
- [65] S. Vardoulakis, N. Gonzalez-Flesca, B.E.A. Fisher, K. Pericleous, *Atmos. Environ.*, 39, 2725 (2005).
- [66] H. Hellén, H. Hakola, T. Laurila, V. Hiltunen, T. Koskentalo, *Sci. Total Environ.*, 298, 55 (2002).
- [67] P. Bruno, M. Caputi, M. Caselli, G. De Gennaro, M. De Rienzo, *Atmos. Environ.*, 39, 1374 (2005).
- [68] G.A. Pilidis, S.P. Karakitsios, P.A. Kassomenos, *Atmos. Environ.*, 39, 6051 (2005).
- [69] R.H. Brown, M.D. Wright, N.T. Plant, *Pure Appl. Chem.*, 71, 1993 (1999).
- [70] V.M. Brown, D.R. Crump, *Environ. Monit. Assess.*, 52, 43 (1998).
- [71] M.D. Wright, N.T. Plant, R.H. Brown, *Environ. Monit. Assess.*, 52, 57 (1998).
- [72] P. Perez Ballesta, R. Connolly, A. Boix, J. Cancelinha, *Fresenius Environ. Bull.*, 12, 46 (2001).
- [73] X. Ynag, Implementation of Neural network Interpolation in ArcGIS and Case Study for Spatial-Temporal Interpolation of Temperature, Master project POEC 6389, July, 2005.
- [74] M.A. Oliver, R. Webster, *Int. J. GIS.*, 4, 313 (1990).
- [75] K.V. Mardia, C.R. Goodall, Spatial – temporal analysis of multivariate environmental monitoring data. In *Multivariate Environmental Statistics* (eds. G.P. Patiak, C.R. Rao) Elsevier Science Publisher, Nederland. 1993.
- [76] D. Zimmerman, C. Pavlik, A. Ruggles, M.P. Armstrong, *Math. Geol.*, 31, 375 (1999).
- [77] P.M. Bartier, C.P. Keller, *Comp. Geosci.*, 22, 795 (1996).
- [78] C.K. Chui, L. Zhong, *J. Math. Anal. Appl.*, 233, 387 (1999).
- [79] I.H. Sloan, *J. Approx. Theory.*, 83, 238 (1995).
- [80] T. Kunkle, *J. Approx. Theory.*, 84, 290 (1996).
- [81] E.J.M. Delhez, *Appl. Math. Lett.*, 16, 17 (2003).
- [82] J. Yoon, *J. Approx. Theory.*, 112, 1 (2001).
- [83] A. Bejancu, *J. Approx. Theory.*, 99, 242 (1999).
- [84] L. Li, P. Revesz, *Comput. Environ. Urban Syst.*, 28, 201 (2004).



- 
- [85] J. Zawadzki, *Inzynieria Srodowiska.*, 49, 1234 (2005).
- [86] J. Zawadzki, M. Kucharek, W. Reichel, *Inzynieria i Ochrona Srodowiska.*, 7, 381 (2004).
- [87] J. Zawadzki, *Inzynieria i Ochrona Srodowiska.*, 6, 407 (2003).
- [88] L. Matejcek, P. Engst, Z. Janour, *Ecol. Model.*, 199, 261 (2006).
- [89] L. Smith, S. Mukerjee, M. Gonzales, C. Stallings, L. Neas, G. Norris, H. Özkaynak, *Atmos. Environ.*, 40, 3773 (2006).
- [90] M.G. Erunova, M.G. Sadvovskiy, A.A. Gosteva, *Ecol. Model.*, 195, 296 (2006).
- [91] A. Zeger, *Environ. Model. Software.*, 17, 287 (2002).
- [92] L. A. Fanou, T. A. Mobio, E. E. Creppy, B. Fayomi, S. Fustoni, P. Møller, S. Kyrtopoulos, P. Georgiades, S. Loft, A. Sanni, H. Skov, S. Øvrebø, H. Autrup, *Sci. Total Environ.*, 358, 85 (2006).
- [93] P. Pérez Ballesta, R.A. Fild, R. Connolly, N. Cao, *Atmos. Environ.*, 40, 3355 (2006).
- [94] C. Bhugwant, B. Siéja, P. Sacco, *Pollution Atmosphérique*, 184, 455 (2004).
- [95] P. Pérez Ballesta, F. Patier, R. Field, D. Galán, A. Baeza, I. Nikolova, R. Connolly, R.N. Cao. E. De Seager, M. Gerboles, D. Buzica, S. Garcia Dos Santos, J. Santamaria Ballesteros, People campaign in Madrid: assessment of outdoor, indoor and personal exposure to benzene, Urban Air Quality 2005. Valencia, Spain 29-31 March.
- [96] M. Meybeck, J.P. Della Messa, V. Simon, E. Grasset, L. Torres, *Poll. Atmos.*, 168, 569 (2000).
- [97] P. Bruno, M. Caselli, G. De Gennaro, L. De Gennaro, M. Tutino, *J. Atmos. Chem.*, 54, 177 (2006).
- [98] M.A. Parra, L. González, D. Elustondo, J. Garrigó, R. Bermejo, J.M. Santamaria, *Sci. Total Environ.*, 370, 157 (2006).
- [99] H.U. Pfeffer, L. Breuer, *The Diffusive Monitor.*, 11, 17 (2000).
- [100] G. Bertoni, C. Ciuchini, A. Pasini, R. Tappa, *J. Environ. Monit.*, 4, 903 (2002).
- [101] N.S. Leksmono, J.W.S. Longhurst, K.A. Ling, T.J. Chatterton, B.E.A. Fisher, J.G. Irwin, *Environ. Model. Software.*, 21, 494 (2006).
- [102] B. Owen, H.A. Edmunds, D.J. Carruthers, R.J. Singles, *Atmos. Environ.*, 34, 397 (2000).
- [103] A. Namdeo, G. Mitchell, R. Dixon, *Environ. Model. Software.*, 17, 179 (2002).
- [104] S. Vardoulakis, B.E.A. Fisher, K. Pericleous, N. Gonzalez-Flesca, *Atmos. Environ.*, 37, 155 (2003).

- 
- [105] P. Wåhlin, *Atmos. Environ.*, 37, 4861 (2003).
- [106] A. Riddle, D. Carruthers, A. Sharpe, C. MeHugh, J. Stocker, *Atmos. Environ.*, 38, 1029 (2004).
- [107] M. Jicha, J. Pospisil, J. Katolicky, *Environ. Monit. Assess.*, 65, 343 (2000).
- [108] M. Ketznel, P. Louka, P. Sahm, E. Gulloteau, J-F. Sini, N. Moussiopoulos, *Water, Air, Soil Pollut.*, 2, 603 (2002).
- [109] M.K.H. Leung, C. Liu, A.H.S. Chan, D.Y.C. Leung, W.C. Yam, S.P. Ng, L.L.P. Vrijmoed, *Atmos. Environ.*, 39, 6345 (2005).
- [110] J. Xia, Y.C. Leung, *Atmos. Environ.*, 35, 2033 (2001).
- [111] J. Korbicz, A. Obuchowicz, D. Ucinski, *Sztuczne sieci neuronowe. Podstawy i zastosowanie*. Akademicka Oficyna Wydawnictwa PLJ, Warszawa. 1994.
- [112] Editorial. *Comput. Environ. Urban Syst.* 28, 171 (2004).
- [113] S.E. Nicholson, *Atmos. Environ.*, 9, 19 (1975).
- [114] D.J. Carruthers, R.L. Holroyd, J.C.R. Hunt, *J. Wind. Eng.*, 52, 139 (1994).
- [115] D.J. Carruthers, H.A. Edmunds, M. Bennett M, Validation of the UK-ADMS dispersion model and assessment of the performance relative to R91 and ISC using archive Lidar data. Report Ref. DoE/MW/RR/95/022. London: The UK Environment Agency, 1996.
- [116] M. Bennet, G.C. Hunter, *Atmos. Environ.*, 31, 429 (1997).
- [117] A. Nanni, G.M. Riva, G. Tinarelli, G. Brusasca, *Sci. Total Environ.*, 189/190, 301 (1996).
- [118] L.Y. Chan, W.T. Hung, Y. Qin, *Environ. Intern.*, 21, 39 (1995).
- [119] C.J. Baker, D.M. Hargreaves, *J. Wind Eng. Ind. Aerodyn.*, 89, 187 (2001).
- [120] N.S. Leksmono, J.W.S. Longhurst, K.A. Ling, T.J. Chatterton, B.E.A. Fisher, J.G. Irwin, *Environ. Model. Software.*, 21, 494 (2006).
- [121] B. Harris, An implementation of the OSPM/AEOLIUS Air-Pollution model in Mathcad and its application for small Wiltshire town. Materials Research Centre, University of Bath. Assessing the Environment of Location in Urban Streets. 2004, 1-14,
- [122] R. Berkowicz, *Environ. Monit. Assess.*, 65, 323 (2000).
- [123] A.T. Buckland, D.R. Middleton, *Atmos Environ.*, 33, 1017 (1999).
- [124] K.C. Nguyen, J.A. Noonan, I.E. Galbally, W.L. Physick, *Atmos. Environ.*, 31, 947 (1997).

- 
- [125] J. Kukkonen, E. Valkonen, J. Walden, T. Koskentalo, A. Karppinen, R. Berkowicz, R. Kartastenpää, *Environ. Monit. Assess.*, 65, 371 (2000).
- [126] A. Micallef, J.J. Colls, *Sci. Total Environ.*, 235, 199 (1999).
- [127] D. Delaunay, *J. Wind Eng. Ind. Aerodyn.*, 64, 221 (1996).
- [128] M. Ketzel, R. Berkowicz, A. Lohmeyer, *Environ. Monit. Assess.*, 65, 363 (2000).
- [129] R. Kunz, N. Moussiopoulos, *Atmos. Environ.*, 29, 3575 (1995).
- [130] M. Schatzmann, B. Leidl, *Atmos Environ.*, 36, 4811 (2002).
- [131] J. Ehrhard, I.A. Khatib, C. Winkler, R. Kunz, N. Moussiopoulos, G. Ernst G, *Wind Eng. Ind. Aerodyn.*, 85, 163 (2000).
- [132] A.G. Venetsanos, D. Vlachgiannis, A. Papadopoulos, J.G. Bartzis, S. Andronopoulos, *Water, Air, Soil Pollut.*, 2, 325 (2002).
- [133] D. Vlachogiannis, S. Rafailidis, J.G. Bartzis, S. Andronopoulos, A.G. Venetsanos, *Water, Air, Soil Pollut.*, 2, 405 (2002).
- [134] S. Schueler, K.H. Schlünzen, F. Scholz, *Tress.*, 19, 154 (2005).
- [135] P.S. Addison, J.I. Currie, D.J. Low, J.M. McCann, *Environ. Monit. Assess.*, 65, 333 (2000).
- [136] J. Xia, Y.C. Leung, *Atmos. Environ.*, 35, 2033 (2001).
- [137] Y.V. Heyden, P. Vankeerberghen, M. Novic, J. Zupan, D.L. Massart, *Talanta.*, 51, 455 (2000).
- [138] S. Lek, J.F. Guégan, *Ecol. Model.* 120, 65 (1999).
- [139] G. Zhang, *Int. J. Forec.*, 14, 35 (1998).
- [140] R. Tadeusiewicz, Sieci neuronowe, Akademicka Oficyna Wydaw. RM. Warszawa. 1993.
- [141] A. Szczurek, P. M. Szecówka, B. W. Licznarski, *Sens. Actuators., B* 58, 427 (1999).
- [142] P. Cleij, R. Hoogerbrugge, *Anal. Chim. Acta.*, 348, 495 (1997).
- [143] F. Marini, A. L. Margi, R. Bucci, A. Margi, *Anal. Chim. Acta.*, 599, 232 (2007).
- [144] D. Luo, H. G. Hosseini, J. R. Stewart, *Sens. Actuators., B*, 99, 253 (2004).
- [145] R.D. Heal, A. T. Rogers, G.G. Lunt, S.A. Pointer, A.T. Parsons, *Biosens. Bioelectron.*, 16, 905 (2001).
- [146] R.V. Parbhane, S.S. Tambe, B.D. Kulkarni, *Comput. Chem.*, 24, 699 (2000).
- [147] T. Lozowicka Stupnicka, M. Talarczyk, *Inzynieria Srodowiska.*, 10, 121 (2005).
- [148] W. Rogula, J. Zelinski, *Ochrona Powietrza i Problemy Odpadów*, 38, 129 (2004).

- 
- [149] S.P. Karakitsios, C.L. Papaloukas, P.A. Kassomenos, G.A. Pilidis, *Ecol. Model.*, 185, 423 (2005).
- [150] G. Nunnari, A.F.M. Nucifora, C. Randieri, *Ecol. Model.*, 111, 187 (1998).
- [151] E. Balaguer, G. Camps, J.L. Carrasco-Rodriguez, E. Soria Olivas, A. Valle-Tascom, *Ecol. Monit.*, 156, 27 (2002).
- [152] M. Wesolowski, B. Suchacz, J. Halkiewicz, *Anal. Bioanal. Chem.*, 384 (2006) 458.
- [153] J. Yi, R. Prybutok, *Environ. Pollut.*, 92, 349 (1996).
- [154] M. Boznar, M. Lesjak, P. Mlakar, *Atmos. Environ.*, 27, 221 (1993).
- [155] K.P. Macpherson, A.J. Conway, J.C. Brown, *Journal of Geophysical Research-Space Physics.*, 100, 2173 (1995).
- [156] M. Aleixandre, I. Sayago, M.C. Horrillo, M.J. Fernández, L. Arés, M. Garcia, J.P. Santos, J. Gutiérrez, *Sens. Actuators., B*, 103, 122 (2004).
- [157] P. Viotti, G. Liuti, P.Di. Genova, *Ecol. Model.*, 148, 27 (2002).
- [158] [http://sound.eti.pg.gda.pl/rekonstrukcja/systemy\\_ekspertowe.html](http://sound.eti.pg.gda.pl/rekonstrukcja/systemy_ekspertowe.html)
- [159] D. Rutkowska, M. Plinski, L. Rutkowski, Sieci neuronowe, algorytmy genetyczne i systemy rozmyte. Wyd. PWN, Warszawa. 1997.
- [160] J. Liebowitz, *Engineering Fracture Mechanics.*, 50, 601 (1995).
- [161] A. Kot-Wasik, B. Zabiegała, M. Urbanowicz, E. Dominiak, A. Wasik, J. Namiesnik, *Anal. Chim. Acta.*, 602, 141 (2007).
- [162] M.R. Ras, F. Borrull, R.M. Marcé, *TrAC. Trends Anal. Chem.*, 28, 347 (2009).
- [163] J. Namiesnik, Z. Jamrógiewicz, M. Pilarczyk, L. Torres, Przygotowanie próbek środowiskowych do analizy, WNT, Warszawa 2000.
- [164] B. Zabiegała, J. Namiesnik, Use of permeation passive samplers in air monitoring; w: Comprehensive analytical chemistry. Chapter 4./ ed. D. Barcelo. - Amsterdam : Elsevier, 2007. - (Passive Sampling Techniques in Environmental Monitoring /eds Greenwood, G. Mills, B. Vrana, Vol. 48). - S. 85-106.
- [165] M. Partyka, B. Zabiegała, J. Namiesnik, A. Przyjazny, *Crit. Reviews in Anal. Chem.*, 37, 51 (2007).
- [166] H.U. Pfeffer, L. Breuer, *J. Environ. Monit.*, 2, 483 (2000).
- [167] A. Pennequin-Cardinal, H. Plaisance, N. Locoge, O. Ramalho, S. Kirchner, J.C. Galloo, *Talanta.*, 65, 1233 (2005).
- [168] H. Plaisance, T. Leonardis, M. Gerboles, *Atmos. Environ.*, 42, 2555 (2008).
- [169] B. Zabiegała, T. Górecki, J. Namiesnik, *Anal. Chem.*, 75, 3182 (2003).

- 
- [170] [www.gdansk.wios.gov.pl](http://www.gdansk.wios.gov.pl)
- [171] M.A. Parra, D. Elustondo, R. Bermejo, J.M. Santamaria, *Sci. Total. Environ.*, 407, 999 (2009).
- [172] S.A. Bartman, C.Y. Peng, J. Braun, *Atmos. Environ.*, 36, 6015 (2002).
- [173] J.F. Pankow, W. Luo, D.A. Bender, L.M. Isabelle, J.S. Hollingsworth, C. Chen, *Atmos. Environ.*, 37, 5023 (2003).
- [174] K.A. Kourtidis, I. Ziomas, C. Zeferos, E. Kosmidis, P. Symeonidis, E. Christophilopoulos, *Atmos. Environ.*, 36, 5355 (2002).
- [175] K.F. Ho, S.C. Lee, W.Y. Tsai, *Sci. Total. Environ.*, 322, 155 (2004).
- [176] B.J. Finlayson-Pitts, J.N. Pitts, *Chemistry of the upper and lower atmosphere*. Academic Press, San Diego. 2000.
- [177] S. Sillman, *Atmos. Environ.*, 33, 182 (1999).
- [178] R. Atkinson, J. Arey, *Chemical. Reviews.*, 103, 4605 (2003).
- [179] C. Badol, N. Locoge, J.C. Galloo, *Sci. Total. Environ.*, 389, 429 (2008).
- [180] N.V. Heeb, A.M. Fors, C. Bach, *Atmos Environ.*, 33, 205 (1999).
- [181] R.R. Hoque, P.S. Khillare, T. Agarwal, V. Shridhar, S. Balachandrsn, *Sci. Total. Environ.*, 392, 30 (2008).
- [182] M. Urbanowicz, B. Zabiegala, C. Orłowski, J. Namiesnik, *Chem. Inz. Ekol.*, 13, 448. (2006).
- [183] M. Urbanowicz, B. Zabiegala, C. Orłowski, M. Partyka, J. Namiesnik, *Int. J. Environ. Health.*, 1, 268 (2007).
- [184] M. Urbanowicz, B. Zabiegala, K. Szymanska, J. Namiesnik, *Analityka.*, 1, 84 (2008).
- [185] C. Gumiaux, D. Gapais, J.P. Brun, *Tectonophysics.*, 376, 241 (2003).
- [186] C. Cocheo, P. Sacco, P. Perez Ballesta, E. Donato, S. Gracia, M. Gerboles, D. Gombert, B. McManus, R. Fernandez Patier, C. Roth, E. De Saeger, E. Wright, *J. Environ. Monit.*, 10, 941 (2008).
- [187] G. Fernández-Martínez, P. López-Mahía P, S. Muniategui-Lorenzo, D. Prada-Rodríguez, E. Fernández-Fernández, *Water, Air, Soil Pollut.*, 129, 267 (2001).
- [188] P.S. Khillare, R.R. Hoque, V. Shridhar, T. Agarwal, S. Balachandran, *J. Hazardous Materials.*, 154, 1013 (2008).
- [189] A. Gelenser, K. Siszler, J. Hlavay, *Environ. Sci. Technol.*, 31, 2869 (1997).
- [190] A. Zalel, M.D. Yuval Borday, *Environ. Pollut.*, 156, 553 (2008).
- [191] A.B. Hansen, F. Palmgren, *Sci. Total. Environ.*, 189-190, 451 (1996).

- 
- [192] M.I. Khmer, *Atmos. Environ.*, 41, 554 (2007).
- [193] K. Na, YP. Kim, I. Moon, KC. Moon, *Chemosphere.*, 55, 585 (2004).
- [194] European standard EN 13528-2 Ambient Air Quality. Diffusive samplers for the determination of concentration of gases and vapours. Part 2: Specific requirements and test methods. European Committee for Standardization (CEN) 2003.
- [195] C. Orlowski, T. Sitek, Ocena technologii informatycznych- koncepcja wykorzystania systemów inteligentnych. Red. R. Knosala: Komputerowo zintegrowane zarządzanie. Tom II. Oficyna Wydaw. PTZP. Opole. 2007.
- [196] C. Orlowski, Wprowadzenie. Redaktor C. Orlowski. Zarządzanie technologiami informatycznymi. Stan i perspektywy rozwoju. PWNT. Gdansk. 2006.
- [197] A. Ziółkowski, C. Orlowski, Concept of the agent system for the information technology evaluation. Red. A. Grzech. Information systems architecture and technology: information systems and computer communication networks. Oficyna Wydaw. Politechniki Wrocławskiej. Wrocław. 2007.
- [198] A. Czarnecki, C. Orlowski, Mozliwosci zastosowania ontologii do oceny technologii informatycznych. Red. R. Knosala. Komputerowo zintegrowane zarządzanie. Tom 2. Oficyna Wyd. PTZP. Opole. 2007.
- [199] T. Sitek, P. Weichbroth, Ekonometryczne szacowanie parametrów jako metoda przetwarzania wstępnego w systemach agendowych. Red. C. Orlowski, Z. Kowalczyk, E. Szczerbinki, PWNT Gdansk. 2009.

