

Politechnika Gdańska
Wydział Chemiczny
Katedra Chemii Analitycznej

mgr inż. Monika Kosikowska

Oznaczanie pozostałości pestycydów w powietrzu atmosferycznym

PRACA DOKTORSKA

Promotor pracy: **prof. dr hab. inż. Marek Biziuk**

Gdańsk 2012

Składam serdeczne podziękowania

Panu prof. dr hab. inż. MARKOWI BIZIUKOWI
za rady, cenne wskazówki, wyrozumiałość, poświęcony czas oraz zaufanie

Pragnę podziękować

Panu prof. dr hab. inż. JACKOWI NAMIEŚNIKOWI
za stworzenie warunków do pracy oraz życzliwość i wyrozumiałość

Dziękuję również za współpracę

Fundacji ARMAAG (Agencji Regionalnego Monitoringu Atmosfery Aglomeracji Gdańskiej)
za stworzenie mi dogodnych warunków do pobierania próbek i dostęp do informacji i danych
meteorologicznych

Dziękuję

mgr NATALII DEPTUŁE
za pomoc przy analizie warunków meteorologicznych

Dziękuję także

PRACOWNIKOM I DOKTORANTOM
Katedry Chemii Analitycznej za stworzenie przyjaznej atmosfery pracy

mgr inż. SYLWII KRÓL, mgr inż. MARIUSZOWI MARC oraz Panu HENRYKOWI GORZEŃ
za pomoc przy pobieraniu próbek

DYPLOMANATOM

realizującym prace pod moją opieką

Podziękowania kieruję również do

Kierownictwa projektu *Rozwój interdyscyplinarnych studiów doktoranckich na Politechnice Gdańskiej w
zakresie nowoczesnych technologii* (Projekt: POKL.04.01.01-00-368/09)
za przyznane stypendia w latach 2009/2010 oraz 2010/2011

Zarządu Województwa Pomorskiego

za stypendium w ramach projektu *INNODOKTORANT* – stypendia dla doktorantów, IV edycja

Pomorskiej Specjalnej Strefy Ekonomicznej oraz Dyrekcji Gdańskiego Parku Naukowo-
Technologicznego za przyznane stypendium

Dziękuję

Moim RODZICOM,

Mężowi ŁUKASZOWI oraz córeczkom AMELII i JULII
za miłość, wyrozumiałość, cierpliwość, i wiarę we mnie

Spis treści

Wykaz skrótów i akronimów	5
1. Wstęp.....	9
I. Część teoretyczna	10
2. Charakterystyka pestycydów	10
2.1. Charakterystyka fizykochemiczna pestycydów	11
2.2. Występowanie pestycydów w różnych elementach środowiska i ich los środowiskowy.....	16
3. Akty prawne dotyczące stosowania pestycydów.....	22
4. Informacje literaturowe o metodykach stosowanych do oznaczania pestycydów w próbkach atmosferycznych	24
4.1. Metody pobierania próbek.....	25
4.1.1. <i>Pobieranie dynamiczne</i>	25
4.1.2. <i>Materiały do pobierania próbek</i>	29
4.1.3. <i>Pasywne pobieranie próbek</i>	31
4.2. Ekstrakcja.....	40
4.3. Wzbogacanie analitów w uzyskanych ekstraktach rozpuszczalnikowych	46
4.4. Oczyszczanie ekstraktów	46
4.5. Oznaczanie końcowe	50
II. Cel i zakres pracy doktorskiej.....	61
III. Część doświadczalna.....	64
5. Odczynniki, aparatura i wyposażenie.....	64
5.1. Odczynniki	64
5.2. Aparatura i wyposażenie	65
6. Pobieranie i przygotowanie próbek	66
6.1. Materiały do badań	66
6.2. Oznaczane związki	71
6.3. Przygotowanie roztworów wzorców	72
6.4. Procedura przygotowania próbek	72
7. Oznaczanie końcowe pestycydów.....	74
7.1. Zastosowana metoda oznaczania końcowego	74
7.2. Czasy retencji oraz obliczone współczynniki odpowiedzi dla oznaczanych związków	75
8. Wyznaczenie podstawowych parametrów walidacyjnych opracowanej procedury oznaczania pestycydów w próbkach fazy gazowej i pyłu zawieszonego.....	78

8.1. Zakres pomiarowy, liniowość i powtarzalność	78
8.2. Granice wykrywalności i oznaczalności	80
9. Analiza próbek rzeczywistych	83
9.1. Próbki pobrane z fazy gazowej atmosfery	83
9.2. Próbki pyłu zawieszonego	86
9.3. Porównanie wyników zawartości pestycydów w fazie gazowej i w pyłe zawieszonym	88
IV. Analiza warunków meteorologicznych i charakterystyka klimatu	90
10. Wpływ warunków klimatycznych i meteorologicznych na zawartość pestycydów w atmosferze	90
10.1. Warunki klimatyczne	90
10.2. Wpływ warunków meteorologicznych na zawartość pyłu zawieszonego w powietrzu.....	91
10.3. Analiza stężeń pestycydów w poszczególnych stacjach w kontekście warunków meteorologicznych i terminów pobierania próbek	92
V. Podsumowanie i wnioski	97
VI. Załączniki.....	101
VII. Wykaz rysunków	125
VIII. Wykaz tabel	127
IX. Streszczenie	129
X. Abstract	130
XI. Literatura.....	131
XII. Dorobek naukowy	138

Wykaz skrótów i akronimów

Skrót/akronim	Termin angielski	Termin polski
ARMAAG	-	Agencja Regionalnego Monitoringu Atmosfery Aglomeracji Gdańskiej
ASE	<i>Accelerated Solvent Extraction</i>	przyspieszona ekstrakcja za pomocą rozpuszczalnika
NCI	<i>Negative Chemical Ionisation</i>	ujemna jonizacja chemiczna
CAS	<i>Chemical Abstracts Service</i>	chemiczna baza danych
CID	<i>Collision – Induced Dissociation</i>	dysocjacja wywołana zderzeniem
COST	<i>Changing-One-Factor-at-a Time</i>	zmiana jednego czynnika w czasie
CUPs	<i>Current – Used Pesticides</i>	współcześnie stosowane pestycydy
CV	<i>Coefficient of Variance</i>	współczynnik zmienności
DAD	<i>Diode Array Detector</i>	detektor z matrycą fotodiodową
DCM	<i>Dichloromethane</i>	dichlorometan
DEE	<i>Diethyl Ether</i>	eter dietylowy
Dz. U.	-	Dziennik Ustaw
EC	<i>European Commission</i>	Komisja Europejska
ECD	<i>Electron Capture Detector</i>	detektor wychwytu elektronów
ECNI	<i>Electron Capture Negative Ionisation</i>	jonizacja chemiczna z wychwytem elektronów
EE	<i>Ethyl Ether</i>	eter etylowy
EEC	<i>European Economic Community</i>	Europejska Wspólnota Gospodarcza
EI	<i>Electron Ionisation</i>	jonizacja jonami

ESI	<i>Electrospray</i>	elektrozpylanie
EVA	<i>Ethylene Vinyl Acetate</i>	octan winylowo-etylowy
FID	<i>Flame Ionization Detector</i>	detektor płomieniowo-jonizacyjny
GC	<i>Gas Chromatography</i>	chromatografia gazowa
GFFs	<i>Glass Fiber Filters</i>	filtry szklane
GPC	<i>Gel Permeation Chromatography</i>	chromatografia żelowa
HPLC	<i>High Performance Liquid Chromatography</i>	wysokosprawna chromatografia cieczowa
HVSs	<i>High – Volume Samplers</i>	próbki wysokoobjętościowe
IT	<i>Ion Trap</i>	pułapka jonów
K _{ow}	-	współczynnik podziału n-oktanol/woda
LC	<i>Liquid Chromatography</i>	chromatografia cieczowa
LDPE	<i>Low-Density Polyethylene</i>	polietylen o niskiej gęstości
LE	<i>Liquid Extraction</i>	ekstrakcja za pomocą rozpuszczalnika (wspomagana wytrząsaniem)
LOD	<i>Limit of Detection</i>	granica wykrywalności
LOQ	<i>Limit of Quantification</i>	granica oznaczalności
LVSS	<i>Low – Volume Samplers</i>	próbki niskoobjętościowe
MAE	<i>Microwave Assisted Extraction</i>	ekstrakcja wspomagana promieniowaniem mikrofalowym
MS	<i>Mass Spektrometry</i>	spektrometria mas
MTBE	<i>Methyl Tert-Butyl Ether</i>	eter metyloowo-tert-butyloowy
n.b.	-	nie badano
NI	<i>Negative Ionisation</i>	ujemna jonizacja

NP	<i>Normal Phase</i>	układ z normalnymi fazami
NPD	<i>Nitrogen Phosphor Detector</i>	detektor termojonowy
OCPs	<i>Organochlorine Pesticides</i>	pestycydy chloroorganiczne
OPPs	<i>Organophosphorus Pesticides</i>	pestycydy fosforoorganiczne
PAHs	<i>Polycyclic Aromatic Hydrocarbons</i>	wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne
PASs	<i>Passive Air Samplers</i>	próbki pasywne
PCBs	<i>Polychlorinated Biphenyls</i>	polichlorowane bifenyle
PDMS	<i>Polydimethylsiloxane</i>	olidimetylosiloksan
PFBB	<i>Pentafluorobenzylbromide</i>	bromek pentafluorobenzylowy
PFE	<i>Pressurized Fluid Extraction</i>	przyspieszona ekstrakcja za pomocą rozpuszczalnika
PLE	<i>Pressurized Liquid Extraction</i>	przyspieszona ekstrakcja za pomocą rozpuszczalnika
PM	<i>Particulate Matter</i>	pył
PN	-	Polska Norma
POG	<i>Polymer – Coated Glass</i>	szkło pokryte polimerem
POPs	<i>Persistent Organic Pollutants</i>	trwałe zanieczyszczenia organiczne
PTFE	<i>Polytetrafluoroethylene</i>	politetrafluoroetylen (teflon)
PUF	<i>Polyurethane Foam</i>	pianka poliuretanowa
QFFs	<i>Quartz Fiber Filters</i>	filtry kwarcowe
QqQ	<i>Triple Quadrupole Detector</i>	potrójny kwadrupol
R ²	-	współczynnik determinacji
Rf	<i>Response Factor</i>	współczynnik odpowiedzi
RP	<i>Reversed Phase</i>	układ z odwróconymi fazami
RSD	<i>Relative Standard Deviation</i>	względne odchylenie standardowe

SCAN	<i>Scan</i>	skanowanie całego zakresu mas
SIM	<i>Selective Ion Monitoring</i>	monitorowanie pojedynczego jonu
SPE	<i>Solid Phase Extraction</i>	ekstrakcja do fazy stałej
SPMD	<i>Semipermeable Membrane Device</i>	urządzenie z membraną półprzepuszczalną
SPME	<i>Solid Phase Microextraction</i>	mikroekstrakcja do fazy stacjonarnej
SVOCs	<i>Semi - Volatile Organic Compounds</i>	średniolatne związki organiczne
TSP	<i>Total Suspended Particulate</i>	całkowita zawartość pyłu zawieszonego
UE	<i>Ultrasonic Extraction</i>	ekstrakcja za pomocą rozpuszczalnika wspomagana ultradźwiękami
UV	<i>Ultra-Violet</i>	promieniowanie w zakresie nadfioletowym

1. Wstęp

Pestycydy znajdują zastosowanie głównie w ochronie upraw polowych zajmujących duże powierzchnie. Pestycydy, niezależnie od sposobu stosowania (opryskiwanie, rozpylanie, wprowadzanie do gleby), krążą w agrocenozie i przemieszczają się do innych elementów środowiska, zwłaszcza do hydrosfery i atmosfery. Ich krążenie i przemieszczanie się jest następstwem zarówno procesów fizycznych zachodzących w przyrodzie, takich jak parowanie i migracja wraz z wodą opadową, jak i przenikania do organizmów zwierząt i roślin przez tkanki okrywające, układy korzeniowe i oddechowe oraz drogą pokarmową. Większość pestycydów wykazuje ograniczoną trwałość w środowisku oraz w organizmach roślinnych i zwierzęcych. Jest to ważna cecha tych związków, gdyż decyduje z jednej strony o skutecznym działaniu, z drugiej zaś o tym czy produkty rolne mogą być bez negatywnych skutków spożywane przez człowieka i zwierzęta hodowlane. Pestycydy stosowane w ochronie roślin mogą być bowiem czynnikiem szkodliwym. Przeciwdziałanie negatywnym skutkom polega na systematycznie prowadzonej kontroli czyli monitorowaniu. Sprowadza się to do oznaczania pozostałości pestycydów w różnych elementach środowiska.

Celem badań niniejszej pracy było uzyskanie informacji o poziomie zanieczyszczeń powietrza atmosferycznego przez anality z grupy pestycydów na terenie Aglomeracji Trójmiejskiej, Tczewa oraz terenów wiejskich z wykorzystaniem dozymetrów pasywnych z krążkami z pianki poliuretanowej oraz filtrów na etapie pobierania próbek analitów. Praca realizowana była we współpracy z Fundacją ARMAAG (Agencja Regionalnego Monitoringu Atmosfery Aglomeracji Gdańskiej).

I. Część teoretyczna

2. Charakterystyka pestycydów

Pestycydy należą do wielu różnych grup związków chemicznych. Są one bardzo powszechnie stosowane ze względu na ich rozległy zakres działania. Umożliwiają one kontrolę ilości i jakości żywności poprzez niszczenie chwastów i szkodników oraz pomagają ograniczyć wiele chorób ludzi przenoszonych przez insekty lub gryzonie.

Pestycydy są związkami o średniej lotności. Ich aktywność może być klasyfikowana w rozmaity sposób:

- 1) w zależności od struktury chemicznej:
 - a) pestycydy nieorganiczne,
 - b) pestycydy organiczne;

- 2) w zależności od typu organizmów, na które działają:
 - a) zoocydy (insektycydy, rodentycydy, bakteriocydy, larwicydy, itd.),
 - b) herbicydy,
 - c) fungicydy,
 - d) odnośnie roślin (regulatory wzrostu, synergetyki, desykanty, defloranty);

- 3) w zależności od grupy chemicznej:
 - a) chloroorganiczne,
 - b) fosforoorganiczne,
 - c) pochodne kwasu karbaminowego (uretany),
 - d) pochodne kwasów fenoksykarboksylowych,
 - e) pochodne triazynowe.

2.1. Charakterystyka fizykochemiczna pestycydów

Ważną cechą pestycydów, decydującą o ich użytkowaniu, jest trwałość w środowisku. Wyznacza się ją przez badanie czasu półtrwania lub degradacji tych substancji w środowisku. Do innych właściwości należą: zdolność do transportu, łatwość kumulacji w tkankach organizmów żywych oraz toksyczność. Trwałość wybranych pestycydów przedstawia tabela 1.

Tabela 1. Trwałość niektórych pestycydów w środowisku [1]

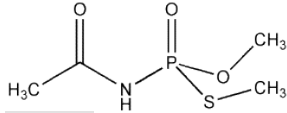
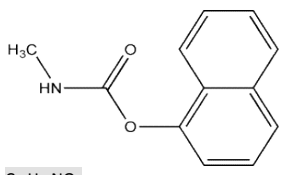
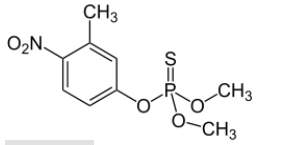
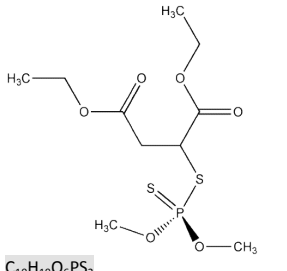
Związek	Czas degradacji w 95 % [lata]
DDT	4 – 30
γ -HCH	3 – 10
Aldryna	1 – 6
Dieldryna	5 – 25
Heptachlor	3 – 5

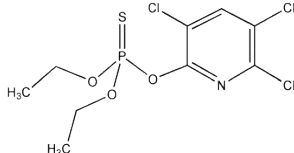
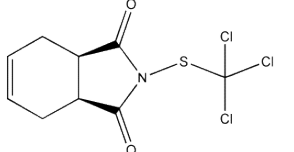
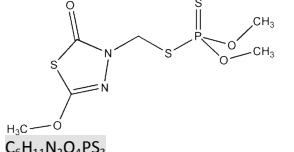
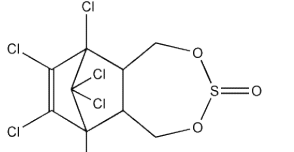
Ze względu na czas degradacji pestycydów w 95 %, możemy je sklasyfikować następująco [1]:

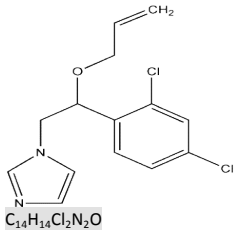
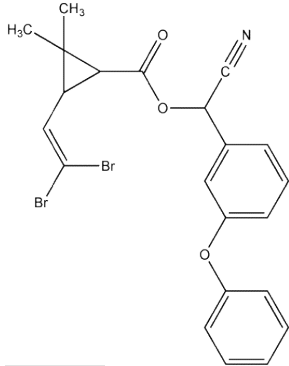
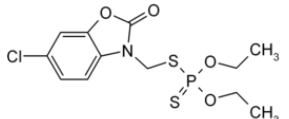
- a) bardzo trwałe (czas degradacji wynosi 20 – 30 lat),
- b) trwałe (degradacja w ciągu 2 – 5 lat),
- c) umiarkowanie trwałe (czas degradacji 1 – 18 miesięcy),
- d) nietrwałe (degradacja w ciągu 1 – 12 tygodni).

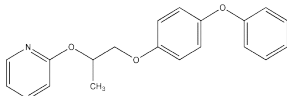
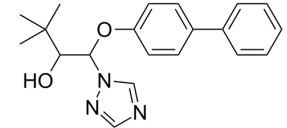
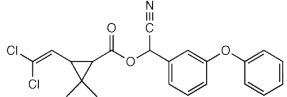
Właściwości fizykochemiczne oznaczanych pestycydów zebrano w tabeli 2.

Tabela 2. Właściwości fizykochemiczne oznaczanych pestycydów [2]

Nazwa związku	Grupa chemiczna	Typ związku	Numer CAS	Masa molowa [g/mol]	Temp. topnienia [°C]	Temp. wrzenia [°C]	Log K _{ow}	Rozpuszczalność w wodzie [mg/l w 20 °C]	Wzór strukturalny* i sumaryczny
Acefat	fosforoorganiczne	insektycyd	30560-19-1	183,17	89	rozkłada się	-0,85	790000	 <chem>CC(=O)NP(=O)(S)OC</chem> $C_4H_{10}NO_3PS$
Karbaryl	karbamiiny	insektycyd, regulator wzrostu	63-25-2	201,22	138	210	2,36	9.1	 <chem>CC(=O)Nc1ccc(cc1)[N+](=O)[O-]</chem> $C_{12}H_{11}NO_2$
Fenitroton	fosforoorganiczne	insektycyd	122-14-5	277,23	1	rozkłada się	3,32	19	 <chem>COOP(=S)(OC)c1ccc(cc1)C</chem> $C_9H_{12}NO_5PS$
Malation	fosforoorganiczne	insektycyd, akarycyd	121-75-5	330,36	-20	rozkłada się	2,75	148	 <chem>CCOC(=O)CSC(=S)P(=S)(OC)OC</chem> $C_{10}H_{19}O_6PS_2$

Nazwa związku	Grupa chemiczna	Typ związku	Numer CAS	Masa molowa [g/mol]	Temp. topnienia [°C]	Temp. wrzenia [°C]	Log K _{ow}	Rozpuszczalność w wodzie [mg/l w 20 °C]	Wzór strukturalny* i sumaryczny
Chloropyrifos	fosforoorganiczne	insektycyd	2921-88-2	350,89	41,5	rozkłada się	4,7	1,05	 <chem>CCOP(=S)(OCC)OC1=CC=C(Cl)C(Cl)=C1Cl</chem> $C_9H_{11}Cl_3NO_3PS$
Kaptan	ftalimidy	fungicyd, bakteriocyd	133-06-2	300,61	174	rozkłada się	2,5	5,2	 <chem>ClC(Cl)SNC1=CC=C2C(=O)N1C(=O)C2</chem> $C_9H_8Cl_3NO_2S$
Metidation	fosforoorganiczne	insektycyd, akarycyd	950-37-8	302,3	39,5	-	2,57	240	 <chem>COP1=NC(S)=N1SP(=S)(OC)OC</chem> $C_6H_{11}N_2O_4PS_2$
Endosulfan 1 i α	chloroorganiczne	insektycyd, akarycyd	115-29-7	406,93	80	-	4,75	0,32	 <chem>COC1=CC=C(Cl)C(Cl)=C1C2(Cl)C(Cl)C(Cl)C(Cl)C2S(=O)(=O)O3CCOC3</chem> $C_9H_6Cl_6O_3S$

Nazwa związku	Grupa chemiczna	Typ związku	Numer CAS	Masa molowa [g/mol]	Temp. topnienia [°C]	Temp. wrzenia [°C]	Log K _{ow}	Rozpuszczalność w wodzie [mg/l w 20 °C]	Wzór strukturalny* i sumaryczny
Imazalil	imidazole	fungicyd	35554-44-0	297,18	51,5	rozkłada się	2,56	184	 <chem>C14H14Cl2N2O</chem>
Deltametryna	pyretroidy	insektycyd	52918-63-5	505,2	101	rozkłada się	4,6	0,0002	 <chem>C22H19Br2NO3</chem>
Fosalon	fosforoorganiczne	insektycyd, akarycyd	2310-17-0	367,8	46,9	rozkłada się	4,01	1,4	 <chem>C10H11ClO2PS2</chem>

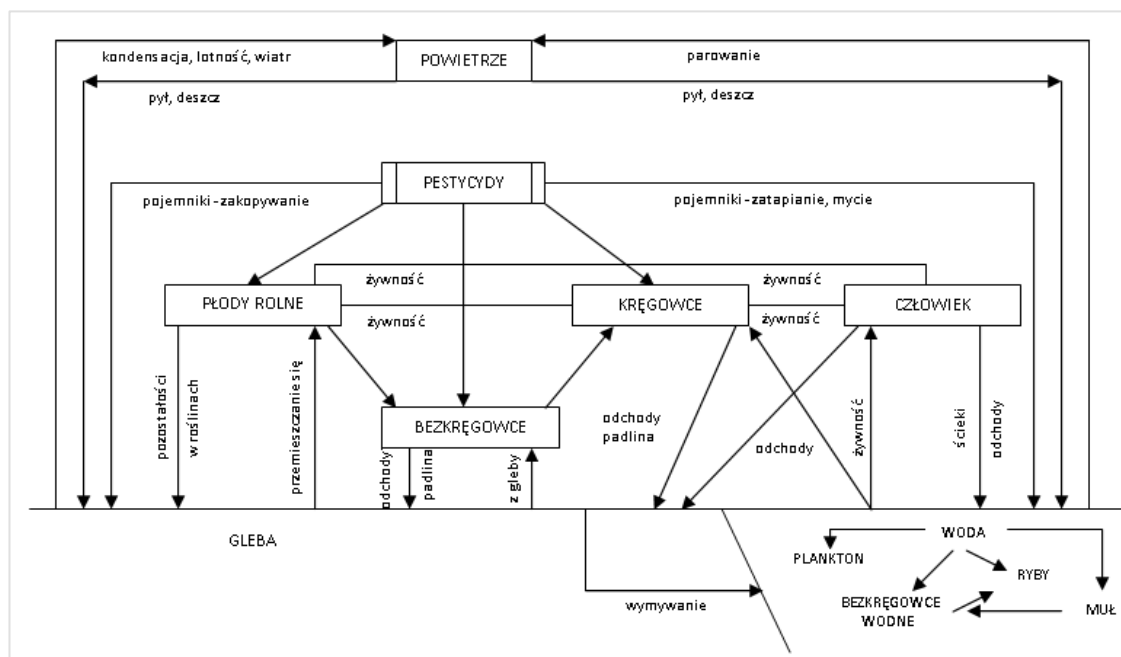
Nazwa związku	Grupa chemiczna	Typ związku	Numer CAS	Masa molowa [g/mol]	Temp. topnienia [°C]	Temp. wrzenia [°C]	Log K _{ow}	Rozpuszczalność w wodzie [mg/l w 20 °C]	Wzór strukturalny* i sumaryczny
Pyriproksyfen	niesklasyfikowana	insektycyd	95737-68-1	321,37	49	318	5,37	0,37	 <chem>C20H19NO3</chem>
Bitertanol	triazole	fungicyd	55179-31-2	337,42	118	rozkłada się	4,1	3,8	 <chem>C20H23N3O2</chem>
Cypermetyryna 1 i α	pyretroidy	insektycyd	52315-07-8	416,3	41,2	rozkłada się	5,3	0,009	 <chem>C22H19Cl2NO3</chem>

* Wzory strukturalne z bazy PAN Pesticides Database – Chemicals

[http://www.pesticideinfo.org/Detail_Chemical.jsp?Rec_Id=PC35792]

2.2. Występowanie pestycydów w różnych elementach środowiska i ich los środowiskowy

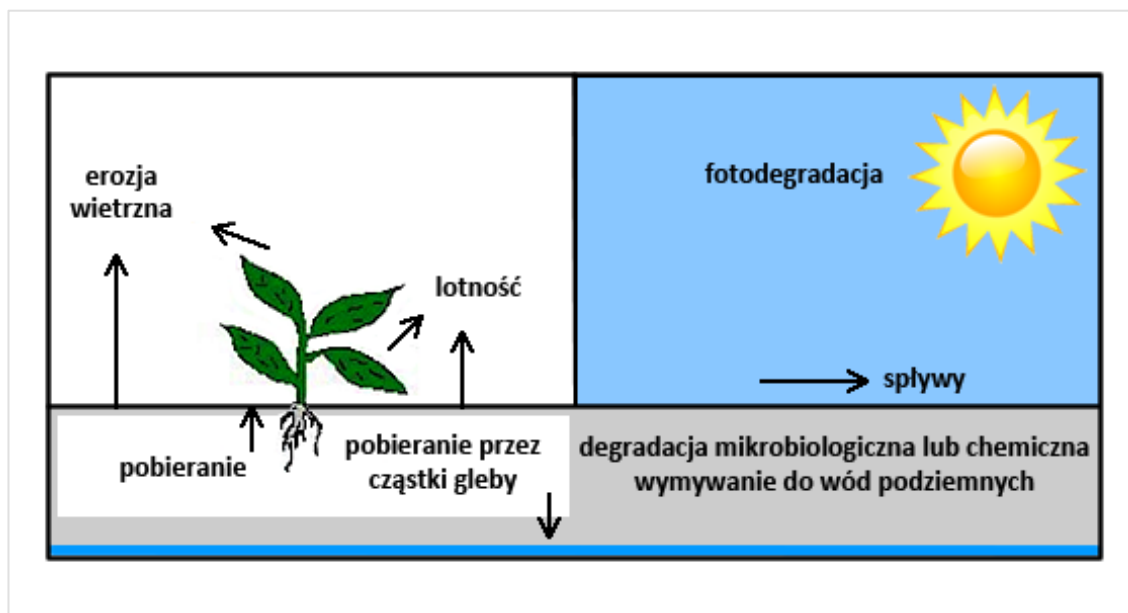
Szerokie wykorzystywanie pestycydów wpływa na rosnące zanieczyszczenie nie tylko wody i gleby ale również powietrza. Jest to wywołane unoszeniem się pestycydów podczas aplikacji (rozpylania) oraz emisją poaplikacyjną [1]. Dryf natrysku (ang. *spray drift*) jest definiowany jako strata podczas aplikacji, mierzona w pobliżu opryskiwanego miejsca w czasie od osadzenia się do paru minut po aplikacji [3]. Dryf zależy od cech charakterystycznych natrysku takich jak: lotność i lepkość preparatu pestycydowego, wyposażenie i zastosowanie techniczne, warunki pogodowe w trakcie rozpylania (prędkość i kierunek wiatru, temperatura, wilgotność względna, stałość atmosferyczna w miejscu aplikacji) oraz umiejętności rozpylającego [4]. Szacuje się, że 30-50 % ilości pestycydów jest tracona podczas aplikacji i przedostaje się do atmosfery. Pod terminem emisja poaplikacyjna kryje się takie zjawisko jak: parowanie pestycydów z powierzchni gleby lub roślin i erozja wietrzna gleby [5-10]. Cząstki gleby zawierają zaadsorbowane pestycydy, które przedostają się do troposfery i mogą w niej występować przez kilka dni lub tygodni po ich aplikacji.



Rysunek 1. Schemat obiegu pestycydów w przyrodzie [1]

Pestycydy w atmosferze, w zależności od ich trwałości, mogą ulegać degradacji lub być transportowane na duże odległości i osadzone. Po aplikacji pestycydy występują w atmosferze w fazie gazowej, zaadsorbowane na cząstkach stałych lub są rozpuszczone w parze wodnej.

Schematy obiegu pestycydów w przyrodzie przedstawiono na rysunku 1 i 2.



Rysunek 2. Obieg pestycydów w środowisku [1]

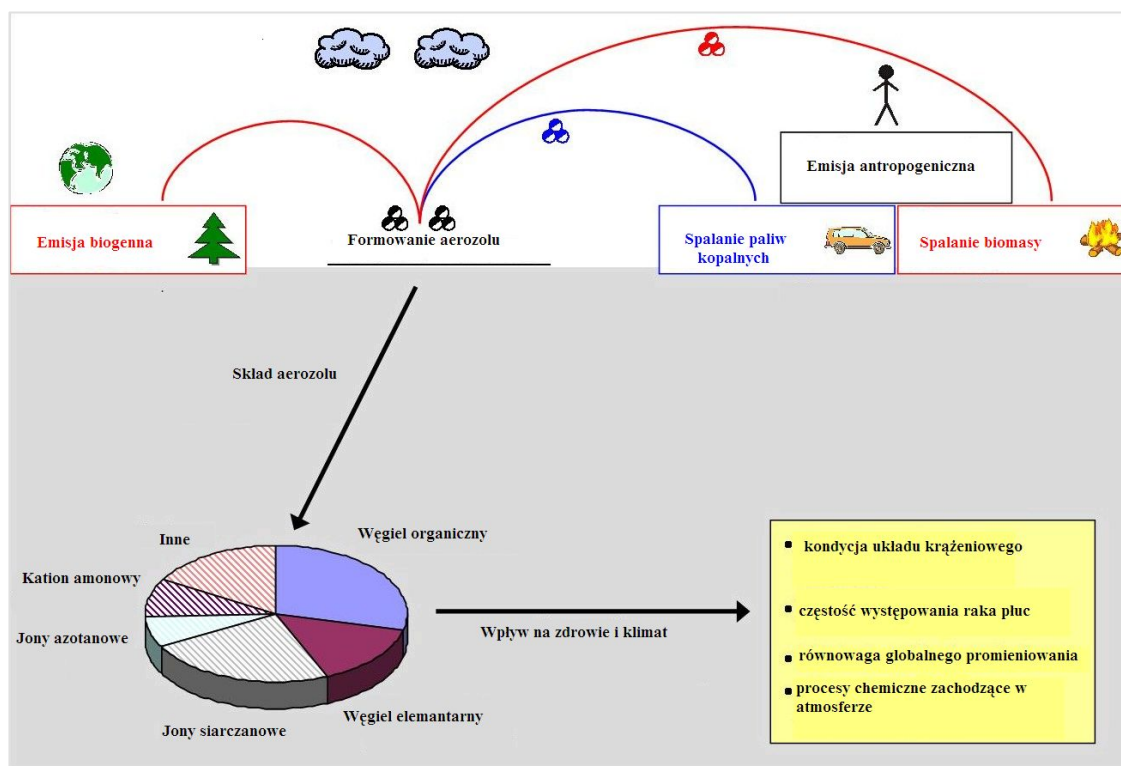
Średniolotne związki organiczne obecne w atmosferze, takie jak pestycydy, są jednocześnie obecne w fazie gazowej i zawieszanej. Podział pomiędzy te fazy zależy od fizykochemicznych właściwości związków, takich jak ciśnienie par i rozpuszczalność w wodzie. Wpływ na ten podział mają również czynniki środowiskowe, zwłaszcza temperatura, wilgotność oraz natura i zawartość materii zawieszanej. Podział pomiędzy materię i fazę gazową jest ważny ze względu na los środowiskowy tych związków w powietrzu, głównie wpływu na zawartość w osadzie suchym i mokrym, degradację fotochemiczną i transport atmosferyczny [11-15].

Oznaczanie zawartości pestycydów w powietrzu jest przykładem fizycznej analityki specyjnej rozumianej jako identyfikacja form fizycznych i chemicznych analitu i ich ilościowe oznaczenie w badanej próbce. Ten typ analityki specyjnej jest niezwykle ważny, np. z punktu widzenia badań procesów chemicznych i biochemicznych zachodzących w poszczególnych elementach środowiska [16].

Oznaczanie zawartości pestycydów w powietrzu jest niezmiernie ważne, gdyż transport atmosferyczny jest jednym z podstawowych źródeł zanieczyszczenia środowiska pestycydami, w tym terenów nawet bardzo odległych od miejsc, w których je zastosowano.

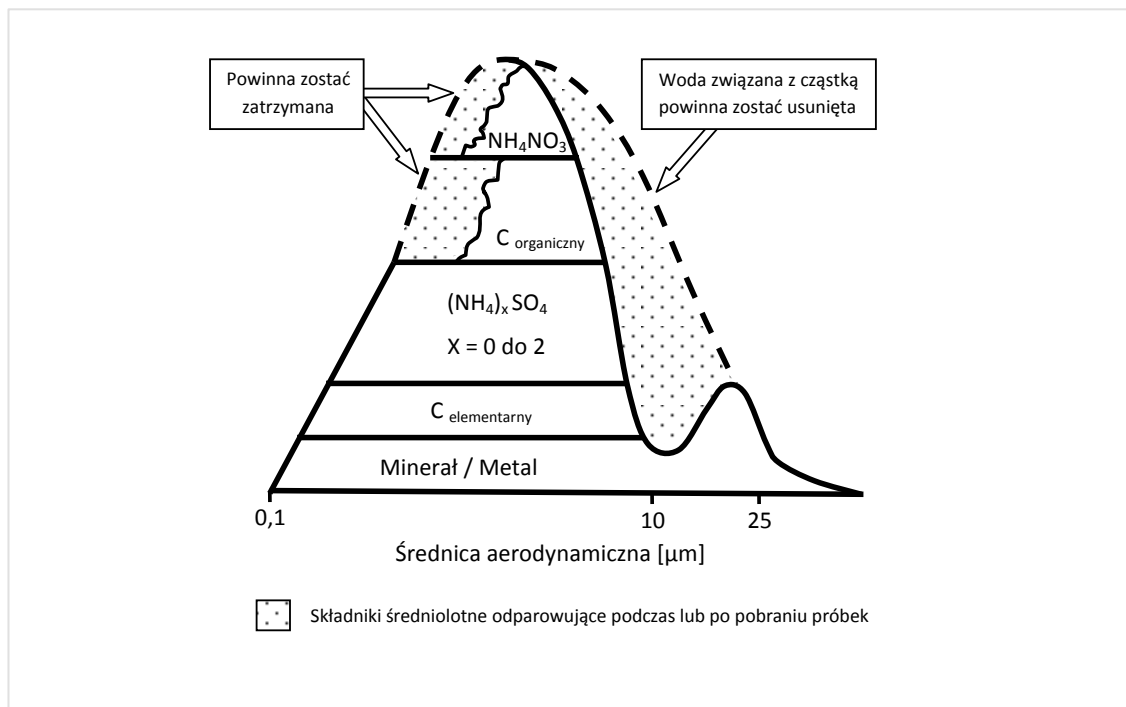
Pestycydy charakteryzują się różnymi właściwościami fizycznymi i chemicznymi oraz niską zawartością w próbkach środowiskowych, dlatego do ich oznaczania w środowisku wymagana jest specjalna procedura analityczna, umożliwiająca wykrywanie jednocześnie dużej liczby związków. W wielu przypadkach podczas oznaczania pestycydów konieczna jest izolacja związków ze złożonej matrycy oraz ich wzbogacanie przed oznaczeniem końcowym.

Analiza próbek powietrza jest bardziej skomplikowana niż próbek wody czy gleby. Do badania próbek powietrza potrzebne są urządzenia, które oddzielają fazę gazową od cząstek stałych (pyłu, kurzu). Przez urządzenia te przepuszczane są duże objętości powietrza a pestycydy adsorbowane są na stałych sorbentach, przy czym w fazie gazowej występują niewielkie ilości pestycydów. Oznaczanie pestycydów w powietrzu najczęściej przeprowadza się w opadach atmosferycznych lub w pyłach.



Rysunek 3. Źródła emisji pyłu zawieszonego, jego skład oraz wpływ na zdrowie i klimat

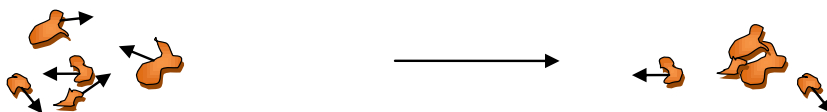
Pył PM (ang. *particulate matter*) jest jednym z potencjalnych zagrożeń zdrowia wywołanych zanieczyszczeniem powietrza. Cząstki zawarte w powietrzu dostają się do niego poprzez emisję pierwotną lub w wyniku emisji wtórnej (różne reakcje zachodzące podczas transportu gazów oraz lotnych związków organicznych na odległość) (rysunek 3).



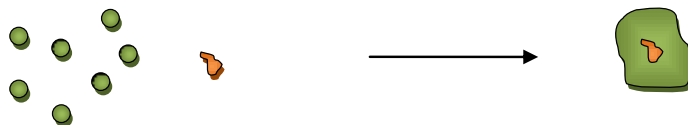
Rysunek 4. Główne składniki średniolotne i nielotne w $\text{PM}_{2,5}$

Procesy formowania się pyłu to:

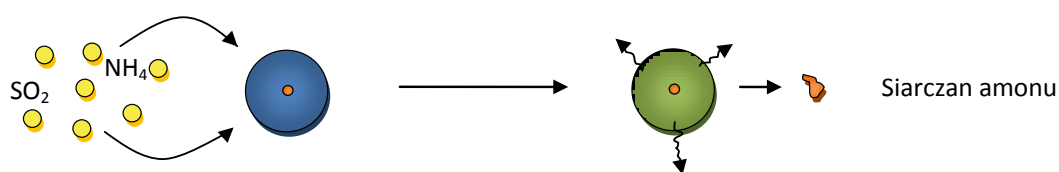
- a) koagulacja: cząstki zderzają się ze sobą tworząc większe ziarna,



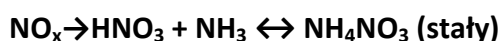
b) kondensacja: gazy kondensują się na małej cząstce stałej i tworzą ciekłą kroplę,



c) procesy chmura/mgła: gazy rozpuszczają się w kropli wody i reagują chemicznie; cząstki stałe powstają gdy woda odparuje,



d) reakcje chemiczne: gazy reagują ze sobą tworząc cząstki (przy odpowiednich warunkach temperatury i wilgotności względnej).



Atmosferyczny pył zawieszony składa się z mieszaniny stałych cząstek, które są wprowadzane do atmosfery ze źródeł antropogenicznych i przyrodniczych i posiada zróżnicowane właściwości morfologiczne, fizyczne i chemiczne, w zależności od miejsca występowania (rysunek 4). PM zawiera jony nieorganiczne, związki metaliczne, węgiel i związki organiczne. Frakcja organiczna może być bardzo złożona i zawierać setki związków organicznych. Pierwotne cząstki są emitowane bezpośrednio przez źródło. Wtórne cząstki są formowane z gazów poprzez reakcję chemiczną w atmosferze. Bierze w tym udział tlen atmosferyczny, para wodna, ozon, rodniki takie jak wodorotlenowy

i azotanowy oraz zanieczyszczenia: ditlenek siarki, tlenki azotu oraz gazy organiczne pochodzące ze źródeł naturalnych i antropogenicznych.

Wybór frakcji PM_{10} i $PM_{2,5}$ (respirabilne frakcje pyłu zawieszonego z aerodynamicznym zakresem średnic mniejszych niż 10 i 2,5 μm odpowiednio), a nie całkowitej ilości pyłu zawieszonego (TSP - *total suspended particulate*) jako wskaźników zanieczyszczenia powietrza oparto na oddziaływaniu zdrowotnym, gdyż właśnie te małe cząstki są w stanie dostać się do płuc i mieć wpływ na zdrowie i życie człowieka [17-22].

3. Akty prawne dotyczące stosowania pestycydów

Ze względu na niebezpieczny wpływ pestycydów na środowisko ich stosowanie jest uregulowane prawnie. Ma to na celu głównie ograniczenie lub całkowite zaprzestanie stosowania najniebezpieczniejszych środków, a także poprawienie jakości żywności. Decyzje o tym, w jakim stopniu dany pestycyd może być stosowany, podejmowane są na podstawie wyników wielu badań sprawdzających, m.in. ich właściwości chemiczne i fizyczne, wpływ na środowisko, toksyczność, ekotoksyczność i pozostałości w żywności.

Do najważniejszych regulacji prawnych, dotyczących stosowania pestycydów na terenie Unii Europejskiej i w Polsce należą [23]:

- Dyrektywa 91/414/EEC,
- Dyrektywa o zapobieganiu wypadkom – 1996/82/EC,
- Dyrektywa o środkach odżywczych dla dzieci – 1996/5/EEC i 1991/321/EEC,
- Dyrektywa o biotruciznach – 1998/8/EEC,
- Dyrektywa o klasyfikacji i oznakowaniu – 1999/45/EEC,
- Dyrektywa o wodzie pitnej – 1980/778/EEC,
- Przepisy EFSA – EC(02)178,
- Środki zakłócające działanie hormonów – COM(01)262,
- Dyrektywa o odpowiedzialności za środowisko – 2002/17/EEC,
- Dyrektywa o zasadach gospodarki wodnej – 2000/60/EEC,
- Ustawa z dnia 12 lipca 1995 r. o ochronie roślin uprawnych (Dz.U. 02.171.1398),
- Ustawa z dnia 11 stycznia 2001 o substancjach i preparatach chemicznych (Dz. U. z 2001 r. nr 11, poz. 84, z późniejszymi zmianami),
- Rozporządzenie Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi z dnia 5 marca 2002 r. w sprawie szczegółowych zasad wydawania zezwoleń na dopuszczenie środków ochrony roślin do obrotu i stosowania (Dz.U. z dnia 18 marca 2002 r.),

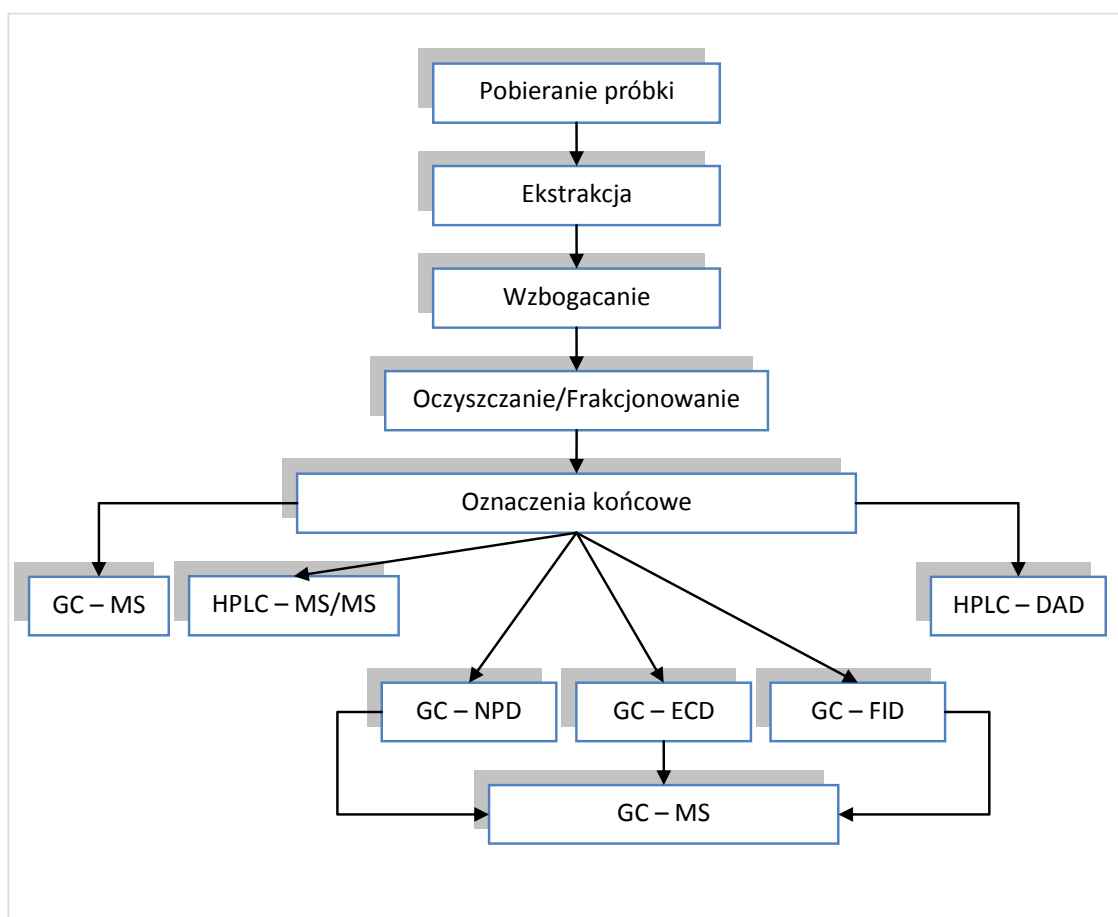
- Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 2 września 2003 r. w sprawie kryteriów i sposobów klasyfikacji substancji i preparatów chemicznych (Dz.U. nr 171, poz. 1666 z późniejszymi zmianami,
- Ustawa z dnia 18 grudnia 2003 r. o ochronie roślin (Dz.U. z 2004 r. Nr 11, poz. 94 i 96),
- Rozporządzenie Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi z dnia 4 października 2001 r. w sprawie wymagań technicznych dla opryskiwaczy. (Dz. U. z dnia 18 października 2001 r.),
- Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 19 grudnia 2002 r. w sprawie najwyższych dopuszczalnych poziomów pozostałości środków chemicznych stosowanych przy uprawie, ochronie, przechowywaniu i przewozie roślin, które mogą znajdować się w środkach spożywczych lub na ich powierzchni bez szkody dla zdrowia lub życia człowieka (Dz.U. z dnia 10 lutego 2003 r.),
- Rozporządzenie Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi z dnia 24 czerwca 2002 r. w sprawie bezpieczeństwa i higieny pracy przy stosowaniu i magazynowaniu środków ochrony roślin oraz nawozów mineralnych i organiczno - mineralnych (Dz.U. z dnia 4 lipca 2002 r.),
- Polska Norma z dnia 19 kwietnia 1999r. PN-C-4657 Środki Ochrony Roślin. Pakowanie, składowanie i transport.

4. Informacje literaturowe o metodach stosowanych do oznaczania pestycydów w próbkach atmosferycznych

Pestycydy w atmosferze mogą być oznaczane w dwóch rodzajach próbek:

- w próbkach pyłów atmosferycznych,
- w próbkach fazy gazowej powietrza.

Schemat oznaczania pestycydów w atmosferze przedstawia rysunek 5.



Rysunek 5. Schemat oznaczania pestycydów w atmosferze [1]

4.1. Metody pobierania próbek

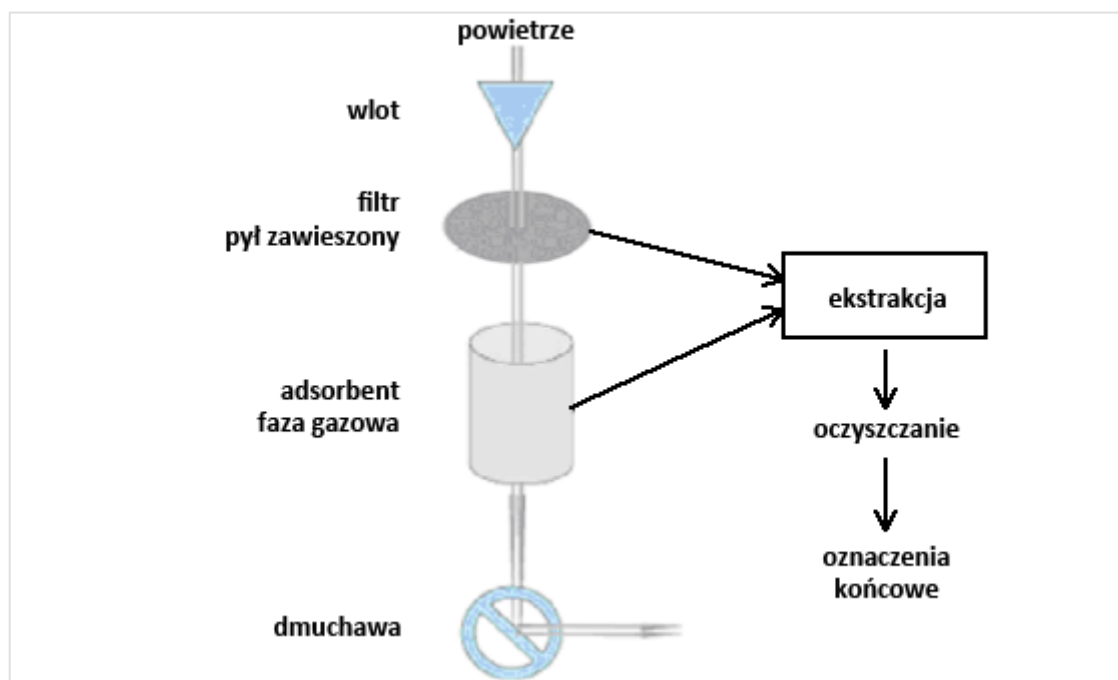
Najpopularniejsze metody pobierania próbek powietrza w celu oznaczenia pestycydów można podzielić na dwie kategorie: metody dynamiczne [24] i pasywne (dyfuzyjne) [25,26].

Konwencjonalne metody pobierania próbek analitów z grupy pestycydów z fazy gazowej polegają na przepuszczeniu określonej objętości powietrza przez stały sorbent. Do tego celu potrzebne są pompy i przepływomierze. Drogie pompy i konieczność częstego kalibrowania przepływomierzy stwarzają duże problemy przy pobieraniu próbek gazowych w sposób profesjonalny. Anality zatrzymane na sorbentach (oprócz techniki desorpcji termicznej) wymagają chemicznej desorpcji z zastosowaniem drogich i potencjalnie toksycznych rozpuszczalników. Czas pobierania próbki jest uwarunkowany czułością metody i objętością przebiecia stosowanych sorbentów przez oznaczane anality. Aby pobierać próbki bez konieczności wykorzystywania toksycznych rozpuszczalników i drogich pomp potrzebny jest próbnik powietrza bez używania zasilania [27].

4.1.1. Pobieranie dynamiczne

Pobieranie dynamiczne umożliwia „wychwycenie” pestycydów obecnych w fazie gazowej i zawieszonych poprzez pompowanie powietrza przez filtr pokryty stałym adsorbentem. Pestycydy obecne w pyłach zawieszonych są zatrzymywane na filtrze, podczas gdy te obecne w fazie gazowej są adsorbowane przez sorbent (rysunek 6). Pestycydy obecne w powietrzu zewnętrznym mogą być pobierane przy użyciu próbników niskoobjętościowych (LVs) lub wysokoobjętościowych (HVs).

Stężenie pestycydów w atmosferze zawiera się w przedziale od $0,1 \text{ pg}\cdot\text{m}^{-3}$ do $10 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ dla pojedynczego pestycydu [28]. Ze względu na tak niskie stężenie pestycydów w atmosferze do pobierania próbek stosuje się częściej próbniki wysokoobjętościowe, aby większa ilość powietrza została przez nie przepuszczona (zdolne do uzyskania przepływu od 13 do $30 \text{ m}^3\cdot\text{h}^{-1}$) [29,30].



Rysunek 6. Schemat typowego próbnika dynamicznego [31]

Tabela 3 przedstawia dane dotyczące objętościowego natężenia przepływu i czasu pobierania próbek stosowane w różnych badaniach monitorowania pestycydów w atmosferze. Ponadto, tabela zawiera informacje dotyczące rodzaju filtrów i sorbentów oraz klas oznaczanych pestycydów.

Tabela 3. Rodzaje filtrów i sorbentów

Natężenie przepływu [$\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$]	Czas pobierania [h]	Typ filtra	Adsorbent	Pestycydy	Lit.
12,6-25,8	5,5-9	GFF, 20 cm × 25 cm	XAD-2, 100 g, s-PUF	9 pestycydów z różnych klas	[32]
11-15	24	GFF, 30 cm	XAD-2, 20 g	11 pestycydów z różnych klas	[12]
26	23	QFF, 78 / 516 cm^2	PUF	9 pestycydów chloroorganicznych (OCP)	[33]
15	168	GFF, 10,2 cm	XAD-2, 10 g, s-PUF	40 pestycydów z różnych klas	[34]

Natężenie przepływu [m ³ ·h ⁻¹]	Czas pobierania [h]	Typ filtra	Adsorbent	Pestycydy	Lit.
18,5	12	QFF, 10,5 cm	XAD-2, s-PUF	23 pestycydy z różnych klas + OCP	[35]
30	24	QFF	PUF	OCP	[36]
4,6	24	QFF, 9 cm	-	OCP	[37]
42	24	GFF	PUF, 827cm ³	OCP	[38]
5,8-29,1	24	GFF, 30 cm	XAD-2, 20 g	11 pestycydów z różnych klas	[39]
1,1-15	24-168	QFF	PUF	52 pestycydy z różnych klas	[40]
12,5	168	GFF	XAD-2, 25 ml, s-PUF	10 herbicydów	[41]
8,33	84	GFF, 10,2 cm	XAD-2, 25 ml, s-PUF	2 herbicydy	[42]
10-15	24-72	GFF, 30 cm	PUF	OCP	[43]
20,8	24	GFF, 10 cm	PUF	24 OCP	[44]
34	24	QFF	XAD-2	OCP	[45]
2,3/12,5	24/48	QFF	XAD-2	15 pestycydów z różnych klas	[46]
8,33	84	GFF	XAD-2, 25 ml, s-PUF	2 herbicydy	[47]
10-15	24	GFF, 30 cm	XAD-2, 20 g	27 pestycydów z różnych klas	[48]
12-48	24	GFF	XAD-2, 40 g	51 pestycydów z różnych klas	[49]
10,4	24	QFF, 10,2 cm	PUF	20 OCP	[50]

Natężenie przepływu [$\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$]	Czas pobierania [h]	Typ filtra	Adsorbent	Pestycydy	Lit.
10-15	24	GFF, 30 cm	XAD-2, 20 g	28 CUP	[51]
16	168	GFF, 10,2 cm	XAD-2, 7 g + Tenax TA, s-PUF	13 OP + 13 produktów degradacji	[52]
16	168	GFF, 10,2 cm	XAD-2, 7 g + Tenax TA, s-PUF	3 fungicydy	[53]
8,33	84	GFF, 10,2 cm	XAD-2, 25 ml, s-PUF	5 fungicydów	[54]
30	24	GFF, 15 cm	-	9 pestycydów z różnych klas	[55]
34	24	QFF	XAD-2, 40 g	OCP	[56]
0,35	18-67	GFF, 9 cm	PUF	OCP	[57]
12-18	24	QFF	PUF	OCP	[58]

Całkowita objętość pobieranych próbek zawierała się w przedziale 220-2700 m^3 z czasem pobierania od 12 godzin do 7 dni. Można z tych danych wywnioskować, że czas pobierania próbek zależy od przeznaczenia pobierania, natężenia przepływu przez próbnik i granicy wykrywalności metody analitycznej.

W niektórych badaniach zostały użyte próbniki niskoobjętościowe do monitorowania pestycydów w powietrzu zewnętrznym. Jednakże próbniki niskoobjętościowe (natężenie przepływu od 0,03 - 3,6 $\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$) są używane głównie do badań związanych z procesem parowania zarówno wewnątrz pomieszczeń [59,60] jak i na terenach rolniczych [7-9]. Wykorzystywane są także do badania dryfu [61,62], powietrza wewnątrz szklarni [63,64] lub badania powietrza w miejscach pracy [65-67].

Jako alternatywę dla próbników wysokoobjętościowych [68-70], do pobierania próbek powietrza w celu oznaczania średniolotnych związków organicznych, niektórzy autorzy proponują użycie dyfuzyjnego systemu denudacyjnego (połączenie dynamicznego procesu przepuszczenia strumienia próbki gazów przez rurkę bądź

zestaw rurek i dyfuzji składników ze strumienia do powierzchni ścianek pokrytych medium zatrzymującym) [71-73]. Najczęściej denudery mają kształt pierścieniowy i składają się z serii ułożonych współosiowo szklanych rurek pokrytych odpowiednim adsorbentem, przez które przepływa powietrze. Średniolotne związki organiczne usuwane są ze strumienia powietrza na zasadzie dyfuzji do warstwy adsorbentu. Pył, który dyfunduje znacznie wolniej od gazowych cząstek, jest zbierany na filtr umieszczony na dole denudera [74]. Inne konstrukcje mogą zawierać także kapilary [75,76] lub równoległe płytki [77]. Denudery dyfuzyjne są próbnikami niskoobjętościowymi z natężeniem przepływu od 6 do 17 l·min⁻¹ i czasem pobierania próbek trwającym od 2 do 48 h. Ta technika jest wykorzystywana najczęściej do oznaczania stężenia w powietrzu lub badania podziału gaz/pył zawieszony różnych średniolotnych związków organicznych takich jak: wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne [74,78,79], polichlorowane bifenyle [75], pestycydy chloroorganiczne [71] czy związki karbonylowe [72,80].

4.1.2. Materiały do pobierania próbek

Pestycydy obecne w pyłe zawieszonym zatrzymywane są przy użyciu filtrów szklanych (GFF) lub filtrów kwarcowych (QFF). Ich średnica waha się w granicach od 9 do 30 cm, w zależności od użytego próbniaka.

Istnieje kilka adsorbentów wykorzystywanych do pobierania pestycydów występujących w fazie gazowej w powietrzu zewnętrznym. Najczęściej używana jest hydrofobowa polimerowa żywica Amberlite XAD-2. Jest to hydrofobowy usieciowany sorbent kopolimer polistyrenowy, z dużą powierzchnią właściwą (300 m²·g⁻¹). Oddziaływania z analitami oparte są na siłach Van der Waalsa i oddziaływaniach π-π pierścieni aromatycznych [81].

XAD-2 jest uniwersalnym adsorbentem, bardzo skutecznym do pobierania herbicydów, fungicydów i insektycydów. Generalnie, 10 - 40 g żywicy stosuje się do izolacji pestycydów obecnych w fazie gazowej z objętości 2000 m³ powietrza. Żywica jest stosowana samodzielnie bądź umieszczana pomiędzy cylindrami z pianki poliuretanowej (PUF). W tej drugiej formie jest ona wykorzystywana do monitorowania różnych klas pestycydów, takich jak wycofane z użycia pestycydy chloroorganiczne, pestycydy fosforoorganiczne, triazyny i ftalamidy.

Kolejnym stosowanym adsorbentem jest XAD-4. XAD-4 jest polimerowym adsorbentem występującym w handlu w postaci białych nierozpuszczalnych kuleczek. Jest to niejonowy, usieciowany polimer, który posiada właściwości adsorpcyjne dzięki strukturze „makrosiateczki” (zawiera jednocześnie ciągłą fazę polimerową i ciągłą fazę porowatą), dużej powierzchni właściwej ($800 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) i aromatycznej naturze tej powierzchni.

Pomimo tego, że XAD-4 w większości badań monitoringowych nie jest używany, stosowany jest jednak w niektórych badaniach, w których porównuje się zdolność „wyłapywania” analitów przez różne stałe sorbenty [62].

Pianka poliuretanowa jest typem pianki używanej generalnie do tapicerki meblowej, poduszek i materacy. Jest biała i zmienia kolor na żółty pod wpływem światła. Jest łatwa w użyciu, niedroga i składa się głównie z polieteru o gęstości $0,0225 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ [82]. PUF jest często wykorzystywana w badaniach mających na celu monitorowanie pestycydów chloroorganicznych i innych zanieczyszczeń, takich jak polichlorowane bifenylole itd.

Innym stosowanym sorbentem jest porowaty polimer Tenax TA [61]. Jest to żywica zbudowana z tlenku 2,6-difenylowego z małą powierzchnią właściwą ($35 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) i niskim powinowactwem do wody. Jest on używany łącznie z XAD-2 do monitorowania fungicydów. Jest to tradycyjny sorbent do pobierania średnio- i wysokowrzących związków i jest wykorzystywany do pobierania związków z fazy gazowej w niskoobjętościowych próbnikach [62,83,84,85].

W przypadku pobierania jedynie pyłu zawieszonego często wykorzystuje się frakcjonowanie pobieranych próbek ze względu na średnice cząstek. Powodem frakcjonowania jest różnica we właściwościach chemicznych i fizycznych tych frakcji. Frakcja drobnoziarnista ($< 2,5 \mu\text{m}$) ma często odczyn kwaśny, natomiast frakcja gruboziarnista ($> 2,5 \mu\text{m}$) ma charakter zasadowy. Frakcjonowanie minimalizuje oddziaływanie pomiędzy cząstkami o innym odczynie. Stosuje się także impaktory kaskadowe (impingery, absorbery). Działają one na zasadzie przepływu zapyłonego powietrza przez kolejne dysze o zmniejszającej się średnicy. Dzięki temu, na każdym etapie następuje zwiększenie prędkości liniowej strumienia powietrza i rozdzielenie odpowiednich frakcji pyłów w poszczególnych stopniach impaktora wielostopniowego. W przypadku dużych stężeń pyłów w gazach do pobierania próbek stosuje się cyklony

kaskadowe. Cyklony kierują gaz obciążony pyłem stycznie do cylindrycznego elementu, dzięki czemu cząstki, na skutek działania siły odśrodkowej, wyrzucane są ze strumienia gazu na wewnętrzną ściankę cylindra.

4.1.3. Pasywne pobieranie próbek

Pasywny próbnik powietrza (PAS) to urządzenie do izolacji analitów z atmosfery bez pomocy pompy, składające się z medium sorbującego, które posiada dużą zdolność zatrzymywania analitów. Takie próbki pozwalają na pobieranie próbek w miejscach, gdzie aktywne próbki nie byłyby praktyczne w dłuższym okresie czasu z powodu braku zasilania w elektryczność [26]. Próbki pasywne są zdolne do pobierania tylko wolnych gazowych zanieczyszczeń, a czas pobierania próbek waha się od kilku tygodni do kilku miesięcy. Czas ten jest znacznie dłuższy od zwykłego czasu pobierania próbek przy użyciu dynamicznych próbników.

Próbniki pasywne są wykorzystywane do pobierania z powietrza różnych analitów [86-88]. Większość badań, w których używa się PAS do monitorowania pestycydów w powietrzu zewnętrznym skupia się na pobieraniu pestycydów chloroorganicznych, łącznie z innymi trwałymi zanieczyszczeniami organicznymi (POP). Materiałami wykorzystywanymi do pobierania próbek są głównie krążki z pianki poliuretanowej, urządzenia z półprzepuszczalnymi membranami (SPMD), próbki ze szkła pokrytego polimerem (POG) oraz żywica XAD.

Tabela 4 przedstawia przegląd ostatnich badań monitoringowych zawartości pestycydów chloroorganicznych w powietrzu zewnętrznym z wykorzystaniem PAS.

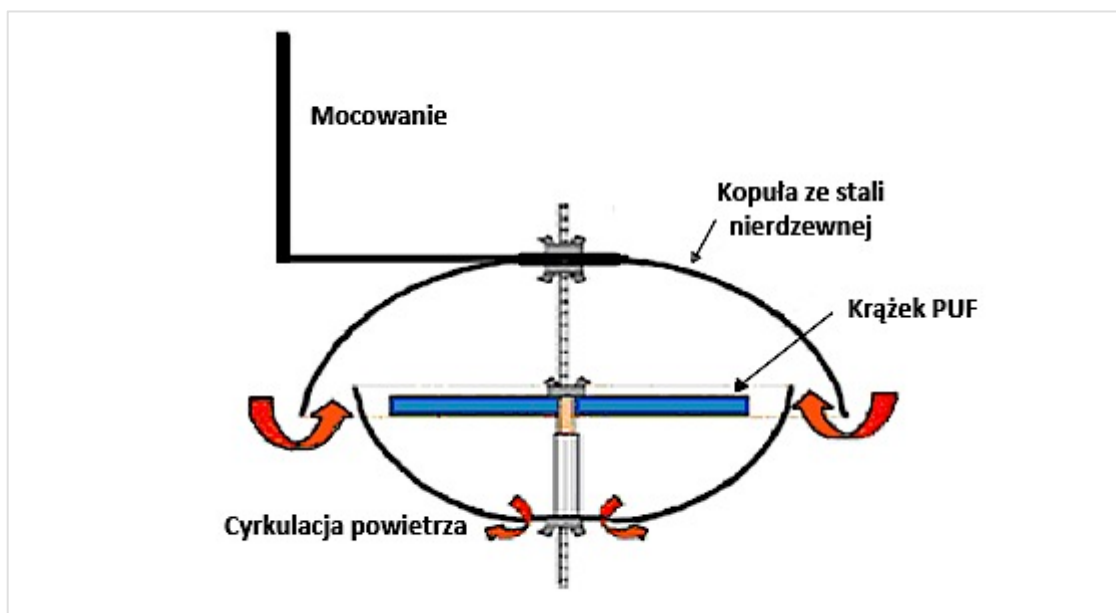
Tabela 4. Przegląd badań monitoringowych zawartości pestycydów z wykorzystaniem PAS

Typ	Czas pobierania (natężenie pobierania) [m ³ · dzień ⁻¹]	Rodzaj badań (Kraj)	Stężenie [pg · m ⁻³]	Lit.
Krążki PUF	4 miesiące	Sezonowe stężenia w powietrzu (Kanada)	0,35-1283	[89]

Typ	Czas pobierania (natężenie pobierania) [m ³ · dzień ⁻¹]	Rodzaj badań (Kraj)	Stężenie [pg · m ⁻³]	Lit.
	6 tygodni (3,4)	Monitoring na skalę kontynentu (Europa)	<0,4-390	[90]
	4 miesiące (3,1)	Monitoring Wielkich Jezior (Kanada i USA)	15-430	[91]
	2 miesiące (4,8)	Badanie stężenia w odległym miejscu	0,6-7	[92]
	28 dni (3-4)	Wpływ na źródła lokalne (Czechy)	20-120	[93]
Krażki PUF/SPMD	4 miesiące	Ocena kierunku miasto – wieś (Kanada)	0,17-817	[94]
SPMD	7 dni	Ocena jakości powietrza (Hiszpania)	1-2	[95]
XAD-2	1 rok (1)	Atmosferyczna degradacja i transport na duże odległości	0,07-260	[96]
	5-8 miesięcy	Monitoring w trzech wiejskich lokalizacjach (Kanada)	0,6-66	[97]
POG	7 dni	Krótkoterminowa zmienność przestrzenna (Europa)	0-1775	[98]
	7 dni (3)	Pionowy profil atmosfery (Kanada)	0,75-730	[99]
PDMS	14 dni (0,0025/0,017)	Kontrola zanieczyszczonego obszaru (Niemcy)	19500-7469000	[100]

W większości pasywnych próbników stosuje się krążki z pianki poliuretanowej. PUF jest także regularnie używane jako sorbent w urządzeniach wykorzystujących dynamiczną metodę pobierania próbek. Ze względu na swoje właściwości PUF stosuje się także w pasywnych próbnikach w postaci krążków. Pasywne próbniiki składają się z krążków z pianki poliuretanowej umieszczonych w nakrytych kopułą pojemnikach (komorach) ze stali nierdzewnej, w celu zredukowania wpływu prędkości wiatru

na szybkość pobierania (rysunek 7)[101]. Takie urządzenia stosuje się także aby ochronić krążki poliuretanowe przed opadami, bezpośrednim osiadaniami pyłu i światłem UV [90].



Rysunek 7. Schemat typowego pasywnego próbnika zawierającego krążek z pianki poliuretanowej [31, 93]

Teoria pasywnego pobierania próbek za pomocą próbnika z krążkiem z pianki poliuretanowej (PUF) [101-104]

Ze względu na to, iż konstrukcja pasywnych próbników najczęściej składa się z pojemników w postaci ochronnych komór, przenoszenie masy z dużej ilości powietrza do wnętrza próbnika może być przedstawione jako trzystopniowy proces:

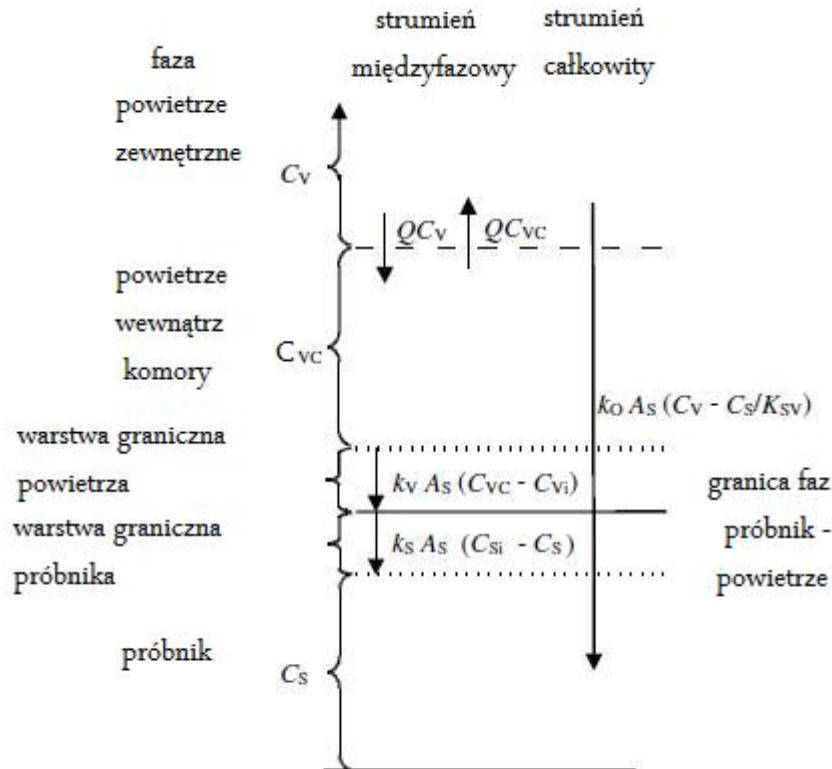
- przeniesienie z dużej ilości powietrza do objętości powietrza w środku komory,
- z powietrza w środku komory do granicy faz próbnik – powietrze,
- z granicy faz próbnik - powietrze do fazy próbnika.

W pobliżu granicy faz próbnik – powietrze przenoszenie poprzez mieszanie burzliwe traci stopniowo znaczenie na rzecz dyfuzji molekularnej.

Na granicy faz i w próbniku, dyfuzja molekularna jest jedynym mechanizmem przenoszenia.

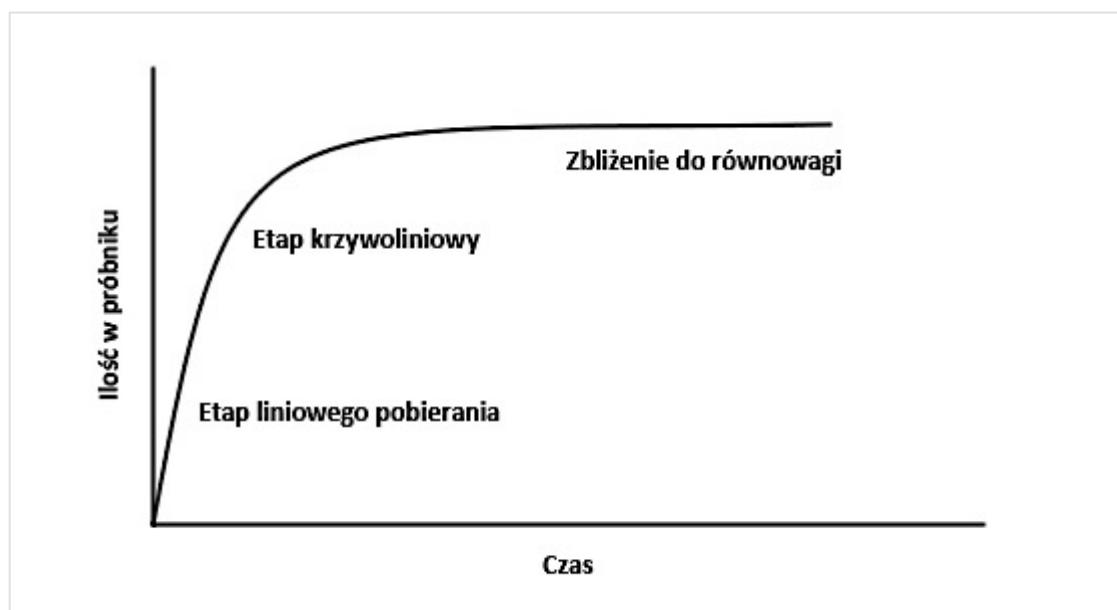
Pierwsze prawo Fick'a (rysunek 8) opisuje dyfuzję molekularną wewnątrz fazy jako strumień F , który jest funkcją współczynnika dyfuzji D , przecinający obszar dzielący A , i gradient stężeniowy dC/dx , prostopadły do A :

$$F = -D \cdot A \cdot dC/dx \quad (1)$$



Rysunek 8. Schemat strumieni mas pomiędzy powietrzem zewnętrznym i próbnikiem pasywnym

Wymiana substancji chemicznych pomiędzy próbnikiem pasywnym i atmosferą może być przedstawiona w postaci trzech stopni. Początkowe pobieranie może przebiegać liniowo a następnie przechodzi w etap krzywoliniowy zanim osiągnie równowagę (rysunek 9).



Rysunek 9. Teoretyczna krzywa pobierania analitów dla pasywnego próbnika powietrza pokazująca liniowy, krzywoliniowy i bliski równowagi etap pobierania

Technika pasywnego pobierania próbek opiera się na dyfuzji analitów z fazy gazowej do medium pobierającego na zasadzie różnicy w lotności oznaczanych analitów w dwóch mediach. Idealne medium pobierające powinno posiadać 100 % wydajność pobierania. W rzeczywistości większość mediów nie posiada takiej wydajności. Kiedy próbnik pasywny jest stosowany w powietrzu zewnętrznym, przepływ analitów z powietrza do medium jest kontynuowany aż do ustabilizowania się równowagi w systemie. Muszą być spełnione różne warunki aby można było zastosować tę metodę w terenie. Po pierwsze, próbnik nie powinien pozwalać na desorbowanie analitów z powrotem do powietrza. Po drugie, szybkość pobierania pasywnego musi pozostawać stała podczas pobierania aby zapewnić miarodajne, ilościowe wyniki. Jednakże dla pasywnego próbnika jakim jest próbnik z krążkami z pianki poliuretanowej, w którym adsorpcja fizyczna jest procesem kontrolowanym przez to jakie anality są pobierane, ilościowy monitoring można prowadzić jedynie tak długo jak długo pobieranie pozostaje w granicach liniowego etapu. Podczas tego liniowego etapu pobierania masa analitów pobieranych przez próbnik zależy od ich stężenia w powietrzu oraz od czasu ekspozycji, a ponadto od konstrukcji próbnika, rodzaju strumienia powietrza oraz pola powierzchni medium pobierającego.

Szybkość całkowitego przenoszenia masy k przez krążek PUF i granice faz może być opisana za pomocą następującego równania:

$$\frac{1}{k} = \underbrace{\left(\frac{1}{k_A}\right)}_1 + \underbrace{\left(\frac{1}{k_{PUF} \cdot K_{PUF-A}}\right)}_2 + \underbrace{\left(\frac{A_{PUF}}{Q}\right)}_3 \quad (2)$$

gdzie:

k_A, k_{PUF} – szybkość przenoszenia masy odpowiednio w powietrzu i w krążku PUF ($\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$),

K_{PUF-A} – współczynnik podziału krążek PUF-powietrze, zakłada się, że jest przybliżony do współczynnika podziału oktanol – powietrze K_{OA} ,

Q – szybkość przepływu strumienia powietrza przez komorę pasywnego próbnika ($\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$),

A_{PUF} – pole powierzchni krążka PUF (cm^2).

Zasadniczo, gdy wartość K_{OA} jest wystarczająco duża, Q jest wystarczające i powierzchnia krążka PUF jest mała to człony 2 oraz 3 równania stają się nieznaczące i całkowite przenoszenie masy jest kontrolowane przez opór powietrza $k = k_A$. Pod tymi warunkami, szybkość zatrzymywania analitów przez krążek PUF jest równoważna szybkości pobierania minus szybkość straty i może być opisana następująco:

$$V_{PUF} \left(\frac{dC_{PUF}}{dt} \right) = k_A \cdot A_{PUF} \left(C_A - \left(\frac{C_{PUF}}{K_{PUF-A}} \right) \right) \quad (3)$$

↑
1

gdzie:

V_{PUF} – objętość krążka PUF (cm^3),

C_A – stężenie analitów w powietrzu, które jest pobierane ($\text{pg}\cdot\text{cm}^{-3}$),

C_{PUF} – stężenie analitów w krążku PUF ($\text{pg}\cdot\text{cm}^{-3}$).

W przypadku, gdy wartość członu 1 jest mała, pobieranie jest liniowe i jest funkcją k_A , A_{PUF} i C_A . W takim przypadku równanie to można przekształcić by otrzymać masę związku w krążku PUF (M , pg) w ciągu okresu pobierania (t).

$$\frac{V_{PUF} \cdot C_{PUF}}{\Delta t} = k_A \cdot A_{PUF} \cdot C_A \quad (4)$$

oraz

$$M = k_A \cdot A_{PUF} \cdot C_A \cdot \Delta t \quad (5)$$

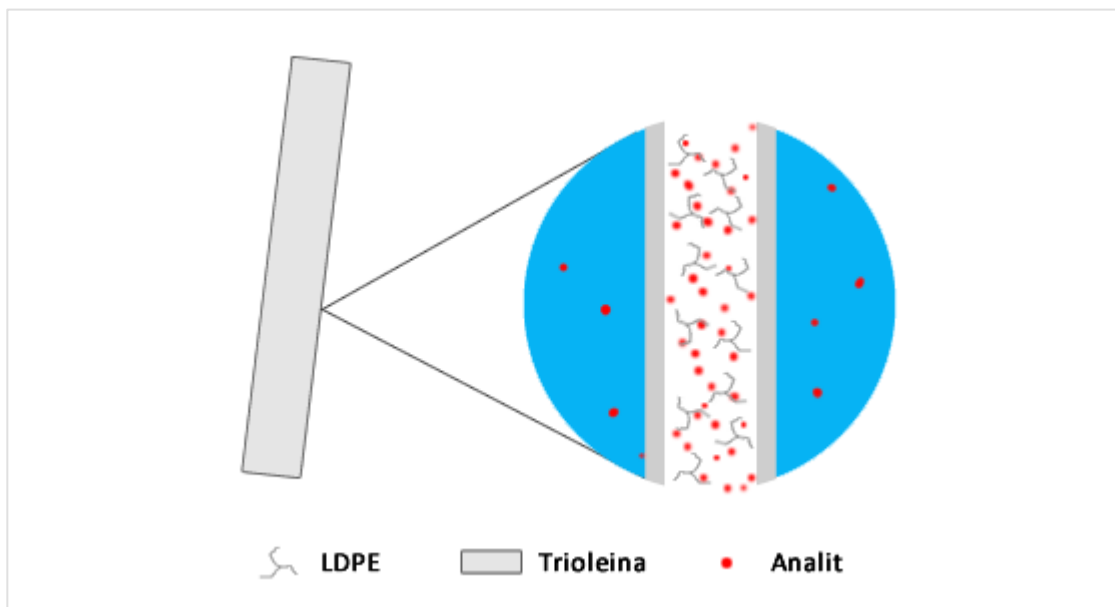
gdzie:

$$M = V_{PUF} \cdot C_{PUF}$$

Człon $k_A \cdot A_{PUF}$ określa szybkość pobierania dynamicznego (R) wyrażoną objętością na jednostkę czasu ($\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$), która jest równoważna szybkości przepływu pobierania powietrza w konwencjonalnym próbniku dynamicznym.

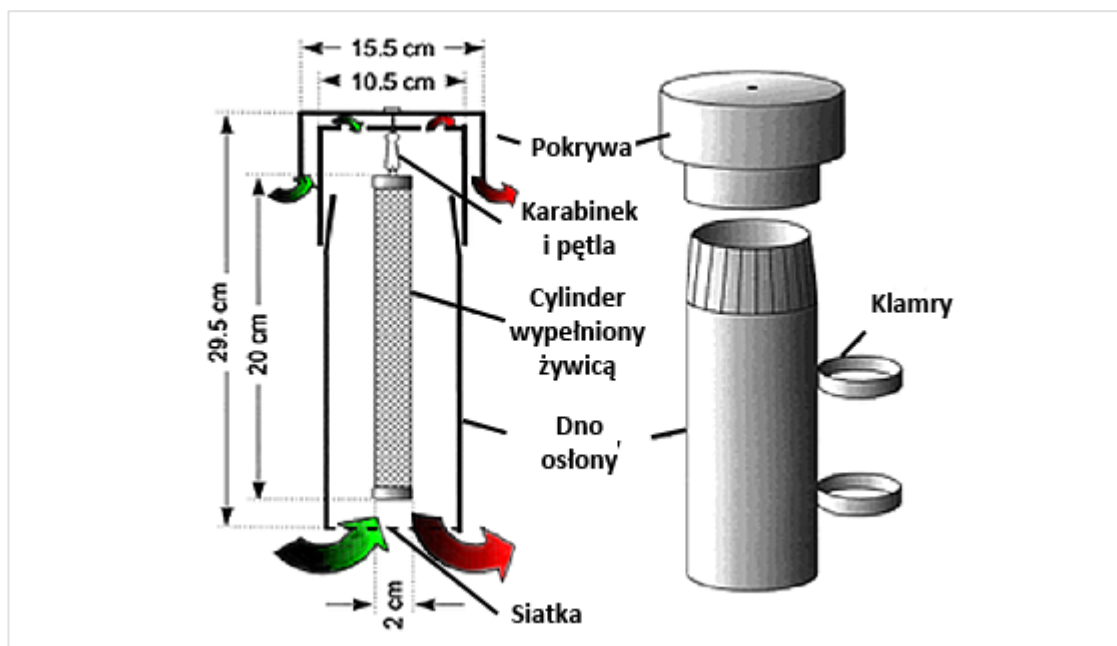
Do pobierania pestycydów z powietrza stosowano także urządzenia zawierające membrany półprzepuszczalne. W skład urządzenia zawierającego membrany półprzepuszczalne (SPMD) wchodzi torebka z polietylenu o niskiej gęstości (LDPE) (rysunek 10). Ścianka o grubości 70 – 90 μm pokryta jest trioleiną (glicerol 1,2,3-tris-cis-9-oktadecylowy). Standardowe urządzenia wykorzystujące LDPE są długości 106 cm, szerokości 2,54 cm i zawierają 1 ml trioleiny [105]. Działanie SPMD, jako próbника pasywnego, opiera się na dyfuzji związków przez polimerową membranową torebkę i kumulacji tych związków w lipofilowym rozpuszczalniku. SPMD było używane głównie do izolacji niepolarnych i umiarkowanie polarnych organicznych zanieczyszczeń z wody [25,106]. Niektórzy autorzy wykorzystywali jednak membrany również do izolacji zanieczyszczeń występujących w powietrzu zewnętrznym [107,108].

W badaniach stosowano także próbники ze szkła pokrytego polimerem (POG). Wykorzystuje się w nich cienką polimerową fazę stacjonarną (octan etylowo-winyłowy - EVA) osadzoną na stałej szklanej powierzchni [99,109].



Rysunek 10. Schemat typowego pasywnego próbnika zawierającego SPMD [25, 31]

Jak wspomniano powyżej, w próbnikach działających na zasadzie dynamicznego pobierania próbek jako medium stosowana jest zwykle żywica XAD-2. Niektóre badania prowadzono jednak wykorzystując tę żywicę w próbnikach pasywnych [97]. Próbniki składały się z cylindrów ze stali nierdzewnej wypełnionych żywicą (rysunek 11).



Rysunek 11. Próbnik pasywny z żywicą XAD-2 [97]

Próbnik z żywicą XAD-2 jest odpowiedni do uzyskiwania półilościowych informacji o stężeniu trwałych związków organicznych występujących w fazie gazowej atmosfery, włącznie z pestycydami chloroorganicznymi, w czasie od miesiąca do kilku lat.

Największym wyzwaniem w interpretacji danych uzyskiwanych dzięki próbnikom pasywnym są problemy związane z ich kalibracją.

W próbnikach pasywnych, podczas izolacji związków obecnych w fazie gazowej, mogą osiągać one stan równowagi, jeżeli czas ekspozycji będzie odpowiednio długi. Generalnie, w próbnikach pasywnych istnieją trzy odmienne fazy chemicznej izolacji. Pobieranie jest początkowo liniowe w czasie, następnie przechodzi w obszar krzywoliniowy i w końcu w fazę stałą, gdy ustalona jest równowaga pomiędzy powietrzem i medium sorbującym [102].

Zdolność do osiągnięcia równowagi i czas jej uzyskania może być różny w zależności od typu i rozmiaru próbniaka oraz stosowanego medium sorbującego. Oprócz tego, całkowita zdolność medium sorbującego do osiągnięcia stanu równowagi zależy od właściwości izolowanych związków.

Związki charakteryzujące się wysokimi współczynnikami podziału dłużej osiągają równowagę w porównaniu do tych z niskimi współczynnikami. Stężenie równowagowe zależy od współczynnika podziału medium sorbujące - powietrze, który dobrze koreluje ze współczynnikiem podziału oktanol – powietrze [94].

Pobieranie fazy gazowej może zatem być prowadzone z zastosowaniem dwóch głównych strategii: kinetycznej (liniowej) bądź pobierania równowagowego. Zależność pomiędzy ilością zanieczyszczeń zaadsorbowanych przez próbniaki pasywne i ich stężeniem w powietrzu może być opisana za pomocą modelu matematycznego [92,109,110,111].

Inną metodą izolacji analitów z powietrza jest zastosowanie mikroekstrakcji do fazy stacjonarnej (SPME). Jest to metoda bezrozpuszczalnikowa, wygodna w użyciu w warunkach polowych, prosta w obsłudze i w optymalnych warunkach nie wymagająca używania pomp. W metodzie tej zredukowana została liczba zabiegów, jakim poddawana jest próbka, gdyż łączy ona izolację analitów z matrycy, wzbogacenie próbki oraz dozowanie do kolumny chromatograficznej w jeden etap. Metoda ta polega na podziale analitów między fazę stałą (sorbent) i matrycę próbki.

Po pobieraniu (przed analizą) trwającym tyle czasu aby próbka była reprezentatywna, filtry i żywice pakuje się w czyste polietylenowe torebki i butelki, szklane słoiki z teflonową przykrywką, folię aluminiową i przechowuje w ciemności w temperaturze najczęściej $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$.

4.2. Ekstrakcja

Celem ekstrakcji jest uwolnienie pestycydów z medium sorbującego w ilości tak dużej jak to tylko możliwe, a więc jest to decydujący etap procesu analitycznego. Po etapie izolacji analitów, mogą być one ekstrahowane z filtrów i pojemników (ang. *cartridge*) oddzielnie lub razem, w zależności od tego czy badania mają na celu zbadanie podziału pestycydów pomiędzy fazę gazową i pył zawieszony czy też nie. W tym celu stosuje się następujące techniki ekstrakcji:

a) techniki rozpuszczalnikowe:

- ekstrakcja za pomocą rozpuszczalnika w aparacie Soxhleta (od 8 do 24h) lub z użyciem aparatu Soxtec [1],
- przyspieszona ekstrakcja za pomocą rozpuszczalnika (ASE, technika ta jest znana również jako PFE lub PLE) [36],
- ekstrakcja za pomocą rozpuszczalnika wspomagana wytrząsaniem (LE) - wykorzystuje zjawisko podziału analitów pomiędzy ciecz (dobry rozpuszczalnik) i ciało stałe (matrycę bądź adsorbent),
- ekstrakcja za pomocą rozpuszczalnika wspomagana ultradźwiękami (sonifikacja) (UE),
- ekstrakcja za pomocą rozpuszczalnika wspomagana promieniowaniem mikrofalowym (MAE).

b) techniki bezrozsączalnikowe:

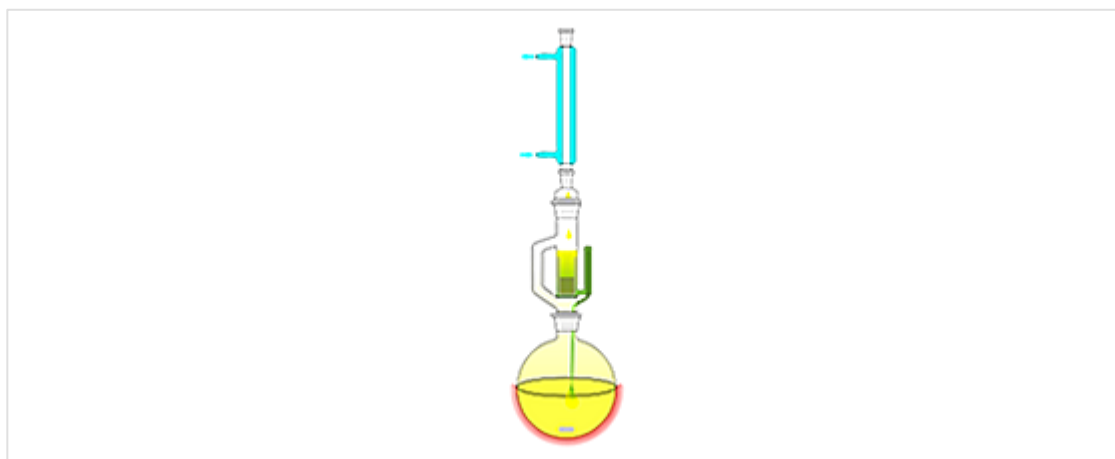
- desorpcja termiczna w strumieniu gazu obojętnego.

Techniki rozpuszczalnikowe są bardziej dokładne ale generalnie długotrwałe i prowadzą do podwyższenia granicy wykrywalności z powodu strat wywołanych na różnych etapach przygotowania (ekstrakcji, oczyszczania, wzbogacania).

W aktualnych metodykach stosuje się ekstrakcję (ciecz - ciało stałe) pestycydów zatrzymanych na filtrach i w pojemnikach przy użyciu odpowiednich rozpuszczalników organicznych. Niektórzy autorzy ekstrahują zanieczyszczenia organiczne z pyłu zawieszonego osadzonego na filtrach metodą ekstrakcji heksanem wspomaganą ultradźwiękami [33]. W celu ekstrakcji pestycydów organicznych zatrzymanych przez próbki ze szkła pokrytego polimerem EVA, rozpuszczano polimer metodą immersji (łac. *immergo* – zanurzam) w dichlorometanie [99].

Najczęstszą metodą ekstrakcji pestycydów z filtrów i pojemników używanych w aktywnych próbnikach jest jednak metoda ekstrakcji w aparacie Soxhleta (rysunek 12), gdyż jest to metoda prosta i tania, a także przyjęta w niektórych standardowych metodykach analitycznych do oznaczania pestycydów w powietrzu zewnętrznym [112-115].

Ekstrakcja w aparacie Soxhleta jest wykonywana z zastosowaniem różnych rozpuszczalników stosowanych samodzielnie (takich jak aceton lub dichlorometan) albo w mieszaninach (heksan – dichlorometan, dichlorometan – lekka ropa, cykloheksan – aceton lub heksan – aceton). Ta klasyczna technika ekstrakcji ma także wady, a mianowicie jest czaso- (6 - 24 h) i rozpuszczalnikowochołonna (250 - 700 ml).



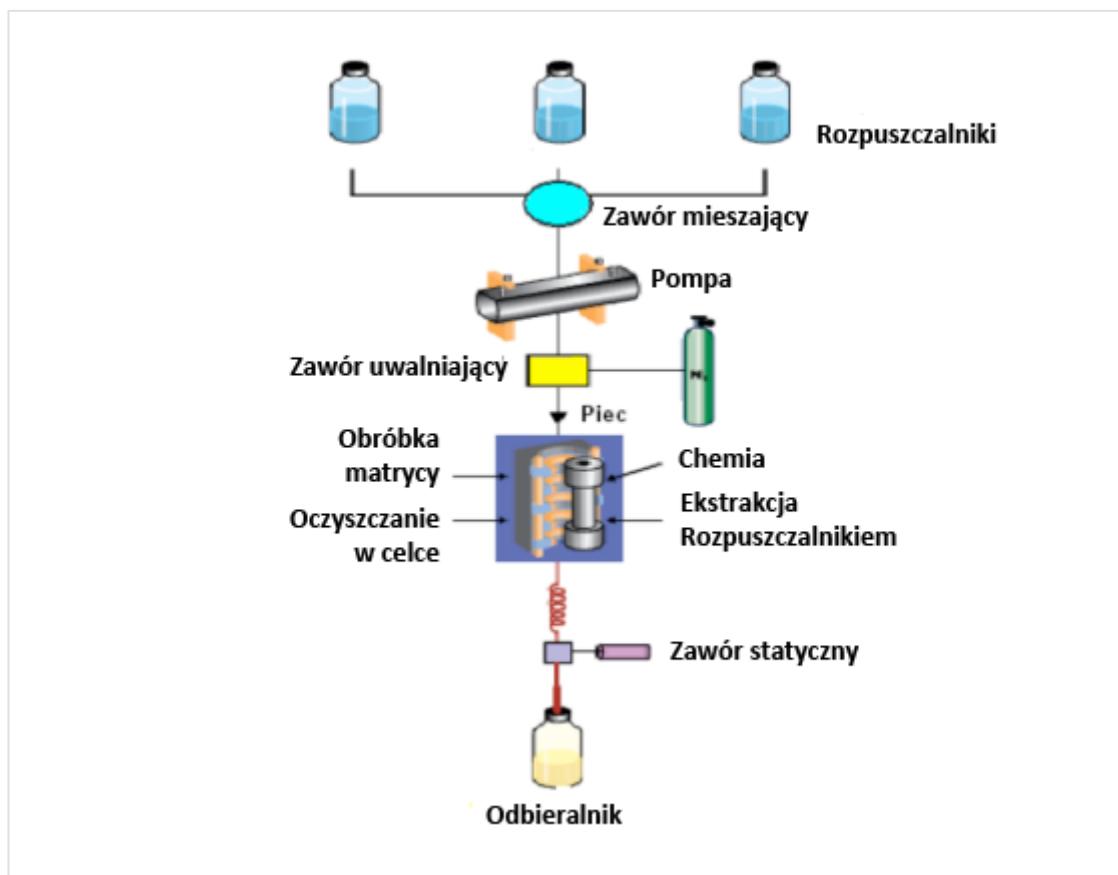
Rysunek 12. Aparatura do ekstrakcji w aparacie Soxhleta

Te wady Soxhleta łącznie z długim czasem grzania kolby powodującym zniszczenie jedności strukturalnej nietrwałych termicznie polarnych pestycydów

stosowanych w nowoczesnym rolnictwie, skłaniają do używania alternatywnych procedur, takich jak ekstrakcja rozpuszczalnikowa pod ciśnieniem (PLE) [116].

Jest powszechnie uznawane, że metoda PLE (firma Dionex nazwała tę metodę ASE od przyspieszonej ekstrakcji rozpuszczalnikiem) daje odzysk porównywalny z uzyskiwanym metodą Soxhleta czy innymi technikami (rysunek 13). PLE utrzymuje rozpuszczalniki organiczne w podwyższonej temperaturze (50 - 200 °C) i ciśnieniu (6,9 – 13,8 MPa) w celu ekstrakcji zanieczyszczeń organicznych z matrycy środowiskowej [117,118].

PLE łączy zwiększenie szybkości procesu ekstrakcyjnego z mniejszym zużyciem rozpuszczalnika oraz możliwością automatyzacji. Głównymi parametrami optymalizacji tej metody są: użyty rozpuszczalnik, temperatura i czas. Różnice w ciśnieniu pomiędzy wartościami roboczymi nie są uważane za krytyczny parametr eksperymentalny [119]. Wbrew wszelkim zaletom, PLE było rzadko używane do ekstrakcji pestycydów z próbek atmosferycznych.



Rysunek 13. Aparatura do ekstrakcji techniką PLE

Powszechnie wiadomo, iż ekstrakcja wspomagana promieniowaniem mikrofalowym pozwala zredukować jednocześnie czas ekstrakcji i zużycie rozpuszczalnika organicznego oraz zwiększa odzysk próbki przy ekstrakcji analizowanych związków z matryc środowiskowych [120-122]. Znane jest zastosowanie ekstrakcji wspomaganej promieniowaniem mikrofalowym do ekstrakcji pestycydów z gleby [123,124], osadów [125] oraz żywności [126-128]. Nie znaleziono jednak publikacji dotyczących stosowania tego typu ekstrakcji do pestycydów oznaczanych w powietrzu.

Do metod bezrozpuszczalnikowych ekstrakcji analitów z sorbentów należy metoda desorpcji termicznej (użycie temperatury jako czynnika ekstrahującego). Wykorzystując desorpcję termiczną omija się wiele etapów przygotowania próbki do oznaczeń końcowych. Ponadto, obniżona zostaje granica wykrywalności i nie trzeba uwzględniać przy interpretacji chromatogramu piku pochodzącego od rozpuszczalnika. Jest to metoda, w której istnieje możliwość automatyzacji.

Przed każdym etapem izolacji sorbenty i filtry muszą zostać oczyszczone. Najczęściej stosowaną metodą oczyszczania jest ekstrakcja w aparacie Soxhleta, przy użyciu takich samych rozpuszczalników jak w późniejszej ekstrakcji. Następnym etapem jest suszenie w suszarce i magazynowanie filtrów w polietylenowych torebkach a żywicy w polietylenowych butelkach.

W przypadku samych filtrów stosuje się prażenie w wysokiej temperaturze w celu usunięcia związków organicznych oraz kondycjonowanie, ważenie i przechowywanie w polietylenowych torebkach lub folii aluminiowej.

Jako metodę oczyszczania stosuje się także ekstrakcję rozpuszczalnikiem pod ciśnieniem (PLE) z różnymi mieszaninami rozpuszczalników. Tę metodę stosowano, m.in. do oczyszczania pianki poliuretanowej [50], filtrów kwarcowych [35], żywicy XAD-2 oraz sorbentu Tenax TA [53].

W tabelach 5, 6 i 7 przedstawiono informacje literaturowe i porównawcze na temat technik ekstrakcji analitów z grupy pestycydów.

Tabela 5. Informacje literaturowe nt. rozpuszczalników używanych do ekstrakcji analitów z grupy pestycydów z adsorbentów i filtrów

Próbka	Rozpuszczalnik	Literatura
Pył zawieszony	eter naftowy	[36] [44] [89]
	aceton	[41] [42] [47] [55]
	heksan / dichlorometan	[12] [15] [39] [43] [48] [51] [59] [129]
	dichlorometan	[130]
Faza gazowa	octan etylu	[131]
Pył zawieszony i faza gazowa	heksan / aceton	[132]
	dichlorometan / eter petrochemiczny dietylowy, MTBE)	[133] [134] [135] [136]
	heksan / benzen	[137]

Tabela 6. Porównanie technik ekstrakcyjnych wykorzystywanych w procedurach oznaczania analitów z grupy pestycydów

Technika ekstrakcyjna	W aparacie Soxhleta	W aparacie Soxtec	ASE	Wspomagana wytrząsaniem	Wspomagana ultradźwiękami	Wspomagana promieniowaniem mikrofalowym
Stosowane rozpuszczalniki	samodzielnie: aceton lub dichlorometan mieszaniny: heksan / dichlorometan, dichlorometan /lekka ropa, cykloheksan /aceton lub heksan /aceton					
Czas trwania	4 - 48 h	1-4 h	12-18 min	1-3 h	30 min -1 h	20-40 min
Zużycie rozpuszczalnika	200 - 500 ml	50-100 ml	15-40 ml	100-300 ml	100-300 ml	40-100 ml
Aparatura	nieskomplikowana		prostota obsługi	nieskomplikowana, prostota wykonania		prostota obsługi
Możliwość automatyzacji	nie		tak			
Konieczność przeprowadzania kilku etapów	nie			tak		nie
Pracochłonność	niska			wysoka		niska
Odzysk próbki	mniejszy			proces trzeba przeprowadzać w kilku etapach gdyż jednokrotne stosowanie jest mało wydajne		większy

Tabela 7. Informacje literaturowe nt. technik ekstrakcji analitów z grupy pestycydów z sorbentów

Próbka	Technika ekstrakcji	Literatura
Pył zawieszony PM _{2,5}	ASE	[55] [130]
	wspomagana promieniowaniem mikrofalowym	[138]
Faza gazowa	wspomagana wytrząsaniem	[131]
	wspomagana ultradźwiękami	[136]
	desorpcja termiczna	[62]
Pył zawieszony i faza gazowa	w aparacie Soxhleta	[12] [15] [39] [48] [51] [59] [129] [132] [133] [134] [135] [137]

4.3. Wzbogacanie analitów w uzyskanych ekstraktach rozpuszczalnikowych

Kolejnym etapem w procesie przygotowania próbki jest odparowanie i/lub wymiana rozpuszczalnika. Najczęściej stosowaną metodą jest odparowanie rozpuszczalnika w wyparce próżniowej. Jest to metoda szybka i prosta w wykonaniu. Inną metodą jest odparowanie rozpuszczalnika w strumieniu gazu, najczęściej azotu. Obie te metody charakteryzują się prostotą wykonania. Metody te stosuje się albo osobno albo w połączeniu.

4.4. Oczyszczanie ekstraktów

Próbki powietrza mogą zawierać znaczną ilość innych składników. Podczas ekstrakcji wiele substancji przeszkadzających (głównie organicznych) jest także ekstrahowana razem z analitami i może przeszkadzać w ich identyfikacji i oznaczeniu ilościowym. Z tego względu wymagany jest etap oczyszczania ekstraktów po częściowym odparowaniu rozpuszczalnika.

Najczęściej stosowaną metodą oczyszczania ekstraktów, zawierających pozostałości pestycydów z próbek powietrza, są kolumnienki SPE (ekstrakcja do fazy

stałej). Najpopularniejszymi sorbentami są sorbenty używane w normalnym układzie faz [139], takie jak: Florisil (syntetyczny krzemian magnezu), tlenek glinu, żel krzemionkowy lub kombinacje tych sorbentów: tlenek glinu/żel krzemionkowy, tlenek glinu/Florisil. Wykorzystując te polarne sorbenty można oczyszczać jedynie ekstrakty w rozpuszczalnikach niepolarnych, takich jak heksan czy izooktan. Etap elucji rozpuszczalnikiem o wzrastającej polarności pozwala na frakcjonowanie na podstawie różnicy polarności.

Polarne sorbenty dobrze oczyszczają ekstrakty zawierające większość niepolarnych pestycydów, takich jak pestycydy chloroorganiczne i niektóre związki fosforoorganiczne, ale są mniej odpowiednie do oczyszczania ekstraktów zawierających polarne anality.

Faza stacjonarna używana w odwróconym układzie faz (żel krzemionkowy modyfikowany grupami oktadecylowymi C_{18}) jest stosowana do bardziej polarnych pestycydów, takich jak herbicydy, produkty degradacji pestycydów fosforoorganicznych [52] oraz fungicydy [53].

W chromatografii żelowej (GPC) lub chromatografii wykluczania związki rozdzielane są na podstawie ich rozmiaru (wielkości) [140]. GPC jest doskonałą metodą do usuwania materiałów takich jak woski i tłuszcze.

Proces oczyszczania ekstraktów obejmuje frakcjonowanie ekstraktu, które można przeprowadzić różnymi metodami:

- a) chromatografią kolumnową (NP i RP LC), w tym HPLC. W zależności od układu faz (czy jest to układ faz normalny czy odwrócony) stosuje się odpowiednie rozpuszczalniki i fazy stacjonarne. W odwróconym układzie faz (RP) nie można dozować do kolumny rozpuszczalnika niepolarnego, który jest stosowany w większości metod ekstrakcyjnych. Rozwiązaniem tego problemu jest zmiana rozpuszczalnika przed rozdzielaniem chromatograficznym. Gdy do ekstrakcji zostanie użyty rozpuszczalnik polarny, to RP można uznać również jako metodę oczyszczania ekstraktu. HPLC oferuje nowe rozwiązania do oznaczania pestycydów. Jest metodą dokładniejszą, bardziej powtarzalną i umożliwiającą szybsze frakcjonowanie niż klasyczna chromatografia kolumnowa, chociaż detektory stosowane

- w HPLC nie gwarantują wymaganej selektywności i granicy wykrywalności dla wielu zastosowań w analizie śladowej;
- b) chromatografią adsorpcyjną. Metodę tę stosuje się zarówno do oczyszczania jak i frakcjonowania ekstraktów. Najczęściej ekstrakty frakcjonuje się w taki sposób aby rozdzielić pestycydy różniące się strukturą chemiczną, np. na pestycydy chloroorganiczne, fosforoorganiczne i karbaminiany. Do rozdzielania poszczególnych grup pestycydów stosuje się najczęściej kolumny pakowane krzemionką lub Florisilem. Z rozpuszczalników używanych do elucji stosuje się: aceton, heksan, MTBE i dichlorometan;
 - c) przefiltrowaniem ekstraktu przez filtr. Usuwa się w ten sposób związki, które wytrąciły się przy odparowaniu lub zamianie rozpuszczalnika na inny;
 - d) chromatografią żelową (GPC). Chromatografia żelowa jest techniką, której mechanizm oparty jest na wykluczaniu. Można wykorzystać tę metodę do usuwania związków wielkocząsteczkowych. Najczęściej wykorzystuje się kolumny wypełnione kopolimerem styrenu i diwinylobenzenu. Metoda ta nie nadaje się do frakcjonowania próbki ze względu na to, że nie można rozdzielić grup związków o zbliżonej masie cząsteczkowej.

W niektórych przypadkach, głównie gdy używa się bardzo selektywne detektory, takie jak GC - MS/MS [51] i LC - MS/MS [55], etap oczyszczania ekstraktów nie jest potrzebny. Przed decyzją o ominięciu etapu oczyszczania istotne jest jednak zbadanie efektów matrycowych [141] ze względu na możliwe interferencje oraz wpływ na aparaturę.

W tabeli 8 i 9 umieszczono informacje porównawcze i literaturowe na temat technik oczyszczania ekstraktów rozpuszczalnikowych.

Tabela 8. Porównanie technik oczyszczania uzyskanych ekstraktów rozpuszczalnikowych

Technika oczyszczania	Chromatografia			
	kolumnowa w układzie NP	kolumnowa w układzie RP	adsorpcyjna	żelowa
Możliwość oczyszczania	tak	Może być techniką stosowaną do oczyszczania gdy do ekstrakcji zostanie użyty rozpuszczalnik polarny.	tak	tak
Możliwość frakcjonowania	tak	tak	tak	nie
Stosowane kolumny	Odpowiednie kolumny jak w normalnym układzie faz.	Odpowiednie kolumny jak w odwróconym układzie faz.	Kolumny pakowane żelem krzemionkowym lub Florisilem.	Kolumny wypełnione kopolimerem styrenu i diwinylobenzenu.
Stosowane rozpuszczalniki	Odpowiednie rozpuszczalniki jak w normalnym układzie faz.	Nie można dozować do kolumny rozpuszczalnika niepolarnego. Gdy ekstrahujemy rozpuszczalnikiem niepolarnym musimy go wymienić przed analizą chromatograficzną.	aceton, heksan, MTBE, dichlorometan	chlorek metylenu

Tabela 9. Informacje literaturowe nt. technik oczyszczania / frakcjonowania uzyskanych ekstraktów rozpuszczalnikowych zawierających anality z grupy pestycydów

Próbka	Technika oczyszczania / frakcjonowania	Lit.
Pył zawieszony	filtr propylenowy	[55]
	oczyszczanie ekstraktu w kolumnie chromatograficznej z Florisilem, elucja heksanem a następnie mieszaniną heksan / dichlorometan	[130]
Faza gazowa	oczyszczanie i frakcjonowanie na 4 frakcje ekstraktu techniką HPLC gradientowo w normalnym układzie faz, elucja heksanem / MTBE	[131]
	oczyszczanie ekstraktu za pomocą chromatografii żelowej z chlorkiem metylenu jako fazą ruchomą	[94]
	ekstrakt oczyszczany w kolumnie z Florisilem i bezwodnym azotanem sodu, elucja acetonem / heksanem (1:9)	[135]
Pył i faza gazowa	oczyszczanie ekstraktu w kolumnie z tlenkiem glinu / kwasem krzemowym, elucja dichlorometanem ekstrakt podzielono na 2 frakcje za pomocą chromatografii kolumnowej	[134]
	frakcjonowanie ekstraktów HPLC w kolumnie z żelom krzemionkowym, elucja heksanem / MTBE	[133]
	oczyszczanie i frakcjonowanie na 3 frakcje techniką HPLC w kolumnie z żelom krzemionkowym	[39]

4.5. Oznaczanie końcowe

Przez ostatnie dekady podejście do wykrywania śladowych ilości pestycydów bardzo się zmieniło, gdyż zaczęto odchodzić od stosowania chromatografii gazowej połączonej z klasycznymi detektorami na rzecz chromatografii gazowej sprzężonej ze spektrometrem mas, ze względu na jej czułość i selektywność. Wzrosło też zastosowanie chromatografii ciekowej połączonej ze spektrometrem mas do oznaczania związków polarnych i nietrwałych termicznie, głównie herbicydów.

Istnieje wiele możliwości przeprowadzenia oznaczeń końcowych pestycydów zawartych w próbkach powietrza (pyłach i fazie gazowej). Wybór odpowiedniej

techniki oznaczeń zależy, przede wszystkim, od badanej grupy związków. Podczas analiz ważne jest by używać detektory specyficzne dla danej grupy związków. Analizę ilościową przeprowadza się wykorzystując metodę wzorca wewnętrznego (dodania wzorca wewnętrznego do próbki dokonuje się przed ekstrakcją).

Do najbardziej popularnych technik stosowanych do oznaczeń końcowych należą:

- a) kapilarna chromatografia gazowa - pestycydy oznaczane z wykorzystaniem chromatografii gazowej powinny charakteryzować się lotnością oraz trwałością termiczną. Podczas stosowania kapilarnej chromatografii gazowej istnieje możliwość wyboru typu pracy dozownika. Dozownik taki może pracować z podziałem strumienia gazu nośnego (ang. *split*) lub bez podziału strumienia (ang. *splitless*). Do oznaczania pestycydów w próbkach środowiskowych używa się zarówno trybu *splitless* jak i *split*. Innym dozownikiem używanym w chromatografii gazowej przy oznaczaniu pestycydów jest dozownik z bezpośrednim dozowaniem do kolumny chromatograficznej (ang. *on-column*);
- b) wysokosprawna chromatografia cieczowa, najczęściej w odwróconym układzie faz do oznaczania pestycydów nie nadających się do oznaczenia techniką chromatografii gazowej, np. polarnych związków, mało stabilnych termicznie takich jak: herbicydy, karbaminiany, triazyny lub tych, które wymagają derywatyzacji.

Wybrane detektory używane, w zastosowaniu do oznaczeń końcowych pestycydów, to:

- detektor wychwytu elektronów (ECD);
- spektrometr mas (MS) lub tandem MS/MS;
- detektor termojonowy (NPD);
- detektor płomieniowo-jonizacyjny (FID);
- detektor UV – DAD (w chromatografii cieczowej).

W dalszej części rozdziału przedstawiono możliwość wykorzystania wymienionych detektorów do oznaczeń pestycydów w kontekście tematu niniejszej rozprawy.

Zasada pracy detektora ECD polega na wychwytywaniu elektronów, powstających z promieniotwórczego niklu umieszczonego w celce detektora, przez cząsteczki elektrofilowe. Cząsteczki te przekształcają się w jony ujemne i łączą się z jonami dodatnimi pochodzącymi od gazu nośnego. Połączenie to wywołuje obniżenie prądu jonizacji. Detektor ECD jest detektorem bardzo specyficznym i w przypadku oznaczeń pestycydów stosowany jest do oznaczania pestycydów chloroorganicznych. Wiele badań związanych z monitorowaniem powietrza w celu oznaczania trwałych zanieczyszczeń organicznych (POP), w tym pestycydów chloroorganicznych, wciąż wykorzystuje ten bardzo czuły i selektywny detektor. Stosowanymi kolumnami są kolumny niepolarne lub średniopolarne (DB-5, Optima-5), głównie o wymiarach 30 m×0,32 mm×0,25 μm lub 60 m×0,25 mm×0,10 μm. Jako gaz nośny stosowany jest hel, a dozownik najczęściej pracuje w trybie bez podziału strumienia (splitless).

Ze względu na niepewność identyfikacji związku za pomocą detektora ECD, niektórzy autorzy zaczęli potwierdzać swoje wyniki oznaczeń używając detektora MS. Detektor MS coraz częściej zastępuje tradycyjne detektory przy oznaczaniu pozostałości pestycydów w powietrzu i jest obecnie najczęściej używany. GC – MS jest niezbędnym narzędziem przy oznaczaniu pestycydów w powietrzu ze względu na możliwość otrzymania zarówno jakościowych jak i ilościowych wyników oraz wysoką czułość.

Najczęściej używaną wersją MS jest kwadrupol, pracujący głównie w trybie monitorowania pojedynczych jonów (SIM), który pozwala na większą czułość niż tryb przemieszczania całego widma (SCAN). Przy oznaczaniu wielu analitów techniką GC – MS, najpopularniejszą metodą jonizacji jest jonizacja elektronami (EI) w trybie tworzenia jonów dodatnich.

Technika GC – MS była także używana wraz z metodą jonizacji chemicznej w trybie tworzenia jonów ujemnych (NCI), głównie do oznaczania pestycydów chloroorganicznych. Jonizacja chemiczna jest słabszą techniką jonizacji i daje wyższą granicę oznaczalności, co związane jest z budową pestycydu. Nie jest jednak tak szeroko wykorzystywana w metodach oznaczania pestycydów pochodzących z różnych

klas związków i nie dostarcza takich informacji o strukturze analitu jak jonizacja elektronami.

Niektóre polarne pestycydy nie mogą być bezpośrednio oznaczane z wykorzystaniem techniki chromatografii gazowej. Różne polarne pestycydy mogą być jednak oznaczane techniką GC – MS, zarówno techniką jonizacji elektronami jak i jonizacji chemicznej po zastosowaniu etapu derywatywacji. Derywatywacja to inaczej przekształcenie związków w pochodne. Dzięki derywatywacji można uzyskać lepszą selektywność, wyższy stopień wzbogacenia analitów, lepsze rozdzielanie składników analizowanej próbki w kolumnie oraz polepszenie czułości i selektywności oznaczania. Derywatywacja pozwala również oznaczyć większą liczbę związków z jednej próbki. Wynika to z tego, że nie zawsze izolacja analitów z matrycy połączona ze wzbogacaniem jest skuteczna bez zmiany matrycy bądź struktury chemicznej analitów. W przypadku oznaczania pestycydów wykorzystując do rozdzielania technikę chromatografii gazowej najczęściej przeprowadza się derywatywację za pomocą bromku pentafluorobenzylowego (PFBB).

Niektórzy autorzy uzyskują lepszą czułość i większą specyficzność przez zastosowanie chromatografii gazowej sprzężonej z tandemem MS (MS/MS) używając urządzenia zwanego pułapką jonów (IT) [129].

Precyzyjna optymalizacja parametrów tandemu jest potrzebna do zwiększenia wielkości sygnału każdego z pestycydów. Zwykle pierwszym etapem jest wybranie jonów macierzystych dla każdego pestycydu na podstawie fragmentacji (SCAN) każdego z analitów. Jony macierzyste są oddzielane w pułapce jonów i fragmentowane przez dysocjację powodowaną zderzaniem (CID) [142] a następnie wybierane są dwa największe jony dla każdego z pierwiastków. Na fragmentację poprzez CID oraz na sygnał z pułapki jonów w detektorze MS w zależności od użytej aparatury mogą wywierać wpływ różne parametry. Optymalizacja może zostać przeprowadzona przez oprogramowanie, poprzez zmienianie jednego czynnika w czasie (COST). Metody oznaczania pestycydów należących do różnych klas związków z wykorzystaniem techniki GC – MS/MS były szeroko wykorzystywane również przy badaniu innych matryc takich jak warzywa, gleby czy osady stosując jednocześnie pułapki jonów (IT) oraz potrójny detektor kwadrupolowy (QqQ) [143]. Do tej pory ten ostatni detektor nie był stosowany w analizie próbek powietrza w celu oznaczania pestycydów.

Wysokosprawna chromatografia cieczowa (HPLC) była używana przy oznaczaniu pestycydów kłopotliwych do oznaczenia techniką chromatografii gazowej, np. polarnych związków, mało stabilnych termicznie, takich jak: herbicydy, karbaminiany, triazyny lub tych, które wymagają derywatywacji [65].

Detektorami używanymi w HPLC są najczęściej detektor z matrycą fotodiodową UV – DAD lub spektrometr mas (MS).

Niektórzy autorzy jako zalety HPLC sprzężonej z tandemem MS/MS podają jej szerokie zastosowanie, większą czułość i lepszą selektywność przy oznaczaniu pestycydów [144]. Ze względu na swoje zalety ta technika znalazła także szerokie zastosowanie w ocenie jakości żywności [144-148]. Do oznaczania pestycydów w środowiskowych próbkach powietrza zostało opracowanych i zwalidowanych jedynie kilka metod.

Stłumienie sygnału lub jego wzmocnienie jako rezultat efektów matrycowych może być kompromisem pomiędzy ilościowym oznaczeniem pestycydów na poziomie analizy śladowej techniką LC – MS/MS. Efekty matrycowe muszą być oceniane i rozpatrywane w kontekście każdej opracowanej metody [141].

Tabela 10. Charakterystyka detektorów stosowanych podczas oznaczania analitów z grupy pestycydów [149]

Rodzaj detektora	
Spektrometr mas (MS i tandem MS/MS)	
Zalety	<ul style="list-style-type: none"> – możliwość uzyskania informacji jakościowych i ilościowych – wysoka czułość – używany zarówno z GC jak i LC – do oznaczeń śladowych, w skomplikowanych matrycach – może być uniwersalny i selektywny w zależności od potrzeb – posiada szeroki zakres zastosowań wykorzystywanych w multimetodach do oznaczania pestycydów z różnych grup – niekiedy można uzyskać lepszą czułość i większą specyficzność przez zastosowanie chromatografii gazowej sprzężonej z tandemem MS (MS/MS) – może pracować w trybie monitorowania pojedynczych jonów (SIM), który pozwala na większą czułość niż tryb przemiatania całego widma (SCAN)
Wady	<ul style="list-style-type: none"> – drogi

Detektor wychwyty elektronów (ECD)	
Zalety	– jest detektorem bardzo specyficznym i w przypadku oznaczeń pestycydów stosowany jest do oznaczania pestycydów chloroorganicznych
Wady	– może być stosowany jedynie do związków zawierających elektroujemne atomy
Detektor termojonowy (NPD)	
Zalety	– detektor selektywny w stosunku do wybranych grup związków
Wady	– przydatny tylko do związków zawierających azot i/lub fosfor
Detektor płomieniowo – jonizacyjny (FID)	
Zalety	– posiada szeroki zakres zastosowań – nadaje się praktycznie do wszystkich związków organicznych – charakteryzuje go wysoka czułość i szeroki zakres liniowości
Wady	– wadą tego detektora jest fakt, że próbka ulega zniszczeniu

W tabeli 10 i 11 umieszczono informacje literaturowe oraz charakterystyki detektorów stosowanych do oznaczania analitów z grupy pestycydów.

W tabeli 12 dokonano przeglądu metod oznaczania pestycydów w powietrzu zewnętrznym na podstawie informacji literaturowych.

Tabela 11. Informacje literaturowe nt. technik oznaczeń końcowych wykorzystywanych do oznaczania analitów z grupy pestycydów

Próbka	Metody oznaczeń końcowych	Literatura
Pył	RP HPLC - MS/MS	[52] [55] [138]
Pył i faza gazowa	GC - MS/MS	[41] [48] [51]
	– frakcja – pestycydy chloroorganiczne (analiza GC - ECD z dozownikiem <i>on-column</i>) – 2. i 3. frakcja – pestycydy fosforoorganiczne i karbaminiany (analiza RP HPLC UV - DAD)	[12] [39] [133] [150]
	– pestycydy chloroorganiczne -	[132]

Próbka	Metody oznaczeń końcowych	Literatura
	analiza GC - ECD – pestycydy fosforoorganiczne i herbicydy - analiza GC - MS	
	GC - MS z dozownikiem <i>split/splitless</i>	[48] [51] [59] [62] [132] [129] [135] [136] [137] [150] [151]
	GC - ECD	[4] [15]
	GC detektory ECD, FID, NPD	[4] [131]

Tabela 12. Przegląd metod oznaczania pestycydów w powietrzu zewnętrznym

Pestycydy	Ekstrakcja	Oczyszczanie	Oznaczanie	Granica wykrywalności [pg · m ⁻³]	Lit.
9 pestycydów z różnych klas	Soxhlet, 16 h	-	GC-MS	0,7-89	[32]
11 pestycydów z różnych klas	Soxhlet, 12 h, n-heksan:DCM	HPLC, żel krzemionkowy	GC-ECD; HPLC-UV	-	[12]
9 OCP	Soxhlet, 8 h, aceton	-	-	-	[33]
40 pestycydów z różnych klas	Soxhlet, 12 h, aceton	żel krzemionkowy, Florisil	GC-ECD GC-MS	4-20	[34]
23 pestycydy z różnych klas	Soxhlet, 12 h, DCM : lekka benzyna	tlenek glinu	GC-ECD		[35]
22 OCP	Soxhlet, 24 h, DCM : lekka benzyna	tlenek glinu	GC-NI-MS	0,002-0,13	[36]
OCP	Soxhlet, 24 h, n-heksan: aceton	tlenek glinu	GC-ECD GC-MS	0,005-0,1	[37]
OCP	Soxhlet, 16 h, DCM	Florisil	GC-MS	0,1	[38]

Pestycydy	Ekstrakcja	Oczyszczanie	Oznaczenie	Granica wykrywalności [pg · m ⁻³]	Lit.
11 pestycydów z różnych klas	Soxhlet, 12 h, n-heksan: DCM	żel krzemionkowy	GC-ECD; HPLC-UV	-	[39]
54 pestycydy z różnych klas	Soxhlet, 16 h, DEE : heksan	tlenek glinu, Florisil	GC-MS; HPLC-UV	1	[40]
10 herbicydów z różnych klas	Soxhlet, 8 h, Aceton	-	GC-MS GC-MS/MS	5-0,25	[41]
2 herbicydy	Soxhlet, 16 h, Aceton	Florisil	GC-ECD GC-MS	40	[42]
17 OCP	Soxhlet, 12 h, n-heksan : DCM	-	GC-ECD	5-8	[43]
24 OCP	Soxhlet, 16 h lekka benzyna	tlenek glinu	GC-ECNI-MS	0,1-14	[44]
44 OCP	Soxhlet, 24 h, lekka benzyna	tlenek glinu, Florisil	GC-MS	0,24-9	[90]
14 OCP	Soxhlet, 24 h, aceton: heksan	żel krzemionkowy	GC-ECD	-	[45]
19 OCP	Soxhlet, 18 h lekka benzyna	tlenek glinu	GC-MS	0,7-1,3	[91]

Pestycydy	Ekstrakcja	Oczyszczanie	Oznaczenie	Granica wykrywalności [pg · m ⁻³]	Lit.
4 OCP	zanurzenie w DCM	żel krzemionkowy	GC-NI-MS	1,2-26	[99]
OCP	Soxhlet, 24 h lekka benzyna	tlenek glinu	GC-NI-MS	0,01-0,48	[92]
15 pestycydów z różnych klas	Soxhlet, 24 h DEE : heksan	-	HPLC-UV	70-13800	[46]
27 pestycydów z różnych klas	Soxhlet, 12 h, n-heksan : DCM	-	GC-MS/MS	2,5-1250	[48]
51 pestycydów z różnych klas	Soxhlet, 24 h, n-heksan : aceton	Florisil	GC-EI-MS	0,71-110	[49]
20 OCP	ASE, heksan : DCM : EE	żel krzemionkowy	GC-EI-MS	0,4-1,6	[50]
28 pestycydów z różnych klas	Soxhlet, 12 h, n-heksan : DCM	-	GC-MS/MS	2,5-1250	[51]
10 OPP + 14 produktów degradacji	ASE, octan etylu	C ₁₈	LC-MS/MS	0,2-10	[52]

Pestycydy	Ekstrakcja	Oczyszczanie	Oznaczenie	Granica wykrywalności [pg · m ⁻³]	Lit.
3 fungicydy	ASE, octan etylu	C ₁₈	GC-NI-MS	0,8-3,8	[53]
5 herbicydów	Soxhlet, 12 h, Aceton	Florisil	GC-MS	40	[54]
9 pestycydów z różnych klas	ASE, Aceton	-	LC-MS/MS	6,5-32,8	[55]
OCP	Soxhlet, 24 h, lekka benzyna	żel krzemionkowy	GC-ECD GC-NI-MS	0,1	[57]

II. Cel i zakres pracy doktorskiej

Pestycydy należą do wielu różnych grup związków chemicznych. Szerokie wykorzystywanie pestycydów wpływa na rosnące zanieczyszczenie nie tylko wody i gleby ale również powietrza. Jest to wywołane unoszeniem się pestycydów podczas aplikacji (rozpylania) oraz emisją poaplikacyjną. Pod terminem emisja poaplikacyjna kryją się takie zjawiska jak: erozja wietrzna gleby i parowanie pestycydów z powierzchni gleby lub roślin. Jednym z podstawowych działań zapewniających ograniczenie negatywnego wpływu pestycydów na zdrowie człowieka jest stała kontrola ich obecności. Analizy takie są zalecane przez Unię Europejską.

Niestety, nie ma żadnych uregulowań prawnych dotyczących oznaczania pestycydów w powietrzu oraz dopuszczalnych zawartości tych zanieczyszczeń w atmosferze.

Zagrożenia, jakie wynikają z obecności pestycydów w atmosferze, obligują jednak do opracowywania nowych metod ich oznaczania, zwłaszcza na niskich poziomach stężeń. Konieczne jest więc opracowywanie nowych, mniej skomplikowanych technik przygotowania próbek do oznaczania. Potrzebne są narzędzia w postaci odpowiednich procedur analitycznych. Brakuje prac badawczych poświęconych problematyce nowych metodyk oznaczania tej grupy zanieczyszczeń, zwłaszcza w kraju. Ponadto, większość ośrodków, które zajmują się tego typu oznaczeniami, oznacza jednocześnie mniejszą liczbę pestycydów, wykorzystując do pobierania próbniki dynamiczne, które nie mogą być zastosowane w warunkach polowych. Próbniki dynamiczne wymagają użycia pomp i mierników przepływu, które by działać potrzebują prądu, co w warunkach polowych jest w większości przypadków niemożliwe. Użycie dozymetrów pasywnych jest o wiele tańsze w eksploatacji. Żaden ośrodek badawczy w kraju nie zajmuje się oznaczaniem pozostałości pestycydów w próbkach atmosferycznych. Badania w tym zakresie prowadzone są również w niewielu ośrodkach na świecie. Wynika to, przede wszystkim, z faktu, że omawiane pestycydy w próbkach fazy gazowej i pyłu występują na bardzo niskich poziomach stężeń, co obliguje do zastosowania niezwykle czułych

i selektywnych technik instrumentalnych, poprzedzonych izolacją i wzbogacaniem analitów.

Celem badań jest uzyskanie informacji o poziomie zanieczyszczeń powietrza atmosferycznego przez anality z grupy pestycydów na terenie Aglomeracji Trójmiejskiej, Tczewa oraz terenów wiejskich Województwa Pomorskiego z wykorzystaniem dozymetrów pasywnych z krążkami z pianki poliuretanowej oraz filtrów na etapie pobierania próbek analitów.

Praca realizowana jest we współpracy z Fundacją ARMAAG (Agencją Regionalnego Monitoringu Atmosfery Aglomeracji Gdańskiej).

Przeprowadzone studia literaturowe stanowiły podstawę do wyboru odpowiednich technik ekstrakcji i oczyszczania uzyskanych ekstraktów oraz oznaczeń końcowych.

W ramach pracy doktorskiej zaplanowano:

- 1) wykonać dozymetry pasywne z krążkami z pianki poliuretanowej, umieścić we wcześniej ustalonych stacjach oraz pobierać próbki z fazy gazowej atmosfery z terenów Trójmiasta, Tczewa oraz terenów wiejskich,
- 2) pobrać próbki pyłu atmosferycznego ze Stacji 8 – Gdańsk Wrzeszcz,
- 3) dobrać metody ekstrakcji i oczyszczania ekstraktów zarówno dla fazy gazowej jak i dla pyłu zawieszonego,
- 4) opracować metodykę oznaczania 15 wybranych pestycydów pochodzących z różnych grup chemicznych i wyznaczyć wybrane parametry walidacyjne,
- 5) zebrać wartości wybranych warunków meteorologicznych z okresu pomiarowego i dokonać ich analizy.

Przeprowadzone badania umożliwią:

- 1) uzyskanie informacji jakościowych i ilościowych dotyczących zanieczyszczenia powietrza na obszarach o różnym stopniu urbanizacji na podstawie analizy próbek pyłu zawieszonego oraz fazy gazowej pobranych z różnych, oddalonych od siebie miejsc;
- 2) zbadanie wpływu czynników meteorologicznych na chemizm poszczególnych próbek;

- 3) przeprowadzenie porównania zawartości pestycydów w próbkach fazy gazowej oraz pyłu zawieszonego;
- 4) uzyskanie informacji o drogach transportu pestycydów w środowisku i ich wpływie na biotę.

III. Część doświadczalna

5. Odczynniki, aparatura i wyposażenie

5.1. Odczynniki

- 1) Wzorce pestycydów:
 - a) Acefat (Acephate PESTANAL[®], analytical standard (Fluka)),
 - b) Cypermetryna α (α -Cypermethrin PESTANAL[®], analytical standard (Fluka)),
 - c) Cypermetryna 1 (Cypermethrin PESTANAL[®], analytical standard, mixture of isomers (Fluka)),
 - d) Bitertanol (Bitertanol PESTANAL[®], analytical standard, mixture of diastereo isomers (Fluka)),
 - e) Kaptan (Captan PESTANAL[®], analytical standard (Fluka)),
 - f) Karbaryl (Carbaryl PESTANAL[®], analytical standard (Fluka)),
 - g) Chloropiryfos (Chlorpyrifos PESTANAL[®], analytical standard (Fluka)),
 - h) Deltametryna (Deltamethrin PESTANAL[®], analytical standard (Fluka)),
 - i) Endosulfan α (α -Endosulfan PESTANAL[®], analytical standard (Fluka)),
 - j) Fenitrotion (Fenitrothion PESTANAL[®], analytical standard (Fluka)),
 - k) Imazalil (Imazalil PESTANAL[®], analytical standard (Fluka)),
 - l) Malation (Malathion PESTANAL[®], analytical standard (Fluka)),
 - m) Fosalon (Phosalone PESTANAL[®], analytical standard (Fluka))
 - n) Pyriproksyfen (Pyriproxifen VETRANAL[®], analytical standard (Fluka)),
 - o) Metidation (Methidathion PESTANAL[®], analytical standard (Riedel de Haën)),
 - p) Deuterowany Naftalen (Naphthalene-d₈ 99 atom % D (Aldrich)).

- 2) Rozpuszczalniki:
 - a) Heksan (n-Hexane HPLC Optigrade[®]),
 - b) Dichlorometan (Dichloromethane HPLC Optigrade[®] (stab. with amylene)).

3) Ziemia okrzemkowa Diatomaceous earth (Sigma-Aldrich)

5.2. Aparatura i wyposażenie

Podczas badań wykorzystywano następującą aparaturę:

- fiolki,
- szkło laboratoryjne,
- pipety automatyczne,
- ekstraktory Soxhleta i gilzy ekstrakcyjne celulozowe,
- ekstraktor do przyspieszonej ekstrakcji rozpuszczalnikowej ASE 300, DIONEX,
- wyparkę próżniową,
- zestaw do odparowywania ekstraktów w strumieniu gazu obojętnego (azotu),
- dozymetry pasywne (10 szt., wykonane przez firmę Omnisfera S.C. z Sopotu na zamówienie),
- kolumnę chromatograficzną DB – 5 (30 m; 0,32 mm; 0,25 μm),
- krążki z pianki poliuretanowej białej o gęstości 30 kg/m^3 i grubości 1,5 cm,
- filtry strzykawkowe CRONUS z membraną PTFE o średnicy 13 mm i porowatości 0,45 μm ,
- chromatograf gazowy Agilent Technologies 7890 A z automatycznym podajnikiem próbek Autosampler Agilent Technologies 7683 B sprzężony ze spektrometrem mas Agilent Technologies 5975 C Inert MSD.

6. Pobieranie i przygotowanie próbek

6.1. Materiały do badań

Próbki analitów z fazy gazowej atmosfery pobierano w 10 miejscach na terenie Trójmiasta i okolic oraz wsi Trzebiatkowa w województwie pomorskim, przez okres od listopada 2009 do listopada 2011.

Dozymetry pasywne zostały umieszczone w 9 stacjach Fundacji ARMAAG (Agencja Regionalnego Monitoringu Atmosfery Aglomeracji Gdańskiej), 1 na parkingu Wydziału Chemicznego Politechniki Gdańskiej oraz 1 w prywatnym gospodarstwie wiejskim we wsi Trzebiatkowa (rysunek 14 i tabela 13). Szybkość pobierania przez dozometr z krążkiem z pianki poliuretanowej jest szacowana na $3,5 \text{ m}^3 \text{ d}^{-1}$. Czas pobierania jednej próbki trwał około 4 tygodni.



Rysunek 14. Rozmieszczenie stacji, w których pobierano próbki z fazy gazowej – lokalizacje stacji jak w tabeli 13 [152]

Tabela 13. Lokalizacja stacji pomiarowych [149, 152]

Stacja	Lokalizacja i opis	
1	Gdańsk – Siedlce, ul. Powstańców Warszawskich	
	W pobliżu stacji znajduje się Wojskowy Cmentarz Francuski, Cmentarz Żołnierzy Radzieckich oraz Cmentarz Garnizonowy.	
2	Gdańsk – Stogi, ul. Kaczeńce	
	W pobliżu znajdują się Gdańskie Zakłady Nawozów Fosforowych Fosfory sp. z o.o.	
3	Gdańsk – Nowy Port, ul. Wyzwolenia	
	W pobliżu znajdują się Gdańskie Zakłady Nawozów Fosforowych Fosfory sp. z o.o.	
4	Gdynia – Pogórze, ul. Porębskiego	
	Stacja położona jest w pobliżu szlaków komunikacyjnych. W pobliżu znajduje się Elektrociepłownia Gdyńska.	

Stacja	Lokalizacja i opis	
5	Gdańsk – Szadółki, ul. Ostrzycka	
	W niewielkiej odległości od stacji znajdują się tereny rolnicze będące potencjalnym źródłem pestycydów oraz wysypisko śmieci.	
6	Sopot – Dolny Taras, ul. Bitwy pod Płowcami	
	Stacja znajduje się w bliskiej odległości od Morza Bałtyckiego i Parku Jelitkowskiego. W pobliżu znajdują się także ogródki działkowe.	
7	Tczew, ul. Targowa	
	Stacja położona jest w pobliżu szlaków komunikacyjnych i kolejowych, w pobliżu znajduje się Cmentarz Komunalny i Park Miejski.	
8	Gdańsk – Wrzeszcz, ul. Leczkowa	
	Stacja znajduje się w pobliżu szlaków komunikacyjnych i kolejowych, parku i Cmentarza Centralnego oraz Cmentarza na Zaspie.	

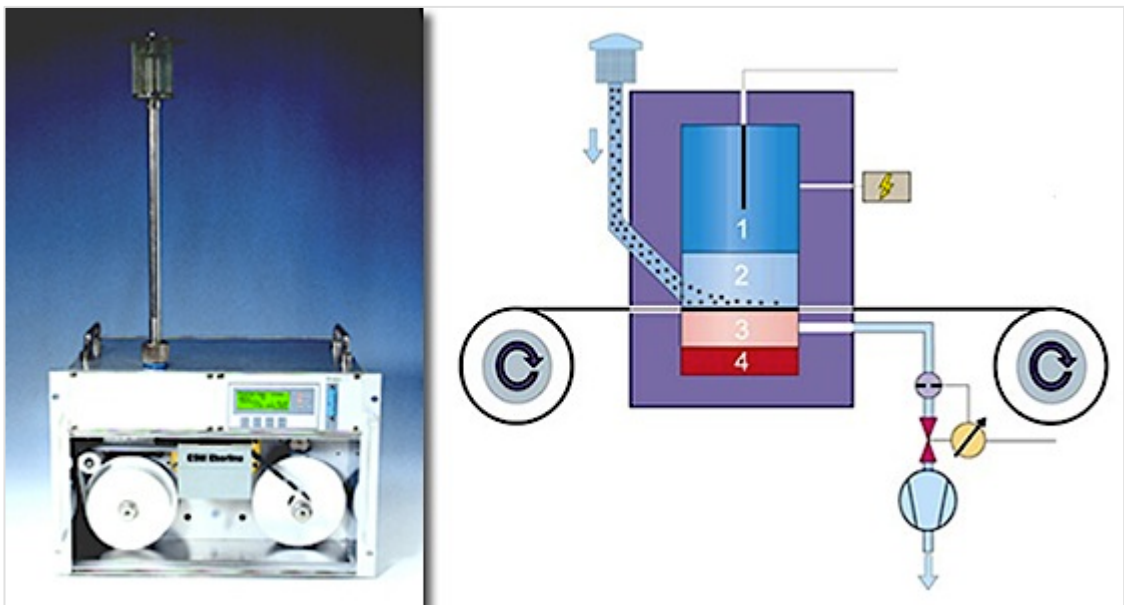
Stacja	Lokalizacja i opis	
10	Gdynia Port, ul. Wendy	
<p>W pobliżu stacji znajduje się szlak komunikacyjny i kolejowy, w niedalekiej odległości znajduje się cmentarz. Leży w strefie portowej.</p>		
Wydział Chemiczny	Gdańsk – Wrzeszcz, ul. G. Narutowicza 11/12 Parking Chemia A	
<p>Stacja znajduje się na parkingu Wydziału Chemicznego Politechniki Gdańskiej, znajduje się w pobliżu szlaków komunikacyjnych i parku, w którym znajduje się szpital.</p>		
Trzebiatkowa	Trzebiatkowa 80, powiat bytowski, gmina Tuchomie	
<p>Stacja jest umieszczona na terenie gospodarstwa rolniczego, które znajduje się w pobliżu innych gospodarstw, w niedalekiej odległości znajduje się szlak komunikacyjny oraz cmentarz.</p>		

Do pobierania próbek analitów z fazy gazowej atmosfery zastosowano dozymetry pasywne z krążkami z pianki poliuretanowej wykonane w ramach prac nad rozprawą (rysunek 15).



Rysunek 15. Schemat oraz zdjęcia dozymetru pasywnego z krążkiem z pianki poliuretanowej

Filtry z pyłem zawieszonym pobierano co 24 h ze stacji 8 – Gdańsk Wrzeszcz Fundacji ARMAAG przez okres 1 miesiąca (listopad 2010) (analizator pyłu zawieszonego firmy EBERLINE – szybkość pobierania $1000 \text{ l}\cdot\text{h}^{-1}$ (rysunek 16))



Rysunek 16. Zdjęcie oraz schemat analizatora pyłu firmy EBERLINE [152]

6.2. Oznaczane związki

Do badań wybranych zostało 15 pestycydów pochodzących z różnych grup chemicznych. W tabeli 14 dokonano zestawienia oznaczanych związków.

Tabela 14. Zestawienie oznaczanych związków

Nazwa	Grupa chemiczna	Klasyfikacja
Acefat	fosforoorganiczne	insektycyd
Karbaryl	karbamiiny	insektycyd
Fenitrothion	fosforoorganiczne	insektycyd
Malation	fosforoorganiczne	insektycyd
Chloropirifos	fosforoorganiczne	insektycyd
Kaptan	ftalimidy	fungicyd
Metidation	fosforoorganiczne	insektycyd
Endosulfan 1 i α	chloroorganiczne	insektycyd, akarycyd
Imazalil	imidazole	fungicyd
Deltametryna	pyrteroidy	insektycyd
Fosalon	fosforoorganiczne	insektycyd
Pyriproksyfen	pirydyny	insektycyd
Bitertanol	triazyny	fungicyd
Cypermetyryna 1 i α	pyrteroidy	insektycyd
Deuterowany Naftalen	wielopierścieniowy węglowodór aromatyczny – wzorzec wewnętrzny	-

6.3. Przygotowanie roztworów wzorców

Przygotowano roztwory robocze w mieszaninie rozpuszczalników n-heksan: dichlorometan (50:50) każdego z pestycydów oraz wzorca wewnętrznego (naftalen- d_8) o stężeniu $1 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$. Następnie sporządzono mieszaniny robocze o stężeniu $10 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ oraz $1 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ a z nich roztwory o stężeniach 0,01; 0,05; 0,1; 0,5; $1,5 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$. W następnej kolejności dodano do każdej mieszaniny wzorca wewnętrznego w ilości $10 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$.

Roztwory wzorcowe przechowywano w zamkniętych fiolkach ze szkła w temperaturze $-21 \text{ }^\circ\text{C}$.

6.4. Procedura przygotowania próbek

a) Próbki fazy gazowej

- Do ekstrakcji analitów z grupy pestycydów z sorbentów (pianki poliuretanowej) zastosowano technikę ekstrakcji rozpuszczalnikowej w aparacie Soxhleta (czas ekstrakcji 24 h).
- Przed pobieraniem próbek krążki z pianki poliuretanowej oczyszczano stosując ekstrakcję w aparacie Soxhleta (czas ekstrakcji 24 h), wysuszono i przechowywano w folii aluminiowej oraz torebkach polietylenowych w temperaturze $-18 \text{ }^\circ\text{C}$.
- Podczas obydwóch ekstrakcji używano takiej samej mieszaniny ekstrakcyjnej 50:50 n-heksan-dichlorometan.

b) Próbki pyłu zawieszonego

- Ekstrakcję pestycydów z filtrów PM_{10} prowadzono przy użyciu aparatu do przyspieszonej ekstrakcji rozpuszczalnikiem ASE 300 (DIONEX, USA). Próbki były umieszczone w 10 ml celkach ze stali nierdzewnej zawierających filtr celulozowy u wylotu celki. Celki były wypełnione ziemią okrzemkową. Warunki ekstrakcji były następujące:
 - rozpuszczalnik do ekstrakcji: n-heksan
 - temperatura pieca: $50 \text{ }^\circ\text{C}$,
 - ciśnienie: 1750 MPa,
 - czas podgrzewania: 5 min,

- cykle statyczne: 2,
- czas cyklu statycznego: 1 min,
- objętość przepłukiwanej celki: 100 %,
- oczyszczanie celki sprężonym azotem: 1 min (ciśnienie 0,86 – 1,034 MPa).

Proces wzbogacenia ekstraktów był dwustopniowy:

- polegał na częściowym odparowaniu rozpuszczalnika w wyparce próżniowej w 40 °C,
- odparowaniu w strumieniu gazu obojętnego (azotu) do 1 ml.

Proces oczyszczania ekstraktów przeprowadzono poprzez przefiltrowanie ekstraktów przez filtry strzykawkowe CRONUS z membraną PTFE o średnicy 13 mm i porowatości 0,45 μm .

7. Oznaczanie końcowe pestycydów

7.1. Zastosowana metoda oznaczania końcowego

Oznaczanie końcowe przeprowadzono techniką chromatografii gazowej sprzężonej ze spektrometrią mas zgodnie z parametrami podanymi w tabeli 15. Analizy ilościowej dokonano metodą dodatku wzorca wewnętrznego (deuterowany naftalen w ilości 10 mg/l).

Tabela 15. Warunki przeprowadzania oznaczeń końcowych

System dozowania	Dozownik split – splitless - pracujący w trybie splitless
Chromatograf	Chromatograf gazowy (Agilent Technologies 7890 A) z automatycznym podajnikiem próbek (Autosampler Agilent Technologies 7683 B)
Objętość dozowanej próbki	2 μ l
Gaz nośny	hel 1,5 ml/min
Temperatura złącza	250 °C
Kolumna	DB – 5 (30 m; 0,32 mm; 0,25 μ m)
Detektor	Agilent Technologies 5975 C Inert MSD z jonizacją elektronową (EI) pracujący w trybie SIM i SCAN.
System integrujący	MSD ChemStation
Program temperaturowy	120 °C do 155 °C (5 °C/min); 155 °C do 167 °C (1 °C / min); 167 °C do 250 °C (10 °C/min); 250 °C przez 10 min
Wzorzec wewnętrzny	naftalen – d8 10 mg/l

7.2. Czasy retencji oraz obliczone współczynniki odpowiedzi dla oznaczanych związków

Czasy retencji oraz jony główne, macierzyste oraz fragmentacyjne oznaczanych związków zestawiono w tabeli 16.

Tabela 16. Zestawienie czasów retencji oraz jonów oznaczanych związków

Nazwa	Czas przewidywany [min.]	Jony przewidywane
Acefat	5,932	136, 42, 94
Naftalen d8	5,937	136, 108, 54, 84
Karbaryl	7,32	144, 115, 116
Fenitroton	21,26	277, 125, 109, 260
Malation	22,019	125, 173, 93
Chloropirifos	22,333	97, 197, 199, 29
Kaptan	23,636	79, 149, 80, 117, 50, 51,79
Metidation	24,311	85, 145, 93
Endosulfan 1 i α	24,548 25,040	241, 207, 125, 159, 195
Imazalil	25,292	41, 215, 173
Deltametryna	29,45	181, 253, 77, 93
Fosalon	29,684	182, 121, 97, 65, 75, 111
Pyriproksyfen	29,884	136, 78, 96
Bitertanol	31,768	170, 168, 112, 57
Cypermetryna 1 i α	34,966 35,25	163, 165, 181, 91

Współczynniki odpowiedzi dla poszczególnych związków (przedstawione w tabeli 17) wyliczono korzystając z następujących wzorów [153]:

$$C_x = \frac{A_x / A_{ist}}{R_f} \quad (6)$$

$$R_f = \frac{A_i / A_{ist(i)}}{c_i} \quad (7)$$

gdzie:

C_x – oznaczona zawartość składnika x;

A_x – powierzchnia piku analitu x;

A_{ist} – powierzchnia piku wzorca wewnętrznego;

R_f – współczynnik odpowiedzi;

$A_i, A_{ist(i)}$ – powierzchnia piku analitu i wzorca wewnętrznego w roztworze kalibracyjnym;

c_i – stężenie analitu w roztworze kalibracyjnym.

Tabela 17. Zestawienie współczynników odpowiedzi dla poszczególnych związków

Pestycyd	R_f
Acefat	0,0030
Karbaryl	1,4675
Fenitroton	0,3893
Malation	3,3548
Chloropirifos	2,9174
Kaptan	0,2562
Metidation	1,5211
Endosulfan 1	4,1559
Endosulfan α	0,0927
Imazalil	0,0345
Deltametryna	0,3280

Pestycyd	R_f
Fosalon	0,9182
Pyriproksyfen	1,3832
Bitertanol	0,3830
Cypermetryna 1 i α	1,6429

8. Wyznaczenie podstawowych parametrów walidacyjnych opracowanej procedury oznaczania pestycydów w próbkach fazy gazowej i pyłu zawieszonego

Opracowaną procedurę oznaczania pozostałości pestycydów w próbkach fazy gazowej i pyłu zawieszonego poddano procesowi walidacji określając takie parametry jak:

- zakres pomiarowy,
- liniowość,
- powtarzalność,
- granicę wykrywalności i oznaczalności,
- niepewność.

Do walidacji zastosowano ślepe próby, próbki wzorcowe i próbki rzeczywiste. Parametry walidacyjne wyznaczono stosując ogólne zasady obróbki statystycznej wyników.

8.1. Zakres pomiarowy, liniowość i powtarzalność

Zakres pomiarowy to przedział pomiędzy najniższą a najwyższą zawartością analitu, jaka może być oznaczona za pomocą danej metody pomiarowej [154].

Liniowość to przedział zawartości analitu, dla których sygnał wyjściowy jest proporcjonalny do stężenia oznaczanego analitu [154].

Powtarzalność jest to parametr, który wyznacza się na podstawie wartości odchylenia standardowego dla serii pomiarów przeprowadzonych w danym laboratorium, przez danego analityka i z użyciem danego urządzenia w krótkim czasie [154]. Najprostszym sposobem oceny tego parametru jest obliczenie względnego odchylenia standardowego lub współczynnika zmienności i ocena uzyskanych wyników. Współczynnik zmienności CV obliczano wg następującego wzoru:

$$CV = \frac{S \times 100\%}{x_{sr}} \quad (8)$$

gdzie:

S – odchylenie standardowe,

x_{sr} – średnia arytmetyczna uzyskanych wyników.

Zakres pomiarowy, liniowość oraz powtarzalność opracowanej procedury oznaczania pozostałości pestycydów w próbkach powietrza atmosferycznego wyznaczono na podstawie analizy próbek wzorcowych, dla których przeprowadzono całą procedurę analityczną.

Funkcje kalibracyjne wyznaczono również w oparciu o próbki wzorcowe. Wykreślone krzywe kalibracyjne opisano równaniami regresji liniowej:

$$y = ax + b \quad (9)$$

gdzie:

y – pole powierzchni pików,

a – współczynnik kierunkowy prostej,

x – stężenie analitu,

b – wyraz wolny.

Proste regresji opisywały zależność powierzchni pików chromatograficznych od stężenia analitu. Zgodność punktów pomiarowych z wyliczoną funkcją regresji liniowej wyraża wartość współczynnika regresji (R). W przypadku opracowanej metodyki, wartość współczynnika regresji wahała się od 0,9980 do 0,9990 co świadczy o liniowej zależności sygnału od stężenia w przyjętym zakresie stężeń.

Obliczone wartości współczynnika zmienności poniżej 10 % wskazują na dużą powtarzalność oznaczeń pestycydów w próbkach powietrza atmosferycznego z wykorzystaniem zaproponowanej metodyki.

W tabeli 18 umieszczono wartości liczbowe współczynników regresji, współczynników zmienności oraz zakresy pomiarowe dla opracowanej metodyki.

Tabela 18. Współczynniki regresji, współczynniki zmienności oraz zakresy pomiarowe opracowanej metodyki

Analit	Zakres [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	R	CV [%]
Acefat	45 - 100000	0,9999	0,14
Karbaryl	15 - 100000	0,9996	1,51
Fenitrothion	36 - 100000	0,9980	9,95
Malation	30 - 100000	0,9990	5,90
Chloropirifos	15 - 100000	0,9996	3,08
Kaptan	33 - 100000	0,9990	4,63
Metidation	15 - 100000	0,9997	1,57
Endosulfan 1 i α	27 - 100000	0,9990	1,00
Imazalil	12 - 100000	0,9998	0,26
Deltametryna	21 - 100000	0,9993	4,92
Fosalon	36 - 100000	0,9980	2,50
Pyriproksyfen	10 - 100000	0,9985	3,10
Bitertanol	27 - 100000	0,9992	5,78
Cypermetyryna 1 i α	18 - 100000	0,9995	2,10

8.2. Granice wykrywalności i oznaczalności

Granica wykrywalności (LOD) jest to najmniejsza ilość lub stężenie substancji, jakie może zostać wykryte za pomocą konkretnej metodyki analitycznej z określonym prawdopodobieństwem.

Granica oznaczalności (LOQ) natomiast jest to najmniejsza ilość lub stężenie substancji, jakie może być oznaczone ilościowo za pomocą konkretnej metodyki analitycznej z określonym prawdopodobieństwem [154].

W celu wyznaczenia granicy wykrywalności i oznaczalności zaproponowanej metodyki analitycznej sporządzono roztwory wzorcowe badanych pestycydów w zakresie stężeń 0,01 – 10 mg/l i przeprowadzono ich analizę.

Wartości liczbowe granicy wykrywalności obliczono z następującego wzoru:

$$LOD = \frac{3,3 \times S_{xy}}{a} \quad (10)$$

gdzie:

S_{xy} – reszkowe odchylenie standardowe współczynnika regresji,

a - współczynnik kierunkowy prostej.

$$S_{xy} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - Y_i)^2}{n - 2}} \quad (11)$$

gdzie:

n – ilość niezależnych oznaczeń dla roztworów wzorcowych,

y_i – wartość wyznaczona doświadczalnie,

Y_i – wartość obliczona na podstawie znalezionej równania regresji.

Wartości liczbowe granicy oznaczalności obliczono wg następującego wzoru:

$$LOQ = 3 \times LOD \quad (12)$$

Wartości LOD i LOQ zostały obliczone przy założeniu, że ilość powietrza, które przepłynęło przez krążek wynosiła 100 m³ (przez 28 dni), a ekstrakty zostały uzupełnione do objętości 1 ml.

Wyznaczone wartości granic wykrywalności i oznaczalności dla poszczególnych analitów zebrano w tabeli 19.

Tabela 19. Granice wykrywalności i oznaczalności dla poszczególnych analitów

Analityt	LOD [pg/m ³]	LOQ [pg/m ³]
Acefat	15	45

Analit	LOD [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	LOQ [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]
Karbaryl	5	15
Fenitrothion	12	36
Malation	10	30
Chloropirifos	5	15
Kaptan	11	33
Metidation	5	15
Endosulfan 1 i α	9	27
Imazalil	4	12
Deltametryna	7	21
Fosalon	12	36
Pyriproksyfen	10	30
Bitertanol	9	27
Cypermetryna 1 i α	6	18

Rozszerzona niepewność pomiaru jest to wielkość określająca przedział wokół wyniku oznaczenia, w którym na pewnym poziomie prawdopodobieństwa można spodziewać się wartości oczekiwanej [154].

Dominującym parametrem w trakcie opracowywania procedury oznaczania pozostałości pestycydów w próbkach atmosferycznych była powtarzalność pomiarów.

Wielkość rozszerzonej niepewności pomiaru obliczono ze wzoru:

$$U = k \times \frac{S}{\sqrt{n}} \quad (13)$$

gdzie:

S – odchylenie standardowe,

n – liczba pomiarów,

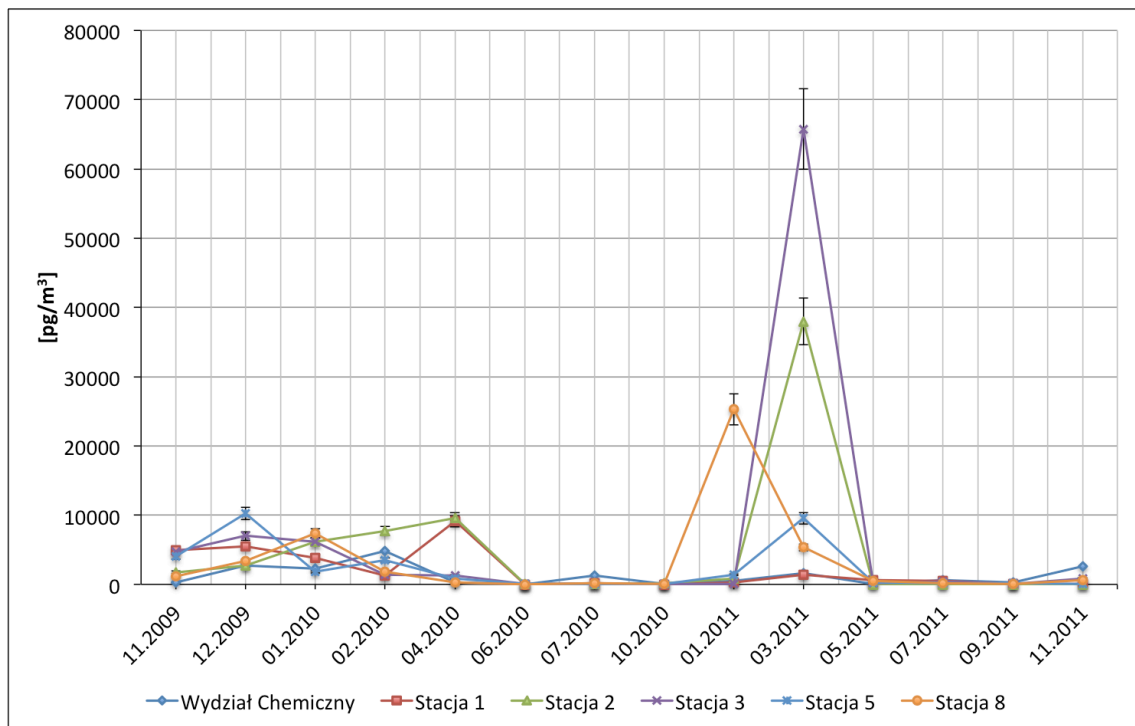
k – współczynnik rozszerzenia (dla poziomu prawdopodobieństwa 95 %, $\alpha = 0,05$, $k = 2$).

9. Analiza próbek rzeczywistych

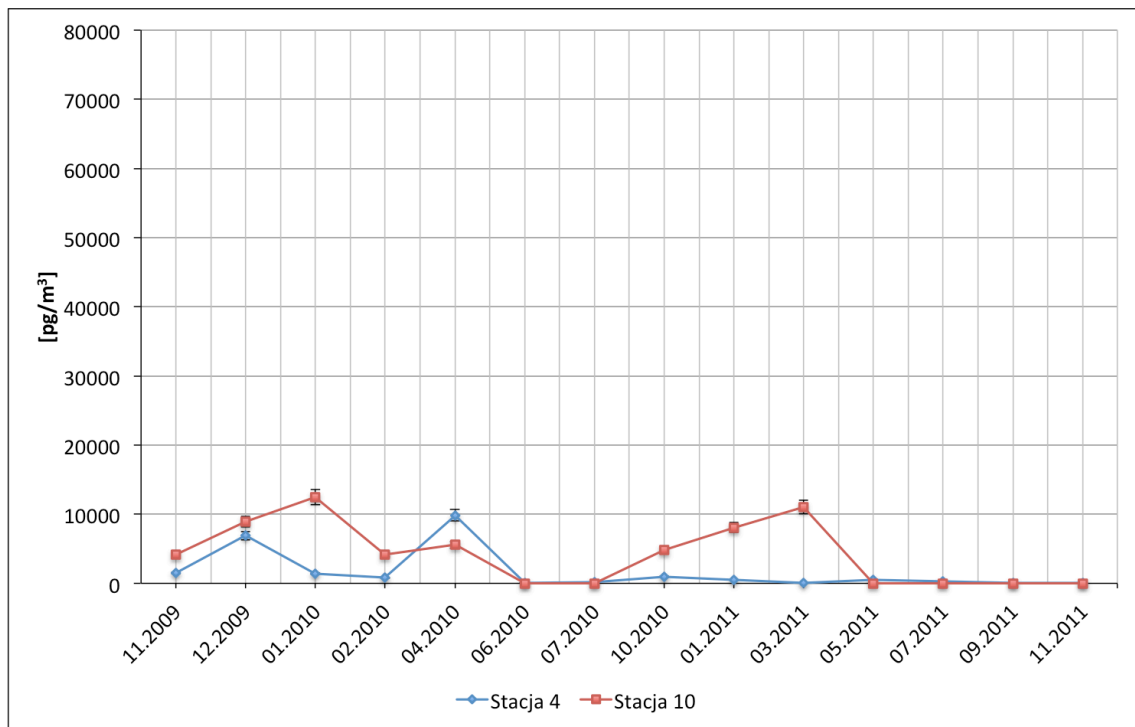
9.1. Próbkę pobrane z fazy gazowej atmosfery

Wykonano analizy 140 próbek rzeczywistych pobranych z fazy gazowej atmosfery. Wyniki oznaczeń poszczególnych analitów z grupy pestycydów wykonane dla próbek fazy gazowej pobranych ze wszystkich stacji w określonych okresach czasu przedstawiono w tabelach i umieszczono w załącznikach pracy doktorskiej.

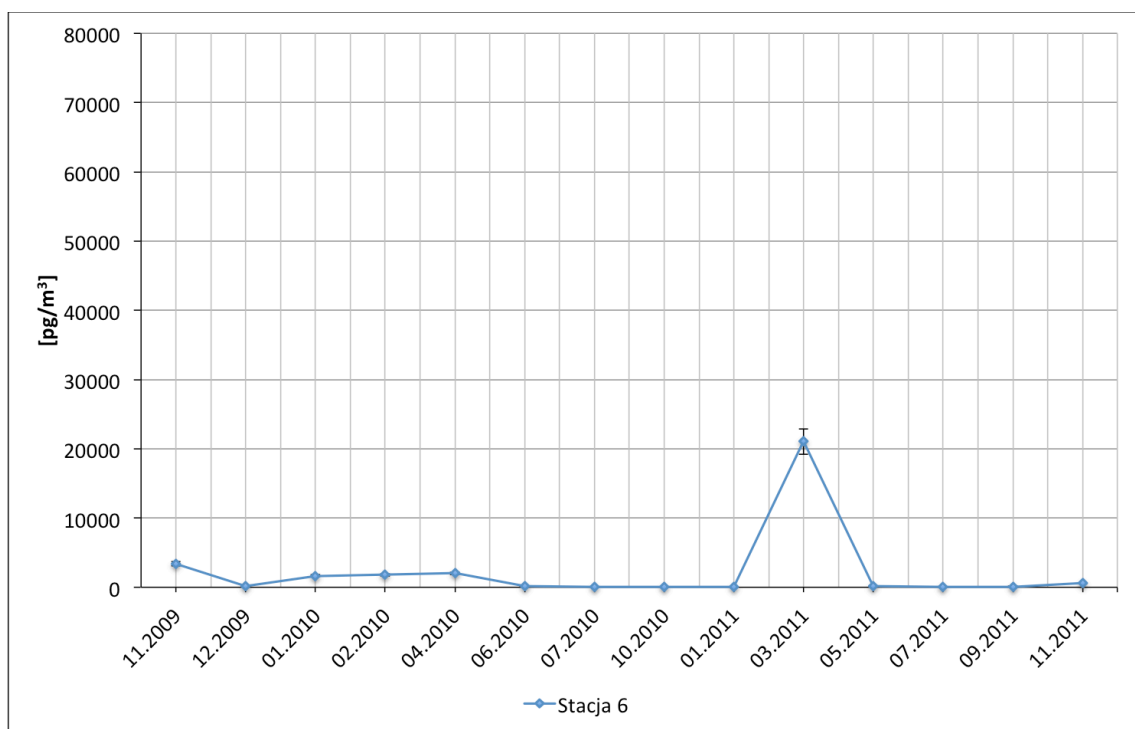
Wybrane wyniki oznaczeń analitów z grupy pestycydów w próbkach fazy gazowej wykonane w ramach niniejszej pracy przedstawiono w formie graficznej na rysunkach 17, 18, 19, 20, 21 i 22.



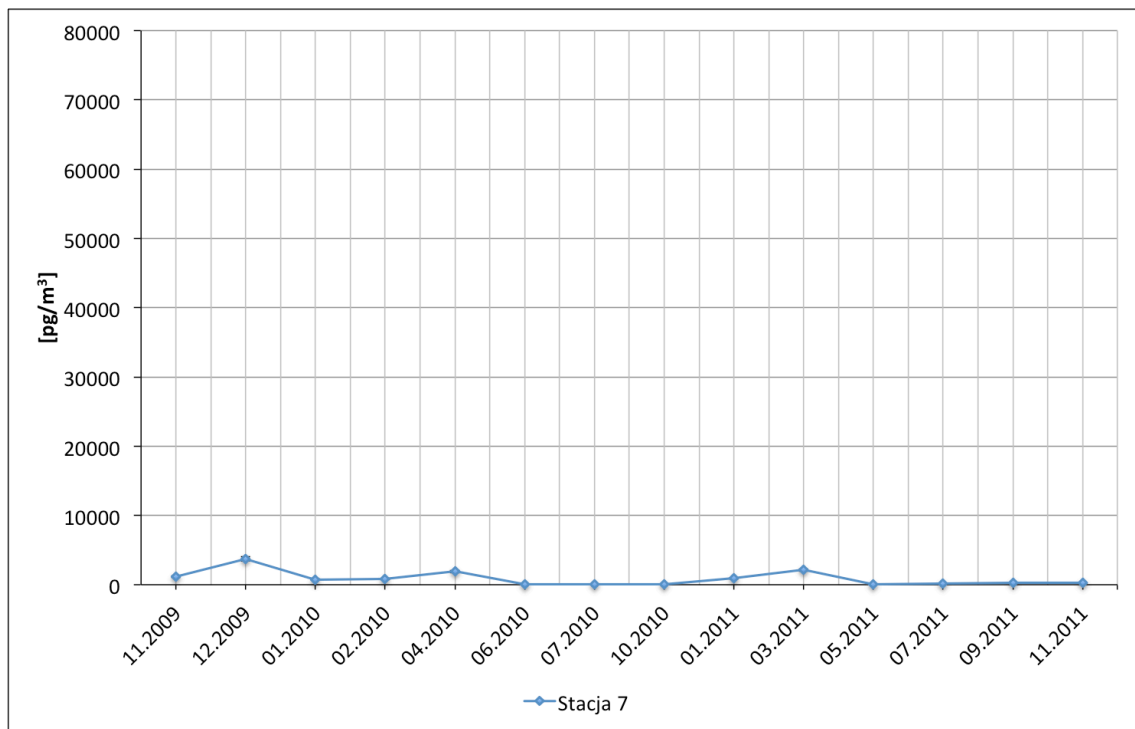
Rysunek 17. Zmiany zawartości endosulfanu α w czasie w poszczególnych stacjach znajdujących się w Gdańsku



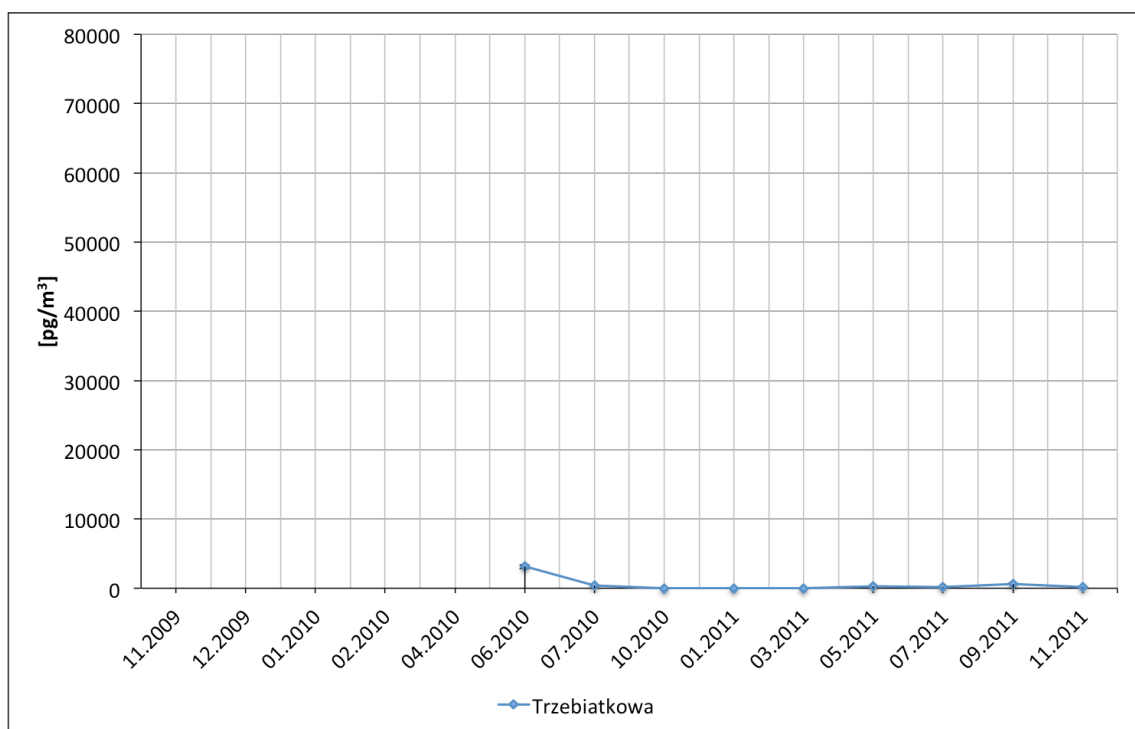
Rysunek 18. Zmiany zawartości endosulfanu α w czasie w poszczególnych stacjach znajdujących się w Gdyni



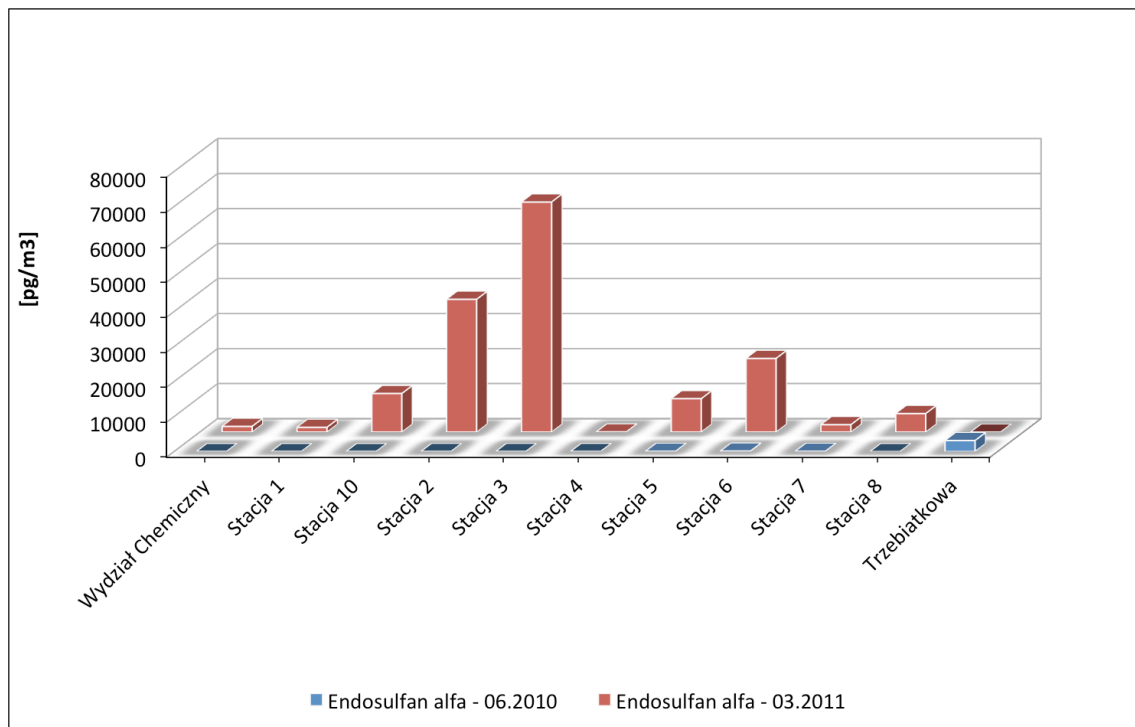
Rysunek 19. Zmiany zawartości endosulfanu α w czasie w stacji znajdującej się w Sopocie



Rysunek 20. Zmiany zawartości endosulfanu α w czasie w stacji znajdującej się w Tczewie



Rysunek 21. Zmiany zawartości endosulfanu α w czasie w stacji znajdującej się w Trzebiatkowej



Rysunek 22. Porównanie zawartości endosulfanu α na terenie miejskim i wiejskim w dwóch wybranych okresach czasu

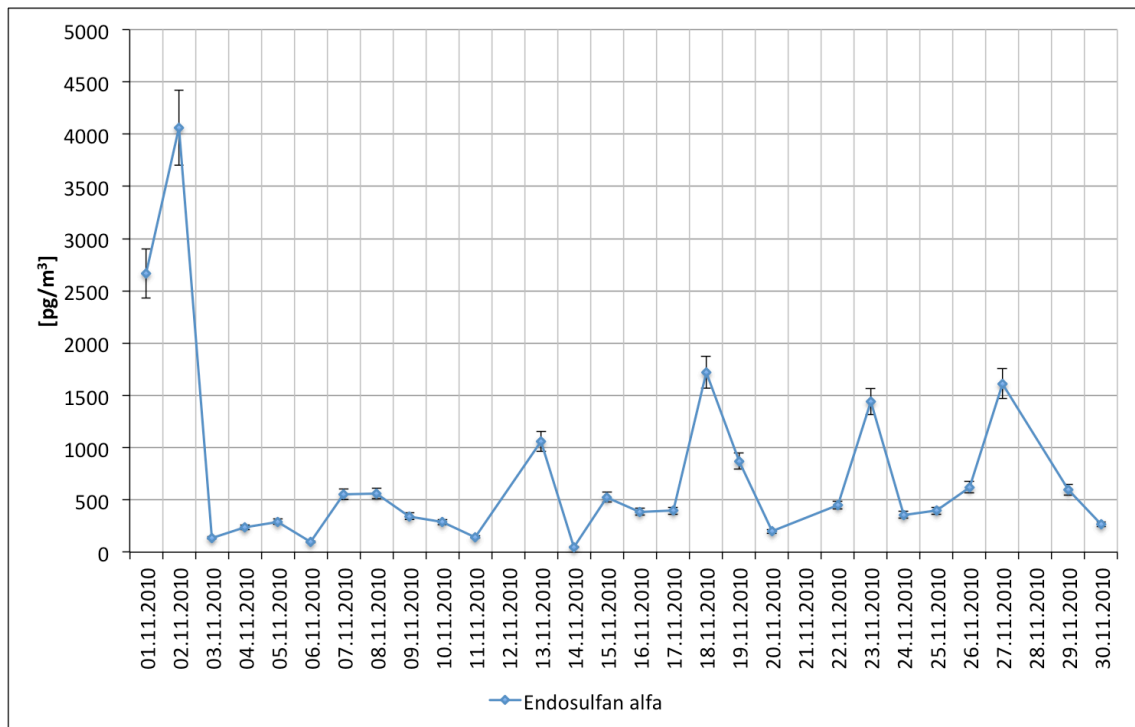
Do przedstawienia wyników w postaci graficznej zostały wybrane wyniki zawartości endosulfanu α ze względu na fakt, iż najwyższe stężenia odnotowano właśnie dla tego pestycydu. Jest to bardzo toksyczny insektycyd z grupy związków chloroorganicznych o bardzo szerokim spektrum działania. Stosowany jest obecnie w krajach rozwijających się, a zakazany na terenie ponad 80 krajów, w tym na terenie Unii Europejskiej.

9.2. Próbkę pyłu zawieszono

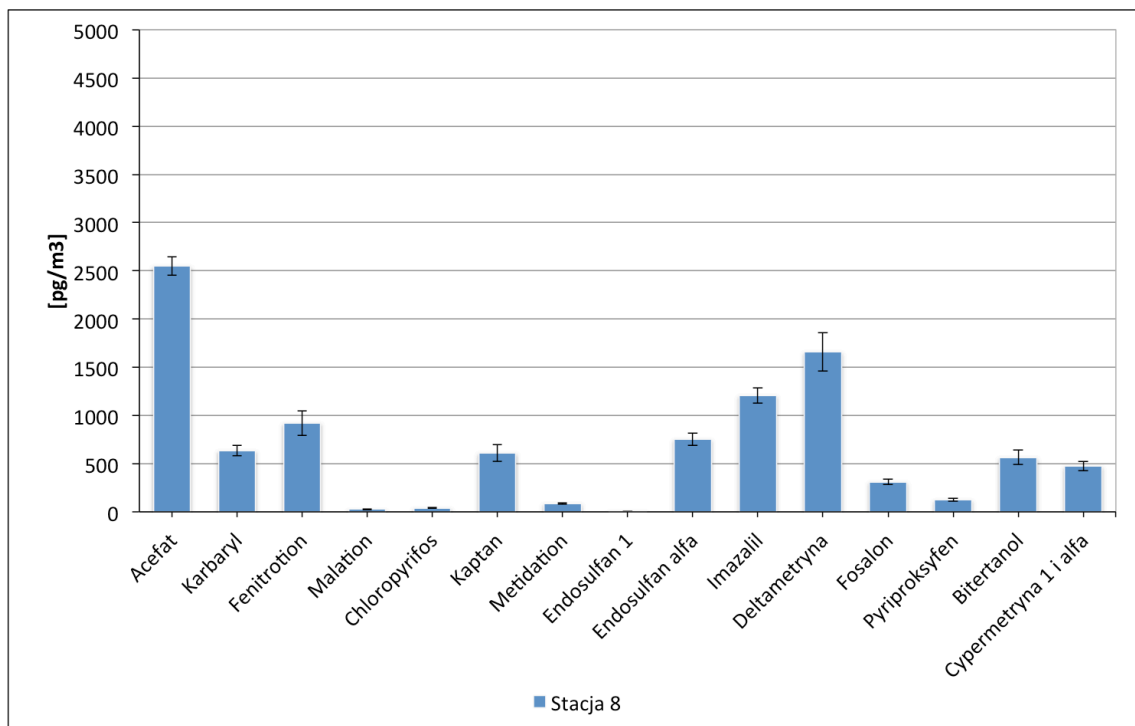
Analizowano 30 próbek pyłu zawieszono pobranych w listopadzie 2010 r. w stacji 8 – Gdańsk Wrzeszcz.

Wyniki oznaczeń poszczególnych analitów z grupy pestycydów wykonane dla próbek pyłu zawieszono pobranych w stacji 8 – Gdańsk Wrzeszcz w miesiącu listopadzie 2010 r. przedstawiono w tabelach i umieszczono w załącznikach pracy doktorskiej.

Wybrane wyniki oznaczeń analitów z grupy pestycydów w próbkach pyłu zawieszonego wykonane w ramach niniejszej pracy przedstawiono w formie graficznej na rysunkach 23 i 24.



Rysunek 23. Zmiany zawartości w czasie endosulfanu α w pyłku zawieszonym w stacji 8 – Gdańsk Wrzeszcz



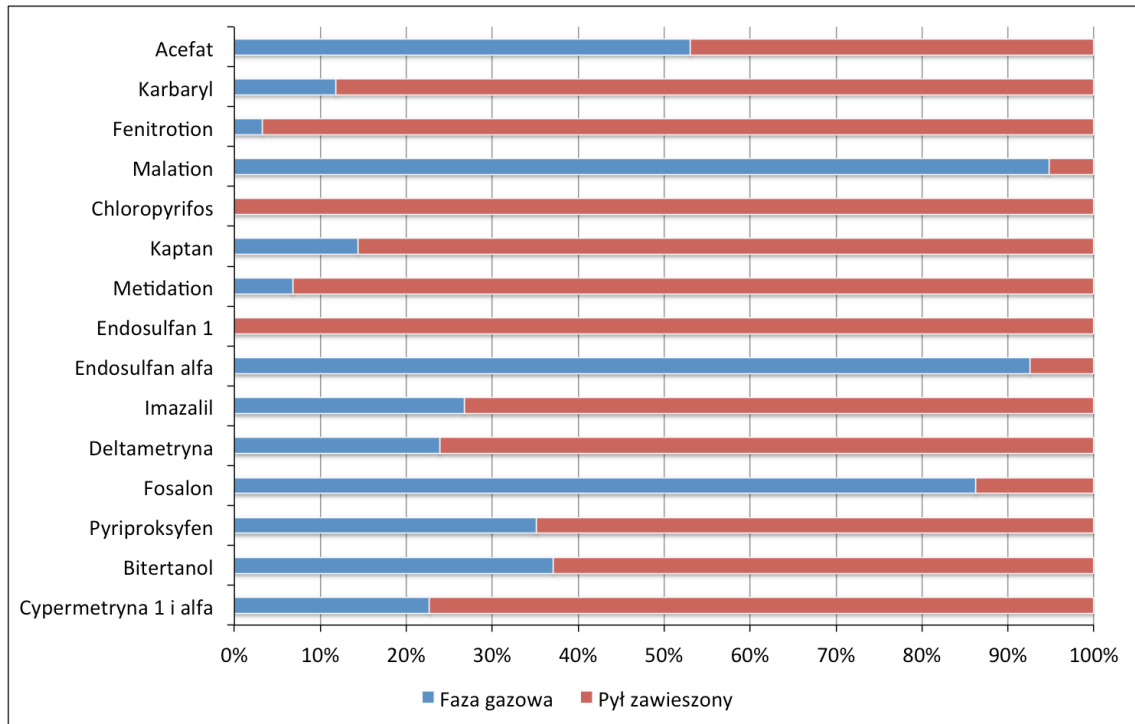
Rysunek 24. Uśrednione zawartości poszczególnych pestycydów w pyłku zawieszonym w stacji 8 - Gdańsk Wrzeszcz w listopadzie 2010 r.

9.3. Porównanie wyników zawartości pestycydów w fazie gazowej i w pyłe zawieszonym

W celu porównania wyników zawartości pestycydów w fazie gazowej i w pyłe zawieszonym dokonano uśrednienia wyników oznaczeń dla poszczególnych pestycydów. W przypadku oznaczeń w fazie gazowej przeliczono zawartości pestycydów z wyników dla okresu czasu od 10. 2010 do 01. 2011. Obliczone zawartości poszczególnych pestycydów zestawiono w tabeli 20 i przedstawiono graficznie na rysunku 25.

Tabela 20. Uśrednione zawartości poszczególnych pestycydów w próbkach fazy gazowej i pyłu zawieszonego w listopadzie 2010 r. w stacji 8 – Gdańsk Wrzeszcz

Analit	Uśredniona zawartość pestycydu w fazie gazowej [pg/m ³]	Uśredniona zawartość pestycydu w pyłe zawieszonym [pg/m ³]
Acefat	$288,4 \cdot 10^1 \pm 8,6 \cdot 10^1$	$255,0 \cdot 10^1 \pm 9,7 \cdot 10^1$
Karbaryl	$84,9 \pm 7,1$	$63,5 \cdot 10^1 \pm 5,3 \cdot 10^1$
Fenitrotion	$31,3 \pm 4,4$	$9,2 \cdot 10^2 \pm 1,3 \cdot 10^2$
Malation	$46,7 \cdot 10^1 \pm 6,7 \cdot 10^1$	$25,9 \pm 3,7$
Chloropiryfos	< LOD	$39,3 \pm 3,4$
Kaptan	$10,3 \cdot 10^1 \pm 1,5 \cdot 10^1$	$61,2 \cdot 10^1 \pm 8,8 \cdot 10^1$
Metidation	$6,39 \pm 0,54$	$87,4 \pm 7,4$
Endosulfan 1	< LOD	< LOD
Endosulfan α	$93,2 \cdot 10^2 \pm 8,2 \cdot 10^2$	$75,3 \cdot 10^1 \pm 6,6 \cdot 10^1$
Imazalil	$44,1 \cdot 10^1 \pm 2,9 \cdot 10^1$	$120,7 \cdot 10^1 \pm 7,9 \cdot 10^1$
Deltametryna	$52,1 \cdot 10^1 \pm 6,8 \cdot 10^1$	$16,6 \cdot 10^2 \pm 2,0 \cdot 10^2$
Fosalon	$19,5 \cdot 10^2 \pm 1,8 \cdot 10^2$	$31,1 \cdot 10^1 \pm 2,8 \cdot 10^1$
Pyriproksyfen	$67,5 \pm 7,3$	$12,4 \cdot 10^1 \pm 1,3 \cdot 10^1$
Bitertanol	$33,3 \cdot 10^1 \pm 4,3 \cdot 10^1$	$56,5 \cdot 10^1 \pm 7,3 \cdot 10^1$
Cypermetyryna 1 i α	$13,9 \cdot 10^1 \pm 1,5 \cdot 10^1$	$47,5 \cdot 10^1 \pm 5,0 \cdot 10^1$



Rysunek 25. Procentowe porównanie zawartości poszczególnych pestycydów w fazie gazowej i w pyłe zawieszonym w stacji 8 – Gdańsk Wrzeszcz w listopadzie 2010 r.

Niektóre pestycydy jak malation, endosulfan α czy fosalon były obecne głównie w fazie gazowej, w przeciwieństwie do chloropirifosu, endosulfanu 1, fenitrotionu czy metidationu obecnych w większości w pyłe zawieszonym. Duży wpływ na taki właśnie podział pomiędzy fazę gazową a pył zawieszony ma okres trwałości danego pestycydu w atmosferze oraz jego zdolność do przemieszczania się na dalekie odległości. Pestycydy obecne głównie w pyłe zawieszonym mają generalnie dłuższy okres trwałości w atmosferze, gdyż pestycydy obecne w fazie gazowej są bardziej podatne na reakcje z rodnikami hydroksylowymi. Pestycydy obecne w pyłe zawieszonym mają większe możliwości przemieszczania się na dalekie odległości ze względu na dłuższy okres trwałości [155].

IV. Analiza warunków meteorologicznych i charakterystyka klimatu

10. Wpływ warunków klimatycznych i meteorologicznych na zawartość pestycydów w atmosferze

10.1. Warunki klimatyczne

Na klimat Aglomeracji Trójmiejskiej dominujący wpływ ma napływ mas powietrza oceanicznego z zachodu oraz wschodnich mas powietrza kontynentalnego. Duże znaczenie ma bliskość Morza Bałtyckiego oraz urozmaicona rzeźba terenu i wpływ miasta. Aglomeracja Trójmiejska wykazuje znaczne odrębności jeśli chodzi o warunki klimatyczne w porównaniu z terenami leżącymi na wschód i zachód od niej [156].

Pogodę Aglomeracji Trójmiejskiej kształtują główne ośrodki baryczne – Niż Islandzki i Wyż Azorski oraz zimowe wyże i letnie niże znad Rosji. Nad obszar ten napływają cztery główne masy powietrza: polarnomorskie, polarnokontynentalne, zwrotnikowe i arktyczne, które powodują dużą zmienność pogody [157]. Wartości ciśnienia atmosferycznego zależą od położenia i stopnia rozbudowania ośrodków barycznych [156].

Kierunek i prędkość wiatru na obszarze otaczającym Aglomerację Trójmiejską uwarunkowane są ogólną cyrkulacją atmosferyczną – w średnich szerokościach geograficznych jest to przewaga wiatrów zachodnich. Ponadto, nad Południowym Bałtykiem przewagę wykazują wiatry z sektora południowo-zachodniego. Istotny jest wpływ Morza Bałtyckiego, który powoduje latem i wiosną zwiększony udział wiatrów z północy, natomiast jesienią i zimą z południa [157].

Temperatura powietrza w otoczeniu Aglomeracji Trójmiejskiej jest dodatnia przez większą część roku – średnia roczna temperatura wynosi 8,1 °C. Najchłodniejszym miesiącem jest styczeń (0,1 °C), najcieplejszym lipiec (18,2 °C)

i sierpień (18,1 °C). Roczna amplituda temperatury jest stosunkowo niska (ok. 18 °C) – jest to spowodowane bliskością Morza Bałtyckiego, które łagodzi klimat. Najdłuższą porą roku jest zima (83 dni), termiczne lato trwa 80 dni, wiosna i jesień trwają odpowiednio 66 i 64 dni, przedwiośnie – 37, przedzimie 35 dni. Okres wegetacyjny trwa 210 dni.

Najbardziej usłonecznionymi miesiącami są maj i lipiec. Najmniej usłonecznionym – grudzień. Z powodu krótszego dnia i niskiego kąta padania promieni słonecznych Aglomeracja Trójmiejska otrzymuje mniej energii słonecznej niż południe kraju [158]. Najniższe opady notuje się w lutym (12,8 mm), najwyższe w lipcu (60,0 mm), roczna suma opadów wynosi 397,1 mm. Pokrywa śnieżna obserwowana jest od końca października do połowy kwietnia [157].

10.2. Wpływ warunków meteorologicznych na zawartość pyłu zawieszonego w powietrzu

Na zawartość pyłu zawieszonego w powietrzu istotny wpływ mają warunki pogodowe. Warunki sprzyjające wysokiemu stężeniu pyłów to cyrkulacja antycyklonalna, niewielkie prędkości wiatru oraz inwersja temperatury [159].

Prędkość wiatru wpływa na proces mieszania się powietrza, zatem (generalnie) im wyższa prędkość wiatru, tym mniejsze stężenie pyłu zawieszonego w powietrzu. Wzrost bądź spadek stężenia zależy od siły i kierunku wiatru - gdy wiatr wieje z nad obszaru o dużej emisji pyłów, to wraz ze wzrostem prędkości wiatru rośnie stężenie pyłu w powietrzu, natomiast, gdy wiatr wieje z kierunku, gdzie nie ma zlokalizowanych wyraźnych źródeł emisji, stężenie pyłu wraz z prędkością wiatru maleje. Opady deszczu oczyszczają atmosferę, tym samym zmniejszają zawartość pyłu zawieszonego. Dodatkowo, zwiększenie wilgotności powietrza powoduje zmniejszenie stężenia pyłów [160]. Wpływ temperatury powietrza zależy od pory roku. W zimie, im wyższa temperatura tym mniejsza zawartość pyłu zawieszonego PM₁₀, natomiast w lecie wyższa temperatura sprzyja zwiększeniu zawartości pyłu zawieszonego [161].

Degradacja pestycydów w powietrzu jest wynikiem głównie reakcji chemicznych i fotochemicznych. Przemiany fotochemiczne pestycydów w atmosferze

zachodzą w wyniku bezpośredniej fotolizy czy reakcji z rodnikami (hydroksylowymi, azotanowymi, ozonowymi) [1].

10.3. Analiza stężeń pestycydów w poszczególnych stacjach w kontekście warunków meteorologicznych i terminów pobierania próbek

Stacje pomiarowe

- 1) Stacja 1 - Gdańsk Siedlce, stacja usytuowana na wysokości 51 m n.p.m., przeważał wiatr zachodni i południowo wschodni.
- 2) Stacja 2 - Gdańsk Stogi, stacja położona na wysokości 7 m n.p.m. W 2009 i 2010 r. dominował wiatr z kierunku S i SSW oraz i WSW i NE, natomiast w 2011 r. z kierunku W.
- 3) Stacja 3 - Gdańsk Nowy Port, stacja położona na wysokości 3 m n.p.m., nad brzegiem morza.
- 4) Stacja 4 - Gdynia Pogórze, stacja położona na wysokości 70 m n.p.m., na wysoczyźnie. Przeważał wiatr zachodni i południowo wschodni.
- 5) Stacja 5 - Gdańsk Szadółki, stacja usytuowana na wysokości 105 m n.p.m. Dominujący kierunek wiatru WSW.
- 6) Stacja 6 - Sopot, stacja na wysokości 5 m n.p.m. Dominuje wiatr z południowego zachodu.
- 7) Stacja 7 - Tczew, stacja położona na wysokości 41 m n.p.m. Wiatr wiał z kierunków zachodnich
- 8) Stacja 8 - Gdańsk Wrzeszcz, stacja położona na wysokości 40 m n.p.m. Przeważający kierunek wiatru: południowo-wschodni oraz zachodni.
- 9) Stacja 10 - Gdynia Port, stacja leży na wysokości 4 m n.p.m. Dominujący kierunek wiatru to W-WSW i ENE.

Listopad 2009

W listopadzie zanotowano wysokie temperatury powietrza oraz niezbyt duże opady. W połowie miesiąca wystąpiły wichury. Stężenie pestycydów w fazie gazowej

było dość wysokie. Najwyższe stężenia odnotowano dla pestycydów endosulfan α ($49,2 \times 10^2 \pm 4,3 \times 10^2$ pg/m³) w stacji 1 oraz dla chloropirifosu ($15,8 \times 10^2 \pm 1,4 \times 10^2$ pg/m³) w stacji 3. Spowodowane to było dużą wilgotnością powietrza oraz niskimi opadami.

Grudzień 2009

W grudniu zanotowano bardzo niskie temperatury oraz małe opady – wpływ wyżu barycznego. Stężenie pestycydów w fazie gazowej było bardzo wysokie. Najwyższe stężenia odnotowano dla pestycydów endosulfan α ($102,5 \times 10^2 \pm 9,0 \times 10^2$ pg/m³) w stacji 5, chloropirifosu ($91,4 \times 10^2 \pm 7,9 \times 10^2$ pg/m³) w stacji 2 oraz cypermetryny 1 i α w stacji 10 ($56,4 \times 10^2 \pm 5,9 \times 10^2$ pg/m³) – jest to efekt mroźnej i suchej pogody.

Styczeń 2010

Stężenie pestycydów w fazie gazowej było wysokie. Spowodowane zostało utrzymującymi się przez większą część miesiąca niskimi temperaturami oraz wyżową pogodą. Najwyższe stężenie odnotowano dla endosulfanu α w stacji 10 ($12,5 \times 10^3 \pm 1,1 \times 10^3$ pg/m³) i chloropirifosu w stacji 10 ($40,5 \times 10^2 \pm 3,5 \times 10^2$ pg/m³) – położonej nisko, przy samym wybrzeżu.

Luty 2010

Luty był miesiącem suchym i chłodnym, spowodowane było to wyżem barycznym znajdującym się przez większość miesiąca nad Rosją. Stężenie pestycydów w fazie gazowej było niezbyt wysokie. Najwyższe stężenia odnotowano dla endosulfanu α w stacji 2 ($76,5 \times 10^2 \pm 6,8 \times 10^2$ pg/m³) i cypermetryny 1 i α w stacji 1 ($27,2 \times 10^2 \pm 2,9 \times 10^2$ pg/m³) – stacjach położonych w centrum Gdańska - spowodowane było to suchą, mroźną pogodą.

Kwiecień 2011

Pogoda w kwietniu była zmienna. W pierwszej połowie wystąpiły duże opady i silny wiatr, w drugiej – wysokie temperatury. Stężenie pestycydów w fazie gazowej w większości stacji było bardzo wysokie. Najwyższe stężenia odnotowano dla

pestycydu endosulfan α w stacji 4 ($98,5 \times 10^2 \pm 8,7 \times 10^2$ pg/m³). Ponadto, zanotowano również wysokie stężenie chloropirifosu w stacji 2 ($25,1 \times 10^2 \pm 2,2 \times 10^2$ pg/m³). Tak wysokie stężenie spowodowane było sprzyjającymi depozycji warunkami w drugiej połowie miesiąca – wysoką temperaturą i słabym wiatrem.

Czerwiec 2010

W czerwcu niemal przez cały miesiąc utrzymywały się wysokie temperatury, wystąpiły też dni z bardzo silnym wiatrem. Stężenie pestycydów w fazie gazowej było niskie. Najwyższe stężenia odnotowano dla pestycydu endosulfan α ($31,3 \times 10^2 \pm 2,8 \times 10^2$ pg/m³) w stacji Trzebiatkowa oraz dla kaptanu ($13,5 \times 10^2 \pm 2,0 \times 10^2$ pg/m³) w stacji Wydział Chemiczny. Za tak niskie stężenia odpowiedzialna jest wietrzna lecz słoneczna pogoda, w której następuje szybka degradacja pestycydów.

Lipiec 2010

Przez większość lipca notowano burzową pogodę – wysokie temperatury oraz duże opady. Stężenie pestycydów w fazie gazowej było niskie, jedynie w stacji Wydział Chemiczny odnotowano ich nieco wyższe stężenia (kaptan – $24,6 \times 10^2 \pm 3,6 \times 10^2$ pg/m³, deltametryna $16,8 \times 10^2 \pm 2,2 \times 10^2$ pg/m³, fosalon $16,0 \times 10^2 \pm 1,4 \times 10^2$ pg/m³). Przyczyną niskiego stężenia były opady deszczu oraz duża nasłonecznienie.

Październik 2010

W październiku zanotowano niską (lecz dodatnią) temperaturę i bardzo małe opady. Stężenie pestycydów w fazie gazowej było w większości stacji dość niskie, jedynie stężenie endosulfanu α w stacjach 10 ($48,0 \times 10^2 \pm 4,2 \times 10^2$ pg/m³) i kaptanu w stacji 4 ($10,6 \times 10^3 \pm 1,53 \times 10^3$ pg/m³) utrzymywało się na wyższym poziomie. Było to spowodowane wyżową, słoneczną, lecz chłodną pogodą, przy której następowała degradacja pestycydów.

Styczeń 2011

W styczniu zanotowano stosunkowo wysokie temperatury - poza ostatnim tygodniem (pogoda wyżowa) oraz małe opady. Stężenie pestycydów w fazie gazowej

było dość wysokie. Najwyższe stężenie odnotowano dla pestycydu endosulfan α w stacji 8 ($25,3 \times 10^3 \pm 2,2 \times 10^3$ pg/m³) oraz pestycydu acefatu ($85,7 \times 10^2 \pm 2,6 \times 10^2$ pg/m³) w stacji 10 - w stacjach położonych w centrum Gdańska i Gdyni.

Marzec 2011

Marzec był chłodny i z małymi opadami. Stężenie pestycydów w fazie gazowej było wysokie. Najwyższe stężenia odnotowano dla endosulfanu α ($65,7 \times 10^3 \pm 5,8 \times 10^3$ pg/m³) w stacji 3, fosalonu ($32,3 \times 10^3 \pm 2,9 \times 10^3$ pg/m³) w 1 oraz deltametryny ($23,3 \times 10^3 \pm 3,02 \times 10^3$ pg/m³) także w stacji 1.

Maj 2011

Pogoda w maju była zmienna – w pierwszym tygodniu chłodna, w dwóch ostatnich bardzo gorąca i bez opadów. Stężenie pestycydów w fazie gazowej było niskie. Najwyższe stężenia odnotowano dla pestycydu endosulfan α w stacjach 1 ($63,3 \times 10^1 \pm 5,6 \times 10^1$ pg/m³), 4 ($49,2 \times 10^1 \pm 4,3 \times 10^1$ pg/m³) i 8 ($45,5 \times 10^1 \pm 4,0 \times 10^1$ pg/m³). Przyczyną niskiego stężenia była słoneczna wyżowa pogoda.

Lipiec 2011

W lipcu zanotowano niskie temperatury powietrza oraz duże opady. Stężenie pestycydów w fazie gazowej było bardzo niskie. Najwyższe stężenie odnotowano dla pestycydu endosulfan α w stacji Wydział Chemiczny ($64,9 \times 10^1 \pm 5,7 \times 10^1$ pg/m³) i w stacji 1 ($49,8 \times 10^1 \pm 4,4 \times 10^1$ pg/m³).

Wrzesień 2011

Wrzesień był miesiącem z wysoką temperaturą powietrza w pierwszej połowie miesiąca oraz obfitymi opadami w drugiej. Oba te zjawiska powodują niskie stężenie zanieczyszczeń w atmosferze. Stężenie pestycydów było niskie, najwyższe stężenia odnotowano dla endosulfanu α w stacjach Trzebiatkowa ($61,6 \times 10^1 \pm 5,4 \times 10^1$ pg/m³), stacji 7 ($28,6 \times 10^1 \pm 2,5 \times 10^1$ pg/m³), Wydział Chemiczny ($26,9 \times 10^1 \pm 2,4 \times 10^1$ pg/m³) oraz dla fosalonu ($23,9 \times 10^1 \pm 2,2 \times 10^1$ pg/m³) w stacji Trzebiatkowa.

Listopad 2011

Temperatury powietrza w listopadzie utrzymywały się na wysokim (jak na listopad) poziomie, ponadto był to miesiąc bez opadów. Pod koniec miesiąca wystąpiły wichury. Stężenie pestycydów w fazie gazowej było dość wysokie, najwyższe stężenia odnotowano w stacjach Wydział Chemiczny (endosulfan α $26,5 \times 10^2 \pm 2,3 \times 10^2$ pg/m³, deltametryna $18,0 \times 10^2 \pm 2,3 \times 10^2$ pg/m³, fosalon $19,0 \times 10^2 \pm 1,7 \times 10^2$ pg/m³) i Trzebiatkowa (deltametryna $16,7 \times 10^2 \pm 2,2 \times 10^2$ pg/m³, fosalon $12,1 \times 10^2 \pm 1,1 \times 10^2$ pg/m³). Przyczyną wysokiego stężenia był brak opadów.

Degradacja pestycydów w powietrzu jest wynikiem głównie reakcji chemicznych i fotochemicznych. Przemiany fotochemiczne pestycydów w atmosferze zachodzą w wyniku bezpośredniej fotolizy czy reakcji z rodnikami (hydroksylowymi, azotanowymi, ozonowymi) [1].

Z przedstawionych danych wynika, że wysokiej zawartości pestycydów w fazie gazowej sprzyjają zimowe warunki pogody wyżowej – niskie temperatury, niską prędkość wiatru i brak opadów. Ponadto sezon grzewczy sprzyja emisji pyłów. Najbardziej niekorzystne warunki do wzrostu zawartości pestycydów w fazie gazowej panują latem – wysokie nasłonecznienie sprzyja degradacji pestycydów, ponadto częste w lecie deszcze usuwają pył z atmosfery.

Roczne róże wiatrów (2009 r., 2010 r., 2011 r.) dla poszczególnych stacji pomiarowych umieszczono w załącznikach pracy doktorskiej.

V. Podsumowanie i wnioski

Stosowanie pestycydów niesie ze sobą ogromne korzyści ekonomiczne wpływając na wydajność oraz jakość produktów rolnych. Istotną zaletą stosowania pestycydów, oprócz działania na organizmy docelowe, jest zmniejszenie obszarów upraw, co prowadzi do ograniczenia stopnia erozji gleby. Dzięki pestycydom, jakość i ilość danego produktu rolnego może być ściśle kontrolowana usprawniając handel tymi dobrami. Poza użyciem w rolnictwie mają one również zastosowanie w ochronie zdrowia publicznego jak i konserwacji różnych materiałów. W związku ze swoimi właściwościami fizykochemicznymi przedstawiają one jednak wyjątkowe zagrożenie dla organizmów żywych, niebędących celem ich działania. Właściwości takie jak: wyjątkowa odporność na biodegradację, trwałość, zdolność do kumulacji w tkankach oraz lotność, sprawiają, że te związki stanowią niezwykle niebezpieczeństwo dla zdrowia ludzkiego i środowiska naturalnego. Niestety nie **ma żadnych uregulowań prawnych** dotyczących oznaczania pestycydów w powietrzu oraz dopuszczalnych zawartości tych analitów w atmosferze.

Zagrożenia jakie wynikają z obecności pestycydów w atmosferze obligują jednak do opracowywania nowych metod ich oznaczania, zwłaszcza na niskich poziomach stężeń. Konieczne jest więc opracowywanie nowych, mniej skomplikowanych technik przygotowania próbek do oznaczenia. Potrzebne są narzędzia w postaci odpowiednich procedur analitycznych charakteryzujących się: mniejszym zużyciem rozpuszczalników organicznych, mniejszą czasową i pracochłonnością oraz łatwością wykonania i automatyzacji. Brakuje prac badawczych poświęconych problematyce nowych metodyk oznaczania tej grupy zanieczyszczeń, zwłaszcza w kraju. Ponadto, większość ośrodków, które zajmują się tego typu oznaczeniami oznacza jednocześnie mniejszą liczbę pestycydów, wykorzystując do pobierania próbki dynamiczne, które nie mogą być zastosowane w warunkach polowych, a nie próbki pasywne. Żaden ośrodek badawczy w kraju (oprócz naszego) nie zajmuje się oznaczaniem pozostałości pestycydów w próbkach atmosferycznych. Badania tego typu prowadzone są w niewielu ośrodkach na świecie. Wynika to, przede wszystkim, z faktu, że omawiane pestycydy w próbkach fazy gazowej i pyłu występują

na bardzo niskich poziomach stężeń, co obliguje do zastosowania niezwykle czułych i selektywnych technik instrumentalnych, poprzedzonych izolacją i wzbogacaniem analitów.

W ramach programu badawczego będącego przedmiotem niniejszej rozprawy opracowano metodykę umożliwiającą oznaczanie pozostałości pestycydów w próbkach atmosferycznych (fazie gazowej i pyle zawieszonym). Przeprowadzono walidację zaproponowanej procedury do oznaczania związków z grupy pestycydów w powietrzu atmosferycznym. Wyznaczono w tym celu następujące parametry walidacyjne: zakres pomiarowy, liniowość, powtarzalność, granice wykrywalności i oznaczalności oraz niepewność oznaczenia. Uzyskane granice wykrywalności i oznaczalności pozwalają na oznaczanie śladowych zawartości pestycydów w omawianych próbkach.

Opracowana procedura umożliwia zarówno jakościowe jak i ilościowe oznaczanie pozostałości wybranych pestycydów w próbkach pobranych z powietrza atmosferycznego.

Opracowana procedura stanowi narzędzie do przeprowadzenia badań, pozwalających na próbę oszacowania narażenia mieszkańców Woj. Pomorskiego na omawiane związki i jest podstawą do określenia, które pestycydy są najczęściej wykorzystywane. **Do tej pory nie przeprowadzono tego typu badań w Polsce.** W wyniku przeprowadzonych badań z wykorzystaniem dozymetrów pasywnych oraz próbników dynamicznych na etapie pobierania próbek analitów z powietrza atmosferycznego, możliwe było dokonanie oceny jakości powietrza pod względem zawartości związków z grupy pestycydów. Przeprowadzono analizę próbek rzeczywistych z zastosowaniem opracowanej procedury. W trakcie przeprowadzonych badań oznaczono poziomy zawartości pestycydów w 170 próbkach pobranych zarówno z fazy gazowej atmosfery jak i próbek pyłów zawieszonych z terenów Trójmiasta, Tczewa oraz terenów wiejskich. Wszystkie próbki zostały pobrane w okresie od listopada 2009 r. do listopada 2011 r. W każdej próbce oznaczano 15 pestycydów. W większości próbek stwierdzono obecność takich związków jak:

- endosulfan α ,
- deltametryna,
- imazalil,

- fosalon,
- bitertanol.

Zawartość pozostałych substancji w niektórych próbkach była wartością znajdującą się poniżej granicy wykrywalności. Najwyższe stężenia odnotowano dla endosulfanu α . Jest to niepokojące z uwagi na fakt, iż stosowanie tego związku na terenie Unii Europejskiej jest zakazane. Pesticyd ten stosowany jest jednak nadal w dużej ilości w krajach rozwijających się, zwłaszcza na terenie Chin i Indii.

Wyniki przeprowadzonych oznaczeń są ważną informacją, gdyż potwierdzają trwałość pestycydów w środowisku oraz ich zdolność do transportu wraz z masami powietrza na duże odległości. Pesticydy mogą w klimacie cieplejszym ulegać odparowaniu (frakcjonowanej destylacji) natomiast opadać w chłodniejszych rejonach świata (zimna kondensacja). Zawartości oznaczanych pestycydów w próbkach pobranych z powietrza atmosferycznego na terenie Aglomeracji Trójmiejskiej, Tczewa i okolic wiejskich mieszczą się w przedziale od kilku pg/m^3 do kilkudziesięciu ng/m^3 . Otrzymane wyniki wskazują na zależność między warunkami atmosferycznymi a stężeniem pestycydów w powietrzu. Wpływ ten może być spowodowany niską odpornością na temperaturę niektórych środków ochrony roślin, a także usuwaniem ich z fazy gazowej powietrza razem z depozycją mokrą i suchą. Wzrostowi zawartości pestycydów w fazie gazowej sprzyjają zimowe warunki pogody wyżowej – niskie temperatury, niska prędkość wiatru i brak opadów. Ponadto, sezon grzewczy sprzyja emisji pyłów. Najbardziej niekorzystne warunki do wzrostu stężenia pestycydów w fazie gazowej panują latem – duże nasłonecznienie sprzyja degradacji pestycydów, ponadto częste w lecie deszcze usuwają pył z atmosfery. O wielkości zanieczyszczenia powietrza pestycydami decyduje też rozkład kierunków wiatrów występujących na danym terenie. Powodują one przemieszczanie się pestycydów z miejsc ich zastosowania na dalekie odległości.

Wyniki oznaczeń wykazują również, iż stężenie pestycydów w analizowanych próbkach zależało w znacznym stopniu od miejsca i czasu ich pobierania. Pojedyncze oznaczenia stężenia dla danego pestycydu były zmienne a różnice pomiędzy odmiennymi związkami znaczące. Badania wykazały również, iż stężenie pestycydów zależy od zastosowanej ilości i właściwości fizykochemicznych danego pestycydu, od

warunków klimatycznych i glebowych oraz od lokalizacji stacji pomiarowej. Badania rodzaju i ilości zanieczyszczeń znajdujących się w powietrzu atmosferycznym pozwalają na monitorowanie procesu degradacji środowiska, co pozwala na podejmowanie działań mających na celu przeciwdziałanie negatywnym oddziaływaniom zanieczyszczeń na środowisko.

VI. Załączniki

Załącznik 1. Zawartości poszczególnych pestycydów w stacjach, w różnych okresach pomiarowych.....	102
Załącznik 2. Zawartości pyłu zawieszonego w stacji 8 – Gdańsk Wrzeszcz w listopadzie 2010.....	117
Załącznik 3. Roczne róże wiatrów dla wybranych stacji pomiarowych (numer stacji pomiarowej i rok podano u góry danej róży wiatrów)	121

Załącznik 1. Zawartości poszczególnych pestycydów w stacjach, w różnych okresach pomiarowych

Acefat		[pg/m ³]						
Stacja \ Miesiąc	11.2009	12.2009	01.2010	02.2010	04.2010	06.2010	07.2010	10.2010
Wydział Chemiczny	< LOD	83,1 ±2,5	82,2 ±2,5	89,8 ±2,7	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
Stacja 1	82,4×10 ¹ ±2,5×10 ¹	53,6×10 ¹ ±1,6×10 ¹	46,4×10 ¹ ±1,4×10 ¹	41,4 ±1,2	253,2 ±7,6	23,35 ±0,70	78,0 ±2,3	107,9 ±3,2
Stacja 10	19,56 ±0,59	39,9 ±1,2	65,2×10 ¹ ±2,0×10 ¹	89,9 ±2,7	40,2×10 ¹ ±1,2×10 ¹	< LOD	< LOD	105,1×10 ¹ ±3,2×10 ¹
Stacja 2	309,1 ±9,3	141,6×10 ¹ ±4,2×10 ¹	38,4×10 ¹ ±1,2×10 ¹	40,8 ±1,2	279,7 ±8,4	22,21 ±0,67	119,2 ±3,6	< LOD
Stacja 3	38,4 ±1,2	< LOD	17,86 ±0,54	37,0 ±1,1	34,6 ±1,0	< LOD	< LOD	< LOD
Stacja 4	< LOD	< LOD	52,1 ±1,6	93,3 ±2,8	57,7 ±1,7	117,3 ±3,5	< LOD	< LOD
Stacja 5	155,9 ±4,7	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	48,8×10 ¹ ±1,5×10 ¹	< LOD
Stacja 6	62,1 ±1,9	55,5 ±1,7	54,7 ±1,6	22,17 ±0,67	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
Stacja 7	71,0 ±2,1	55,3 ±1,7	81,7 ±2,5	149,7 ±4,5	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
Stacja 8	65,1 ±2,0	150,8 ±4,5	183,0 ±5,5	114,5 ±3,4	46,9 ±1,4	< LOD	< LOD	< LOD
Trzebiatkowa	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	< LOD	< LOD	< LOD

Acefat		[pg/m ³]				
Stacja \ Miesiąc	01.2011	03.2011	05.2011	07.2011	09.2011	11.2011
Wydział Chemiczny	301,9 ±9,1	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
Stacja 1	131,2×10 ¹ ±3,9×10 ¹	227,0×10 ¹ ±6,8×10 ¹	< LOD	75,7 ±2,3	< LOD	< LOD
Stacja 10	85,7×10 ² ±2,6×10 ²	102,5×10 ² ±3,1×10 ²	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
Stacja 2	57,5×10 ² ±1,7×10 ²	53,1×10 ² ±1,6×10 ²	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
Stacja 3	73,0×10 ¹ ±2,2×10 ¹	114,9×10 ² ±3,4×10 ²	< LOD	67,2 ±2,0	< LOD	< LOD
Stacja 4	98,6×10 ¹ ±3,0×10 ¹	52,1×10 ² ±1,6×10 ²	173,0 ±5,2	< LOD	124,7 ±3,7	< LOD
Stacja 5	76,9 ±2,3	117,2×10 ¹ ±3,5×10 ¹	71,5 ±2,1	< LOD	< LOD	< LOD
Stacja 6	92,2×10 ¹ ±2,8×10 ¹	40,9×10 ² ±1,2×10 ²	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
Stacja 7	35,6×10 ² ±1,1×10 ²	69,5×10 ¹ ±2,1×10 ¹	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
Stacja 8	78,1×10 ² ±2,3×10 ²	44,1×10 ² ±1,3×10 ²	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
Trzebiatkowa	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD

Karbaryl		[pg/m ³]							
Stacja	Miesiąc	11.2009	12.2009	01.2010	02.2010	04.2010	06.2010	07.2010	10.2010
	Wydział Chemiczny		< LOD	98,3 ±8,2	77,5 ±6,5	85,4 ±7,1	< LOD	< LOD	< LOD
Stacja 1		12,9 ±1,1	52,2 ±4,3	< LOD	54,1 ±4,5	9,65 ±0,80	< LOD	< LOD	< LOD
Stacja 10		11,03 ±0,92	< LOD	29,4 ±2,4	8,13 ±0,68	5,03 ±0,42	< LOD	< LOD	27,4 ±2,3
Stacja 2		40,8 ±3,4	23,5×10 ¹ ±2,0×10 ¹	27,7 ±2,3	42,9 ±3,6	31,9×10 ¹ ±2,7×10 ¹	< LOD	< LOD	< LOD
Stacja 3		12,2×10 ¹ ±1,0×10 ¹	< LOD	12,7×10 ¹ ±1,1×10 ¹	25,5×10 ¹ ±2,1×10 ¹	100,9 ±8,4	< LOD	< LOD	< LOD
Stacja 4		15,1 ±1,3	17,4×10 ¹ ±1,4×10 ¹	12,5×10 ¹ ±1,0×10 ¹	79,0 ±6,6	9,65 ±0,80	< LOD	< LOD	16,2 ±1,4
Stacja 5		< LOD	36,7 ±3,1	22,9 ±1,9	17,5×10 ¹ ±1,5×10 ¹	10,66 ±0,89	< LOD	< LOD	< LOD
Stacja 6		42,8 ±3,6	< LOD	50,3 ±4,2	93,9 ±7,8	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
Stacja 7		44,0 ±3,7	< LOD	19,6 ±1,6	21,9 ±1,8	24,1 ±2,0	< LOD	< LOD	< LOD
Stacja 8		82,8 ±6,9	25,2 ±2,1	68,1 ±5,7	46,1 ±3,8	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
Trzebiatkowa		n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	< LOD	< LOD	< LOD

Karbaryl		[pg/m ³]					
Stacja	Miesiąc	01.2011	03.2011	05.2011	07.2011	09.2011	11.2011
	Wydział Chemiczny		20,1 ±1,7	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
Stacja 1		10,33 ±0,86	106,2 ±8,9	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
Stacja 10		< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
Stacja 2		36,2 ±3,0	36,6 ±3,1	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
Stacja 3		< LOD	22,9 ±1,9	< LOD	< LOD	< LOD	10,78 ±0,90
Stacja 4		9,62 ±0,80	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
Stacja 5		< LOD	71,7 ±6,0	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
Stacja 6		30,2 ±2,5	28,5 ±2,4	< LOD	< LOD	< LOD	13,2 ±1,1
Stacja 7		15,6 ±1,3	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	10,28 ±0,86
Stacja 8		23,0×10 ¹ ±1,9×10 ¹	38,1 ±3,2	< LOD	< LOD	< LOD	10,58 ±0,88
Trzebiatkowa		< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	25,6 ±2,1

Fenitroton		[pg/m ³]							
Miesiąc	Stacja	11.2009	12.2009	01.2010	02.2010	04.2010	06.2010	07.2010	10.2010
	Wydział Chemiczny	< LOD	35,6 ±5,0	< LOD	30,1 ±4,2	< LOD	14,1 ±2,0	< LOD	< LOD
	Stacja 1	< LOD	19,8×10 ¹ ±2,8×10 ¹	8,2×10 ¹ ±1,1×10 ¹	< LOD	69,7 ±9,8	< LOD	< LOD	< LOD
	Stacja 10	17,8 ±2,5	< LOD	8,8×10 ¹ ±1,2×10 ¹	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	12,3 ±1,7
	Stacja 2	7,9×10 ¹ ±1,1×10 ¹	10,3×10 ² ±1,4×10 ²	8,0×10 ² ±1,1×10 ²	10,9×10 ¹ ±1,5×10 ¹	8,6×10 ¹ ±1,2×10 ¹	< LOD	< LOD	< LOD
	Stacja 3	42,1 ±5,9	< LOD	13,5×10 ¹ ±1,9×10 ¹	16,3×10 ¹ ±2,3×10 ¹	54,5 ±7,6	< LOD	< LOD	< LOD
	Stacja 4	14,3×10 ¹ ±2,0×10 ¹	14,2×10 ¹ ±2,0×10 ¹	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
	Stacja 5	< LOD	39,3 ±5,5	10,2×10 ¹ ±1,4×10 ¹	46,5×10 ¹ ±6,5×10 ¹	17,9 ±2,5	< LOD	< LOD	< LOD
	Stacja 6	23,3 ±3,3	< LOD	10,6×10 ¹ ±1,5×10 ¹	< LOD	12,9 ±1,8	< LOD	< LOD	< LOD
	Stacja 7	22,2 ±3,1	< LOD	< LOD	46,5 ±6,5	61,4 ±8,6	< LOD	< LOD	< LOD
	Stacja 8	14,5 ±2,0	60,7 ±8,5	30,9 ±4,3	46,3 ±6,5	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
	Trzebiatkowa	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	< LOD	< LOD	< LOD

Fenitroton		[pg/m ³]					
Miesiąc	Stacja	01.2011	03.2011	05.2011	07.2011	09.2011	11.2011
	Wydział Chemiczny	< LOD	< LOD	< LOD	14,0 ±2,0	14,6 ±2,1	< LOD
	Stacja 1	20,1 ±2,8	48,6 ±6,8	32,2 ±4,5	32,0 ±4,5	13,0 ±1,8	< LOD
	Stacja 10	< LOD	39,1×10 ¹ ±5,5×10 ¹	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
	Stacja 2	68,1 ±9,5	38,3 ±5,4	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
	Stacja 3	16,0 ±2,2	42,3×10 ¹ ±5,9×10 ¹	< LOD	62,9 ±8,8	< LOD	8,3×10 ¹ ±1,2×10 ¹
	Stacja 4	< LOD	47,2 ±6,6	12,1 ±1,7	7,8×10 ¹ ±1,1×10 ¹	< LOD	21,8 ±3,0
	Stacja 5	< LOD	63,9 ±9,0	40,0 ±5,6	7,5×10 ¹ ±1,0×10 ¹	40,4 ±5,7	19,7 ±2,8
	Stacja 6	24,3 ±3,4	< LOD	27,2 ±3,8	< LOD	< LOD	26,2×10 ¹ ±3,7×10 ¹
	Stacja 7	< LOD	59,2 ±8,3	< LOD	< LOD	17,3 ±2,4	23,6×10 ¹ ±3,3×10 ¹
	Stacja 8	8,5×10 ¹ ±1,2×10 ¹	44,0 ±6,2	24,2 ±3,4	< LOD	< LOD	25,2×10 ¹ ±3,5×10 ¹
	Trzebiatkowa	< LOD	< LOD	55,0 ±7,7	< LOD	25,0 ±3,5	39,6×10 ¹ ±5,5×10 ¹

Malation		[pg/m ³]							
Stacja	Miesiąc	11.2009	12.2009	01.2010	02.2010	04.2010	06.2010	07.2010	10.2010
Wydział Chemiczny		< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
Stacja 1		< LOD	11,3 ±1,6	< LOD	< LOD	30,8 ±4,4	< LOD	< LOD	< LOD
Stacja 10		< LOD	48,8×10 ¹ ±7,0×10 ¹	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	51,9 ±7,4
Stacja 2		< LOD	7,4×10 ¹ ±1,1×10 ¹	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
Stacja 3		< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
Stacja 4		< LOD	34,6 ±4,9	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	14,7 ±2,1
Stacja 5		< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
Stacja 6		< LOD	< LOD	13,3 ±1,9	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
Stacja 7		< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
Stacja 8		< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
Trzebiatkowa		n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	< LOD	< LOD	< LOD

Malation		[pg/m ³]					
Stacja	Miesiąc	01.2011	03.2011	05.2011	07.2011	09.2011	11.2011
Wydział Chemiczny		10,4 ±1,5	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
Stacja 1		< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
Stacja 10		< LOD	19,7×10 ¹ ±2,8×10 ¹	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
Stacja 2		30,4×10 ¹ ±4,4×10 ¹	9,5×10 ² ±1,4×10 ²	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
Stacja 3		58,9 ±8,4	13,7×10 ³ ±1,96×10 ³	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
Stacja 4		< LOD	20,0 ±2,9	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
Stacja 5		39,3 ±5,6	29,2 ±4,2	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
Stacja 6		42,7 ±6,1	41,9×10 ¹ ±6,0×10 ¹	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
Stacja 7		59,4 ±8,5	60,4 ±8,7	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
Stacja 8		12,7×10 ² ±1,8×10 ²	12,3×10 ¹ ±1,8×10 ¹	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
Trzebiatkowa		< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD

Chloropyrifos		[pg/m ³]						
Miesiąc Stacja	11.2009	12.2009	01.2010	02.2010	04.2010	06.2010	07.2010	10.2010
Wydział Chemiczny	10,46 ±0,90	13,0×10 ¹ ±1,1×10 ¹	99,8 ±8,6	13,7×10 ¹ ±1,2×10 ¹	77,3 ±6,7	13,4 ±1,2	< LOD	< LOD
Stacja 1	63,8×10 ¹ ±5,5×10 ¹	45,2×10 ² ±3,9×10 ²	76,2×10 ¹ ±6,6×10 ¹	44,0×10 ¹ ±3,8×10 ¹	20,5×10 ² ±1,8×10 ²	< LOD	< LOD	< LOD
Stacja 10	15,9×10 ¹ ±1,4×10 ¹	46,4 ±4,0	40,5×10 ² ±3,5×10 ²	106,9×10 ¹ ±9,2×10 ¹	14,6×10 ² ±1,3×10 ²	< LOD	< LOD	101,4 ±8,7
Stacja 2	60,9×10 ¹ ±5,3×10 ¹	91,4×10 ² ±7,9×10 ²	20,0×10 ² ±1,7×10 ²	30,1×10 ¹ ±2,6×10 ¹	25,1×10 ² ±2,2×10 ²	< LOD	< LOD	< LOD
Stacja 3	15,8×10 ² ±1,4×10 ²	20,4×10 ² ±1,8×10 ²	24,8×10 ¹ ±2,1×10 ¹	43,1×10 ¹ ±3,7×10 ¹	37,6×10 ¹ ±3,2×10 ¹	< LOD	< LOD	< LOD
Stacja 4	51,4×10 ¹ ±4,4×10 ¹	22,8×10 ² ±2,0×10 ²	47,0×10 ¹ ±4,1×10 ¹	28,2×10 ¹ ±2,4×10 ¹	30,4×10 ¹ ±2,6×10 ¹	< LOD	< LOD	< LOD
Stacja 5	14,3×10 ¹ ±1,2×10 ¹	32,5×10 ² ±2,8×10 ²	24,8×10 ¹ ±2,1×10 ¹	12,1×10 ¹ ±1,0×10 ¹	23,8×10 ¹ ±2,1×10 ¹	< LOD	< LOD	< LOD
Stacja 6	111,3 ±9,6	7,74 ±0,67	57,9×10 ¹ ±5,0×10 ¹	63,1 ±5,4	65,4 ±5,6	< LOD	< LOD	< LOD
Stacja 7	38,4×10 ¹ ±3,3×10 ¹	18,4×10 ¹ ±1,6×10 ¹	30,4×10 ¹ ±2,6×10 ¹	23,8×10 ¹ ±2,1×10 ¹	67,8 ±5,8	< LOD	< LOD	< LOD
Stacja 8	51,0×10 ¹ ±4,4×10 ¹	15,5×10 ² ±1,3×10 ²	28,0×10 ² ±2,4×10 ²	56,1×10 ¹ ±4,8×10 ¹	10,09 ±0,87	< LOD	< LOD	< LOD
Trzebiatkowa	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	85,7 ±7,4	10,04 ±0,87	< LOD

Chloropyrifos		[pg/m ³]				
Miesiąc Stacja	01.2011	03.2011	05.2011	07.2011	09.2011	11.2011
Wydział Chemiczny	21,2 ±1,8	< LOD	< LOD	19,0 ±1,6	9,28 ±0,80	5,79 ±0,50
Stacja 1	64,2×10 ¹ ±5,5×10 ¹	72,6×10 ¹ ±6,3×10 ¹	37,6 ±3,2	28,4 ±2,4	< LOD	< LOD
Stacja 10	30,1×10 ¹ ±2,6×10 ¹	48,4×10 ¹ ±4,2×10 ¹	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
Stacja 2	17,8×10 ² ±1,5×10 ²	13,2×10 ² ±1,1×10 ²	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
Stacja 3	13,9×10 ¹ ±1,2×10 ¹	27,4×10 ² ±2,4×10 ²	7,80 ±0,67	24,9 ±2,1	< LOD	41,4×10 ¹ ±3,6×10 ¹
Stacja 4	86,4 ±7,4	40,1 ±3,5	19,8 ±1,7	23,2 ±2,0	< LOD	6,37 ±0,55
Stacja 5	< LOD	39,9×10 ¹ ±3,4×10 ¹	17,2 ±1,5	8,45 ±0,73	5,87 ±0,51	< LOD
Stacja 6	14,0×10 ¹ ±1,2×10 ¹	72,1×10 ¹ ±6,2×10 ¹	7,73 ±0,67	< LOD	< LOD	16,4 ±1,4
Stacja 7	< LOD	111,9 ±9,6	< LOD	10,83 ±0,93	9,12 ±0,79	10,07 ±0,87
Stacja 8	< LOD	28,5×10 ¹ ±2,5×10 ¹	20,5 ±1,8	13,7 ±1,2	< LOD	18,4 ±1,6
Trzebiatkowa	< LOD	< LOD	9,15 ±0,79	5,20 ±0,45	12,8 ±1,1	24,6 ±2,1

Kaptan		[pg/m ³]							
Stacja	Miesiąc	11.2009	12.2009	01.2010	02.2010	04.2010	06.2010	07.2010	10.2010
	Wydział Chemiczny		< LOD	21,6 ±3,1	16,3 ±2,3	12,1×10 ¹ ±1,8×10 ¹	< LOD	13,5×10 ² ±2,0×10 ²	24,6×10 ² ±3,6×10 ²
Stacja 1		22,8×10 ¹ ±3,3×10 ¹	17,4×10 ¹ ±2,5×10 ¹	< LOD	55,6 ±8,0	14,2×10 ¹ ±2,0×10 ¹	23,2 ±3,3	9,4×10 ¹ ±1,4×10 ¹	26,0 ±3,8
Stacja 10		51,2 ±7,4	19,0×10 ¹ ±2,7×10 ¹	34,8×10 ¹ ±5,0×10 ¹	7,3×10 ¹ ±1,0×10 ¹	9,1×10 ¹ ±1,3×10 ¹	< LOD	< LOD	37,1 ±5,4
Stacja 2		39,5 ±5,7	19,9×10 ² ±2,9×10 ²	55,5 ±8,0	20,1×10 ¹ ±2,9×10 ¹	17,2×10 ² ±2,5×10 ²	32,7 ±4,7	58,8 ±8,5	< LOD
Stacja 3		26,4×10 ¹ ±3,8×10 ¹	12,3×10 ¹ ±1,8×10 ¹	23,2×10 ¹ ±3,4×10 ¹	53,0×10 ¹ ±7,7×10 ¹	24,9×10 ¹ ±3,6×10 ¹	21,7 ±3,1	14,9×10 ¹ ±2,2×10 ¹	< LOD
Stacja 4		16,6×10 ¹ ±2,4×10 ¹	23,9×10 ¹ ±3,5×10 ¹	28,2 ±4,1	14,2 ±2,1	17,8 ±2,6	42,6 ±6,2	50,7×10 ¹ ±7,3×10 ¹	10,6×10 ³ ±1,53×10 ³
Stacja 5		11,1 ±1,6	15,9×10 ¹ ±2,3×10 ¹	17,7 ±2,6	9,0×10 ¹ ±1,3×10 ¹	22,0 ±3,2	7,8×10 ¹ ±1,1×10 ¹	25,0×10 ¹ ±3,6×10 ¹	< LOD
Stacja 6		38,1 ±5,5	< LOD	17,0×10 ¹ ±2,5×10 ¹	21,0 ±3,0	12,7 ±1,8	7,9×10 ¹ ±1,1×10 ¹	14,2 ±2,1	< LOD
Stacja 7		14,3 ±2,1	13,9 ±2,0	< LOD	< LOD	11,1×10 ¹ ±1,6×10 ¹	17,6 ±2,5	11,6 ±1,7	32,5 ±4,7
Stacja 8		7,7×10 ¹ ±1,1×10 ¹	41,4×10 ¹ ±6,0×10 ¹	16,3×10 ¹ ±2,4×10 ¹	9,0×10 ¹ ±1,3×10 ¹	< LOD	< LOD	15,1 ±2,2	< LOD
Trzebiatkowa		n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	< LOD	< LOD	< LOD

Kaptan		[pg/m ³]					
Stacja	Miesiąc	01.2011	03.2011	05.2011	07.2011	09.2011	11.2011
	Wydział Chemiczny		< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
Stacja 1		19,4×10 ¹ ±2,8×10 ¹	8,1×10 ² ±1,2×10 ²	< LOD	12,6 ±1,8	< LOD	< LOD
Stacja 10		39,4 ±5,7	9,1×10 ¹ ±1,3×10 ¹	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
Stacja 2		18,2×10 ¹ ±2,6×10 ¹	48,9 ±7,1	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
Stacja 3		11,8×10 ¹ ±1,7×10 ¹	22,1×10 ¹ ±3,2×10 ¹	< LOD	< LOD	< LOD	61,5 ±8,9
Stacja 4		14,9×10 ¹ ±2,2×10 ¹	15,2 ±2,2	< LOD	< LOD	< LOD	14,1 ±2,0
Stacja 5		45,2 ±6,5	18,4 ±2,7	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
Stacja 6		7,8×10 ¹ ±1,1×10 ¹	53,8 ±7,8	< LOD	< LOD	< LOD	42,7 ±6,2
Stacja 7		22,7 ±3,3	60,0 ±8,7	< LOD	< LOD	< LOD	19,9 ±2,9
Stacja 8		27,8×10 ¹ ±4,0×10 ¹	26,4 ±3,8	< LOD	< LOD	< LOD	20,0 ±2,9
Trzebiatkowa		< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	13,3 ±1,9

Metidation		[pg/m ³]							
Miesiąc		11.2009	12.2009	01.2010	02.2010	04.2010	06.2010	07.2010	10.2010
Stacja									
Wydział Chemiczny		< LOD	10,32 ±0,88	7,60 ±0,65	< LOD	< LOD	10,79 ±0,92	13,3 ±1,1	< LOD
Stacja 1		64,1 ±5,5	15,5×10 ¹ ±1,3×10 ¹	< LOD	81,2 ±6,9	106,4 ±9,1	< LOD	< LOD	< LOD
Stacja 10		7,32 ±0,62	40,7×10 ¹ ±3,5×10 ¹	31,0 ±2,6	17,0 ±1,4	59,6 ±5,1	< LOD	< LOD	5,29 ±0,45
Stacja 2		60,3 ±5,1	46,6×10 ¹ ±4,0×10 ¹	15,0×10 ¹ ±1,3×10 ¹	9,14 ±0,78	58,7×10 ¹ ±5,0×10 ¹	< LOD	< LOD	< LOD
Stacja 3		22,5×10 ¹ ±1,9×10 ¹	72,3 ±6,1	16,0×10 ¹ ±1,4×10 ¹	17,3×10 ¹ ±1,5×10 ¹	17,0×10 ¹ ±1,4×10 ¹	< LOD	< LOD	< LOD
Stacja 4		23,1×10 ¹ ±2,0×10 ¹	58,4×10 ¹ ±5,0×10 ¹	115,5 ±9,8	78,1 ±6,6	9,88 ±0,84	< LOD	< LOD	21,8 ±1,9
Stacja 5		< LOD	79,2×10 ¹ ±6,7×10 ¹	30,6 ±2,6	21,3 ±1,8	12,9 ±1,1	< LOD	< LOD	< LOD
Stacja 6		110,5 ±9,4	< LOD	108,6 ±9,2	82,3 ±7,0	24,3 ±2,1	< LOD	< LOD	< LOD
Stacja 7		14,0 ±1,2	32,0 ±2,7	6,02 ±0,51	17,2 ±1,5	30,2 ±2,6	< LOD	< LOD	< LOD
Stacja 8		71,3 ±6,1	27,5×10 ¹ ±2,3×10 ¹	16,9 ±1,4	57,0 ±4,9	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
Trzebiatkowa		n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	6,58 ±0,56	< LOD	< LOD

Metidation		[pg/m ³]					
Miesiąc		01.2011	03.2011	05.2011	07.2011	09.2011	11.2011
Stacja							
Wydział Chemiczny		< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
Stacja 1		25,9 ±2,2	39,8 ±3,4	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
Stacja 10		41,0 ±3,5	45,5 ±3,9	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
Stacja 2		102,8 ±8,8	12,3 ±1,0	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
Stacja 3		98,4 ±8,4	40,3×10 ¹ ±3,4×10 ¹	< LOD	8,42 ±0,72	< LOD	16,4 ±1,4
Stacja 4		18,3 ±1,6	5,21 ±0,44	< LOD	10,45 ±0,89	< LOD	5,40 ±0,46
Stacja 5		< LOD	93,6 ±8,0	< LOD	13,8 ±1,2	7,88 ±0,67	< LOD
Stacja 6		17,0 ±1,4	37,1 ±3,2	6,70 ±0,57	< LOD	< LOD	19,6 ±1,7
Stacja 7		33,9 ±2,9	79,5 ±6,8	< LOD	< LOD	6,85 ±0,58	13,6 ±1,2
Stacja 8		17,3 ±1,5	19,1×10 ¹ ±1,6×10 ¹	< LOD	< LOD	< LOD	15,3 ±1,3
Trzebiatkowa		< LOD	< LOD	12,1 ±1,0	5,88 ±0,50	7,39 ±0,63	< LOD

Endosulfan 1		[pg/m ³]						
Miesiąc Stacja	11.2009	12.2009	01.2010	02.2010	04.2010	06.2010	07.2010	10.2010
Wydział Chemiczny	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
Stacja 1	12,2×10 ¹ ±1,1×10 ¹	37,7 ±3,3	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
Stacja 10	< LOD	46,7 ±4,1	11,06 ±0,98	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
Stacja 2	< LOD	22,0×10 ¹ ±1,9×10 ¹	45,5 ±4,0	26,7×10 ¹ ±2,4×10 ¹	40,7 ±3,6	< LOD	< LOD	< LOD
Stacja 3	< LOD	9,01 ±0,79	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
Stacja 4	< LOD	12,1×10 ¹ ±1,1×10 ¹	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
Stacja 5	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
Stacja 6	< LOD	< LOD	22,7 ±2,0	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
Stacja 7	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
Stacja 8	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
Trzebiatkowa	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	< LOD	< LOD	< LOD

Endosulfan 1		[pg/m ³]				
Miesiąc Stacja	01.2011	03.2011	05.2011	07.2011	09.2011	11.2011
Wydział Chemiczny	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
Stacja 1	37,8×10 ¹ ±3,3×10 ¹	17,4 ±1,5	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
Stacja 10	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
Stacja 2	105,4×10 ¹ ±9,3×10 ¹	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
Stacja 3	88,2 ±7,8	22,2×10 ¹ ±2,0×10 ¹	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
Stacja 4	60,6 ±5,3	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
Stacja 5	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
Stacja 6	94,7 ±8,4	31,6 ±2,8	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
Stacja 7	< LOD	22,6 ±2,0	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
Stacja 8	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
Trzebiatkowa	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD

Endosulfan α		[pg/m ³]							
Miesiąc		11.2009	12.2009	01.2010	02.2010	04.2010	06.2010	07.2010	10.2010
Stacja									
Wydział Chemiczny		27,1×10 ¹ ±2,4×10 ¹	26,8×10 ² ±2,4×10 ²	23,0×10 ² ±2,0×10 ²	48,7×10 ² ±4,3×10 ²	22,7×10 ¹ ±2,0×10 ¹	< LOD	12,4×10 ² ±1,1×10 ²	19,3 ±1,7
Stacja 1		49,2×10 ² ±4,3×10 ²	54,4×10 ² ±4,8×10 ²	38,8×10 ² ±3,4×10 ²	13,1×10 ² ±1,2×10 ²	91,1×10 ² ±8,0×10 ²	< LOD	14,1×10 ¹ ±1,2×10 ¹	< LOD
Stacja 10		41,1×10 ² ±3,6×10 ²	89,5×10 ² ±7,9×10 ²	12,5×10 ³ ±1,1×10 ³	41,7×10 ² ±3,7×10 ²	55,6×10 ² ±4,9×10 ²	< LOD	< LOD	48,0×10 ² ±4,2×10 ²
Stacja 2		17,4×10 ² ±1,5×10 ²	27,3×10 ² ±2,4×10 ²	61,9×10 ² ±5,5×10 ²	76,5×10 ² ±6,8×10 ²	95,6×10 ² ±8,4×10 ²	18,6 ±1,6	104,3 ±9,2	15,5×10 ¹ ±1,4×10 ¹
Stacja 3		47,6×10 ² ±4,2×10 ²	69,9×10 ² ±6,2×10 ²	61,7×10 ² ±5,4×10 ²	13,4×10 ² ±1,2×10 ²	12,9×10 ² ±1,1×10 ²	18,3 ±1,6	51,4 ±4,5	11,04 ±0,97
Stacja 4		15,0×10 ² ±1,3×10 ²	68,9×10 ² ±6,1×10 ²	14,2×10 ² ±1,3×10 ²	81,8×10 ¹ ±7,2×10 ¹	98,5×10 ² ±8,7×10 ²	38,3 ±3,4	12,1×10 ¹ ±1,1×10 ¹	94,4×10 ¹ ±8,3×10 ¹
Stacja 5		40,0×10 ² ±3,5×10 ²	102,5×10 ² ±9,0×10 ²	18,0×10 ² ±1,6×10 ²	35,0×10 ² ±3,1×10 ²	79,9×10 ¹ ±7,0×10 ¹	72,5 ±6,4	84,3 ±7,4	29,3 ±2,6
Stacja 6		33,9×10 ² ±3,0×10 ²	19,0×10 ¹ ±1,7×10 ¹	16,6×10 ² ±1,5×10 ²	17,9×10 ² ±1,6×10 ²	20,2×10 ² ±1,8×10 ²	13,8×10 ¹ ±1,2×10 ¹	74,9 ±6,6	9,89 ±0,87
Stacja 7		11,5×10 ² ±1,0×10 ²	37,6×10 ² ±3,3×10 ²	74,2×10 ¹ ±6,5×10 ¹	80,3×10 ¹ ±7,1×10 ¹	19,0×10 ² ±1,7×10 ²	75,4 ±6,6	63,5 ±5,6	15,9 ±1,4
Stacja 8		11,4×10 ² ±1,0×10 ²	33,4×10 ² ±2,9×10 ²	73,6×10 ² ±6,5×10 ²	18,3×10 ² ±1,6×10 ²	28,4×10 ¹ ±2,5×10 ¹	< LOD	12,3×10 ¹ ±1,1×10 ¹	13,0 ±1,1
Trzebiatkowa		n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	31,3×10 ² ±2,8×10 ²	44,1×10 ¹ ±3,9×10 ¹	< LOD

Endosulfan α		[pg/m ³]					
Miesiąc		01.2011	03.2011	05.2011	07.2011	09.2011	11.2011
Stacja							
Wydział Chemiczny		50,9×10 ¹ ±4,5×10 ¹	16,6×10 ² ±1,5×10 ²	52,3 ±4,6	64,9×10 ¹ ±5,7×10 ¹	26,9×10 ¹ ±2,4×10 ¹	26,5×10 ² ±2,3×10 ²
Stacja 1		24,7×10 ¹ ±2,2×10 ¹	13,9×10 ² ±1,2×10 ²	63,3×10 ¹ ±5,6×10 ¹	49,8×10 ¹ ±4,4×10 ¹	100,3 ±8,8	37,6 ±3,3
Stacja 10		80,8×10 ² ±7,1×10 ²	110,4×10 ² ±9,7×10 ²	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
Stacja 2		78,9×10 ¹ ±7,0×10 ¹	38,0×10 ³ ±3,35×10 ³	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
Stacja 3		110,3 ±9,7	65,7×10 ³ ±5,8×10 ³	12,7×10 ¹ ±1,1×10 ¹	35,5×10 ¹ ±3,1×10 ¹	49,4 ±4,4	88,2×10 ¹ ±7,8×10 ¹
Stacja 4		45,0×10 ¹ ±4,0×10 ¹	73,0 ±6,4	49,2×10 ¹ ±4,3×10 ¹	24,4×10 ¹ ±2,2×10 ¹	47,3 ±4,2	102,4 ±9,0
Stacja 5		13,9×10 ² ±1,2×10 ²	95,6×10 ² ±8,4×10 ²	28,7×10 ¹ ±2,5×10 ¹	18,0×10 ¹ ±1,6×10 ¹	14,8×10 ¹ ±1,3×10 ¹	36,0 ±3,2
Stacja 6		47,9 ±4,2	21,1×10 ³ ±1,86×10 ³	14,8×10 ¹ ±1,3×10 ¹	87,2 ±7,7	112,6 ±9,9	59,6×10 ¹ ±5,3×10 ¹
Stacja 7		89,5×10 ¹ ±7,9×10 ¹	21,4×10 ² ±1,9×10 ²	18,6 ±1,6	17,1×10 ¹ ±1,5×10 ¹	28,6×10 ¹ ±2,5×10 ¹	25,0×10 ¹ ±2,2×10 ¹
Stacja 8		25,3×10 ³ ±2,2×10 ³	53,3×10 ² ±4,7×10 ²	45,5×10 ¹ ±4,0×10 ¹	22,5×10 ¹ ±2,0 ×10 ¹	9,34 ±0,82	62,0×10 ¹ ±5,5×10 ¹
Trzebiatkowa		< LOD	< LOD	30,9×10 ¹ ±2,7×10 ¹	21,8×10 ¹ ±1,9×10 ¹	61,6×10 ¹ ±5,4×10 ¹	17,3×10 ¹ ±1,5×10 ¹

Imazalil		[pg/m ³]						
Stacja \ Miesiąc	11.2009	12.2009	01.2010	02.2010	04.2010	06.2010	07.2010	10.2010
Wydział Chemiczny	73,9 ±4,8	23,4×10 ¹ ±1,5×10 ¹	25,9×10 ¹ ±1,7×10 ¹	18,2×10 ¹ ±1,2×10 ¹	< LOD	35,3×10 ¹ ±2,3×10 ¹	< LOD	< LOD
Stacja 1	49,3×10 ¹ ±3,2×10 ¹	< LOD	20,3×10 ¹ ±1,3×10 ¹	76,8×10 ¹ ±5,0×10 ¹	19,5×10 ¹ ±1,3×10 ¹	< LOD	< LOD	< LOD
Stacja 10	17,3×10 ¹ ±1,1×10 ¹	95,1 ±6,2	123,3×10 ¹ ±8,1×10 ¹	61,7 ±4,1	25,1×10 ¹ ±1,6×10 ¹	< LOD	< LOD	23,8×10 ¹ ±1,6×10 ¹
Stacja 2	62,0 ±4,1	105,3×10 ¹ ±6,9×10 ¹	90,6×10 ¹ ±5,9×10 ¹	95,6×10 ¹ ±6,3×10 ¹	17,9×10 ¹ ±1,2×10 ¹	6,60 ±0,43	< LOD	< LOD
Stacja 3	73,4 ±4,8	31,3×10 ¹ ±2,1×10 ¹	104,3 ±6,8	140,3 ±9,2	17,8×10 ¹ ±1,2×10 ¹	10,61 ±0,70	< LOD	< LOD
Stacja 4	25,7×10 ¹ ±1,7×10 ¹	26,2×10 ¹ ±1,7×10 ¹	26,2×10 ¹ ±1,7×10 ¹	21,5 ±1,4	122,0 ±8,0	9,87 ±0,65	133,2 ±8,7	57,3×10 ¹ ±3,8×10 ¹
Stacja 5	29,5 ±1,9	18,4×10 ¹ ±1,2×10 ¹	< LOD	81,9 ±5,4	15,9×10 ¹ ±1,0×10 ¹	27,1 ±1,8	23,9 ±1,6	< LOD
Stacja 6	55,8×10 ¹ ±3,7×10 ¹	34,3 ±2,3	35,0×10 ¹ ±2,3×10 ¹	98,7 ±6,5	79,4 ±5,2	< LOD	60,1 ±3,9	< LOD
Stacja 7	42,6×10 ¹ ±2,8×10 ¹	< LOD	52,0 ±3,4	31,2×10 ¹ ±2,0×10 ¹	111,2 ±7,3	< LOD	36,4 ±2,4	23,4 ±1,5
Stacja 8	16,0×10 ¹ ±1,1×10 ¹	36,5×10 ² ±2,4×10 ²	29,4×10 ¹ ±1,9×10 ¹	27,5×10 ¹ ±1,8×10 ¹	10,00 ±0,66	< LOD	< LOD	< LOD
Trzebiatkowa	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	19,9×10 ¹ ±1,3×10 ¹	< LOD	< LOD

Imazalil		[pg/m ³]				
Stacja \ Miesiąc	01.2011	03.2011	05.2011	07.2011	09.2011	11.2011
Wydział Chemiczny	95,8 ±6,3	< LOD	< LOD	10,10 ±0,66	19,9 ±1,3	< LOD
Stacja 1	33,4×10 ² ±2,2×10 ²	89,3×10 ¹ ±5,9×10 ¹	115,0 ±7,5	92,0 ±6,0	13,18 ±0,86	5,25 ±0,34
Stacja 10	28,7 ±1,9	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
Stacja 2	121,3×10 ¹ ±8,0×10 ¹	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
Stacja 3	< LOD	< LOD	33,5 ±2,2	64,0 ±4,2	< LOD	26,7 ±1,7
Stacja 4	< LOD	< LOD	73,4 ±4,8	20,5×10 ¹ ±1,3×10 ¹	12,22 ±0,80	12,64 ±0,83
Stacja 5	44,5×10 ¹ ±2,9×10 ¹	20,9×10 ¹ ±1,4×10 ¹	44,9 ±2,9	57,8 ±3,8	38,3 ±2,5	< LOD
Stacja 6	31,9×10 ¹ ±2,1×10 ¹	36,0 ±2,4	64,5 ±4,2	12,66 ±0,83	4,11 ±0,27	61,8 ±4,1
Stacja 7	117,6 ±7,7	80,1×10 ¹ ±5,3×10 ¹	< LOD	72,5 ±4,8	7,13 ±0,47	31,6×10 ¹ ±2,1×10 ¹
Stacja 8	119,6×10 ¹ ±7,8×10 ¹	27,1×10 ² ±1,8×10 ²	25,2 ±1,7	55,3 ±3,6	< LOD	31,9 ±2,1
Trzebiatkowa	< LOD	< LOD	19,4×10 ¹ ±1,3×10 ¹	105,6 ±6,9	< LOD	< LOD

Deltametryna		[pg/m ³]							
Miesiąc		11.2009	12.2009	01.2010	02.2010	04.2010	06.2010	07.2010	10.2010
Stacja									
Wydział Chemiczny		17,1 ±2,2	9,5×10 ¹ ±1,2×10 ¹	70,3 ±9,1	43,8×10 ¹ ±5,7×10 ¹	24,7×10 ¹ ±3,2×10 ¹	29,1×10 ¹ ±3,8×10 ¹	16,8×10 ² ±2,2×10 ²	< LOD
Stacja 1		23,2×10 ¹ ±3,0×10 ¹	17,3 ±2,2	16,4×10 ¹ ±2,1×10 ¹	10,1×10 ² ±1,3×10 ²	< LOD	20,3 ±2,6	47,7 ±6,2	9,3 ±1,2
Stacja 10		17,5 ±2,3	< LOD	10,9×10 ² ±1,4×10 ²	11,8×10 ¹ ±1,5×10 ¹	52,9 ±6,9	< LOD	< LOD	8,8×10 ¹ ±1,1×10 ¹
Stacja 2		20,9 ±2,7	< LOD	62,1×10 ¹ ±8,1×10 ¹	41,0×10 ¹ ±5,3×10 ¹	30,4×10 ¹ ±3,9×10 ¹	7,9 ±1,0	64,9 ±8,4	18,8 ±2,4
Stacja 3		44,9×10 ¹ ±5,8×10 ¹	27,6 ±3,6	15,6×10 ¹ ±2,0×10 ¹	33,9×10 ¹ ±4,4×10 ¹	20,3×10 ¹ ±2,6×10 ¹	16,3 ±2,1	< LOD	< LOD
Stacja 4		7,9×10 ² ±1,0×10 ²	< LOD	68,6 ±8,9	12,5×10 ¹ ±1,6×10 ¹	65,4 ±8,5	27,0 ±3,5	17,3×10 ¹ ±2,2×10 ¹	29,1×10 ² ±3,8×10 ²
Stacja 5		20,3 ±2,6	18,3×10 ¹ ±2,4×10 ¹	14,5×10 ¹ ±1,9×10 ¹	61,2×10 ¹ ±7,9×10 ¹	44,1×10 ¹ ±5,7×10 ¹	33,8 ±4,4	68,4 ±8,9	45,3 ±5,9
Stacja 6		9,7×10 ¹ ±1,3×10 ¹	< LOD	18,9×10 ² ±2,5×10 ²	72,0 ±9,3	43,2 ±5,6	68,8 ±8,9	8,9×10 ¹ ±1,2×10 ¹	< LOD
Stacja 7		9,3×10 ¹ ±1,2×10 ¹	< LOD	35,1 ±4,5	8,3×10 ² ±1,1×10 ²	14,5×10 ¹ ±1,9×10 ¹	< LOD	41,0 ±5,3	33,3 ±4,3
Stacja 8		11,4×10 ¹ ±1,5×10 ¹	52,6 ±6,8	64,4×10 ¹ ±8,3×10 ¹	8,3×10 ² ±1,1×10 ²	10,4 ±1,3	< LOD	16,1×10 ¹ ±2,1×10 ¹	< LOD
Trzebiatkowa		n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	12,2×10 ¹ ±1,6×10 ¹	11,6 ±1,5	36,9 ±4,8

Deltametryna		[pg/m ³]					
Miesiąc		01.2011	03.2011	05.2011	07.2011	09.2011	11.2011
Stacja							
Wydział Chemiczny		12,2 ±1,6	< LOD	< LOD	11,2 ±1,5	8,2 ±1,1	18,0×10 ² ±2,3×10 ²
Stacja 1		26,7×10 ¹ ±3,5×10 ¹	23,3×10 ³ ±3,02×10 ³	< LOD	14,2 ±1,8	< LOD	9,5 ±1,2
Stacja 10		74,3 ±9,6	58,3×10 ² ±7,6×10 ²	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
Stacja 2		42,4×10 ¹ ±5,5×10 ¹	21,6×10 ¹ ±2,8×10 ¹	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
Stacja 3		34,6×10 ¹ ±4,5×10 ¹	50,3×10 ¹ ±6,5×10 ¹	8,5 ±1,1	37,9 ±4,9	< LOD	26,5 ±3,4
Stacja 4		52,6 ±6,8	27,4×10 ¹ ±3,6×10 ¹	< LOD	23,3 ±3,0	< LOD	< LOD
Stacja 5		58,1 ±7,5	27,8×10 ¹ ±3,6×10 ¹	12,8 ±1,7	< LOD	14,3 ±1,8	12,6×10 ¹ ±1,6×10 ¹
Stacja 6		12,3×10 ¹ ±1,6×10 ¹	8,9×10 ² ±1,1×10 ²	13,7 ±1,8	< LOD	< LOD	18,1 ±2,3
Stacja 7		18,7 ±2,4	18,8×10 ¹ ±2,4×10 ¹	< LOD	11,7 ±1,5	< LOD	24,6 ±3,2
Stacja 8		14,1×10 ² ±1,8×10 ²	15,3×10 ¹ ±2,0×10 ¹	11,0 ±1,4	7,11 ±0,92	< LOD	23,2 ±3,0
Trzebiatkowa		< LOD	< LOD	13,7×10 ¹ ±1,8×10 ¹	9,6 ±1,2	13,0 ±1,7	16,7×10 ² ±2,2×10 ²

Fosalon		[pg/m ³]							
Stacja	Miesiąc	11.2009	12.2009	01.2010	02.2010	04.2010	06.2010	07.2010	10.2010
	Wydział Chemiczny		18,8 ±1,7	16,2×10 ¹ ±1,5×10 ¹	11,1×10 ¹ ±1,0×10 ¹	62,7×10 ¹ ±5,6×10 ¹	31,8×10 ¹ ±2,9×10 ¹	28,6×10 ¹ ±2,6×10 ¹	16,0×10 ² ±1,4×10 ²
Stacja 1		65,2×10 ¹ ±5,9×10 ¹	24,2×10 ² ±2,2×10 ²	12,1×10 ¹ ±1,1×10 ¹	13,2×10 ² ±1,2×10 ²	13,6×10 ² ±1,2×10 ²	20,2 ±1,8	46,0 ±4,1	< LOD
Stacja 10		55,5 ±5,0	58,8 ±5,3	13,2×10 ² ±1,2×10 ²	17,1×10 ¹ ±1,5×10 ¹	21,1×10 ¹ ±1,9×10 ¹	< LOD	< LOD	56,2 ±5,1
Stacja 2		46,6 ±4,2	22,8×10 ¹ ±2,0×10 ¹	74,1×10 ¹ ±6,7×10 ¹	14,5×10 ² ±1,3×10 ²	53,9×10 ¹ ±4,8×10 ¹	< LOD	73,8 ±6,6	22,9 ±2,1
Stacja 3		60,7×10 ¹ ±5,5×10 ¹	64,6 ±5,8	19,4×10 ¹ ±1,7×10 ¹	65,2×10 ¹ ±5,9×10 ¹	37,2×10 ¹ ±3,4×10 ¹	15,8 ±1,4	21,0 ±1,9	< LOD
Stacja 4		102,7 ±9,2	63,1×10 ¹ ±5,7×10 ¹	17,8×10 ¹ ±1,6×10 ¹	14,7×10 ¹ ±1,3×10 ¹	81,9 ±7,4	27,6 ±2,5	22,8×10 ¹ ±2,1×10 ¹	18,5×10 ² ±1,7×10 ²
Stacja 5		33,8 ±3,0	70,6×10 ¹ ±6,4×10 ¹	11,4×10 ¹ ±1,0×10 ¹	71,5×10 ¹ ±6,4×10 ¹	48,4×10 ¹ ±4,4×10 ¹	33,3 ±3,0	64,3 ±5,8	42,7 ±3,8
Stacja 6		40,1×10 ¹ ±3,6×10 ¹	< LOD	20,4×10 ² ±1,8×10 ²	15,7×10 ¹ ±1,4×10 ¹	73,4 ±6,6	67,1 ±6,0	84,3 ±7,6	< LOD
Stacja 7		15,2×10 ¹ ±1,4×10 ¹	95,6 ±8,6	71,0 ±6,4	110,1 ±9,9	19,2×10 ¹ ±1,7×10 ¹	< LOD	40,5 ±3,6	32,8 ±2,9
Stacja 8		38,4×10 ¹ ±3,5×10 ¹	30,0×10 ¹ ±2,7×10 ¹	90,0×10 ¹ ±8,1×10 ¹	101,4×10 ¹ ±9,1×10 ¹	12,7 ±1,1	< LOD	15,2×10 ¹ ±1,4×10 ¹	< LOD
Trzebiatkowa		n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	12,3×10 ¹ ±1,1×10 ¹	20,6 ±1,9	27,8 ±2,5

Fosalon		[pg/m ³]					
Stacja	Miesiąc	01.2011	03.2011	05.2011	07.2011	09.2011	11.2011
	Wydział Chemiczny		< LOD	< LOD	< LOD	16,6 ±1,5	< LOD
Stacja 1		63,2×10 ¹ ±5,7×10 ¹	32,3×10 ³ ±2,9×10 ³	< LOD	25,9 ±2,3	59,3 ±5,3	< LOD
Stacja 10		16,1×10 ¹ ±1,4×10 ¹	82,9×10 ² ±7,5×10 ²	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
Stacja 2		27,0×10 ² ±2,4×10 ²	107,9×10 ¹ ±9,7×10 ¹	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
Stacja 3		15,8×10 ² ±1,4×10 ²	18,9×10 ² ±1,7×10 ²	< LOD	< LOD	< LOD	12,3×10 ¹ ±1,1×10 ¹
Stacja 4		31,0×10 ² ±2,8×10 ²	26,5×10 ¹ ±2,4×10 ¹	< LOD	33,7 ±3,0	< LOD	< LOD
Stacja 5		40,3 ±3,6	36,1×10 ¹ ±3,2×10 ¹	14,3 ±1,3	< LOD	15,1 ±1,4	88,9 ±8,0
Stacja 6		14,3×10 ² ±1,3×10 ²	15,2 ±1,4	< LOD	< LOD	< LOD	83,3×10 ¹ ±7,5×10 ¹
Stacja 7		30,9×10 ¹ ±2,8×10 ¹	77,9 ±7,0	< LOD	< LOD	14,3 ±1,3	60,5×10 ¹ ±5,4×10 ¹
Stacja 8		52,9×10 ² ±4,8×10 ²	29,9×10 ¹ ±2,7×10 ¹	< LOD	< LOD	< LOD	50,1×10 ¹ ±4,5×10 ¹
Trzebiatkowa		< LOD	< LOD	19,1×10 ¹ ±1,7×10 ¹	16,3 ±1,5	23,9×10 ¹ ±2,2×10 ¹	12,1×10 ² ±1,1×10 ²

Pyriproksyfen		[pg/m ³]							
Stacja	Miesiąc	11.2009	12.2009	01.2010	02.2010	04.2010	06.2010	07.2010	10.2010
	Wydział Chemiczny		< LOD	25,4 ±2,7	12,1 ±1,3	11,7×10 ¹ ±1,3×10 ¹	39,2 ±4,2	41,4 ±4,5	28,6×10 ¹ ±3,1×10 ¹
Stacja 1		68,3 ±7,4	15,1×10 ¹ ±1,6×10 ¹	< LOD	18,3×10 ¹ ±2,0×10 ¹	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
Stacja 10		< LOD	< LOD	19,2×10 ¹ ±2,1×10 ¹	21,7 ±2,3	17,3 ±1,9	< LOD	< LOD	13,1 ±1,4
Stacja 2		31,7 ±3,4	44,0 ±4,8	11,3×10 ¹ ±1,2×10 ¹	45,3 ±4,9	56,0 ±6,0	< LOD	< LOD	< LOD
Stacja 3		76,9 ±8,3	13,5 ±1,5	22,9 ±2,5	19,3×10 ² ±2,1×10 ²	10,6×10 ² ±1,1×10 ²	< LOD	< LOD	< LOD
Stacja 4		14,4×10 ¹ ±1,6×10 ¹	< LOD	13,1 ±1,4	21,3 ±2,3	< LOD	< LOD	28,2 ±3,0	32,9×10 ¹ ±3,6×10 ¹
Stacja 5		< LOD	15,7 ±1,7	19,6 ±2,1	10,4×10 ¹ ±1,1×10 ¹	62,8 ±6,8	< LOD	11,9 ±1,3	< LOD
Stacja 6		44,4 ±4,8	< LOD	29,6×10 ¹ ±3,2×10 ¹	16,3 ±1,8	< LOD	10,2 ±1,1	14,9 ±1,6	< LOD
Stacja 7		13,1 ±1,4	< LOD	< LOD	13,5×10 ¹ ±1,5×10 ¹	24,9 ±2,7	< LOD	< LOD	< LOD
Stacja 8		27,7 ±3,0	< LOD	10,5×10 ¹ ±1,1×10 ¹	12,6×10 ¹ ±1,4×10 ¹	< LOD	< LOD	26,9 ±2,9	< LOD
Trzebiatkowa		n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	21,9 ±2,4	< LOD	< LOD

Pyriproksyfen		[pg/m ³]					
Stacja	Miesiąc	01.2011	03.2011	05.2011	07.2011	09.2011	11.2011
	Wydział Chemiczny		< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
Stacja 1		37,2 ±4,0	45,0×10 ² ±4,9×10 ²	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
Stacja 10		11,0 ±1,2	16,5×10 ² ±1,8×10 ²	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
Stacja 2		40,6 ±4,4	23,1 ±2,5	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
Stacja 3		19,1 ±2,1	34,5 ±3,7	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
Stacja 4		< LOD	42,3 ±4,6	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
Stacja 5		< LOD	38,1 ±4,1	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
Stacja 6		< LOD	68,5 ±7,4	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
Stacja 7		< LOD	15,2 ±1,6	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
Stacja 8		18,3×10 ¹ ±2,0×10 ¹	24,4 ±2,6	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
Trzebiatkowa		< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD

Bitertanol		[pg/m ³]							
Miesiąc		11.2009	12.2009	01.2010	02.2010	04.2010	06.2010	07.2010	10.2010
Stacja									
Wydział Chemiczny		< LOD	49,9×10 ¹ ±6,5×10 ¹	< LOD	20,8 ±2,7	< LOD	60,0 ±7,8	12,6×10 ¹ ±1,6×10 ¹	< LOD
Stacja 1		27,2×10 ¹ ±3,5×10 ¹	17,3×10 ¹ ±2,2×10 ¹	< LOD	30,3 ±3,9	33,3 ±4,3	< LOD	11,7 ±1,5	< LOD
Stacja 10		18,9×10 ¹ ±2,4×10 ¹	28,1×10 ¹ ±3,6×10 ¹	37,5 ±4,9	39,5 ±5,1	67,6 ±8,8	< LOD	< LOD	15,3 ±2,0
Stacja 2		32,0 ±4,2	9,0×10 ² ±1,2×10 ²	10,5×10 ¹ ±1,4×10 ¹	9,5×10 ² ±1,2×10 ²	10,3×10 ¹ ±1,3×10 ¹	< LOD	< LOD	< LOD
Stacja 3		34,7×10 ¹ ±4,5×10 ¹	28,8×10 ¹ ±3,7×10 ¹	12,7×10 ¹ ±1,6×10 ¹	21,3×10 ¹ ±2,8×10 ¹	40,0 ±5,2	< LOD	< LOD	< LOD
Stacja 4		11,1 ±1,4	51,2×10 ² ±6,6×10 ²	29,2 ±3,8	11,5×10 ¹ ±1,5×10 ¹	< LOD	< LOD	12,4 ±1,6	20,8×10 ¹ ±2,7×10 ¹
Stacja 5		< LOD	19,5×10 ¹ ±2,5×10 ¹	11,0×10 ¹ ±1,4×10 ¹	56,6×10 ¹ ±7,3×10 ¹	11,6 ±1,5	9,4 ±1,2	10,0 ±1,3	< LOD
Stacja 6		19,1 ±2,5	22,4 ±2,9	11,8×10 ¹ ±1,5×10 ¹	70,4 ±9,1	11,9×10 ¹ ±1,5×10 ¹	12,5 ±1,6	< LOD	< LOD
Stacja 7		24,7 ±3,2	21,5 ±2,8	9,7 ±1,3	15,4 ±2,0	10,2 ±1,3	< LOD	< LOD	< LOD
Stacja 8		57,3 ±7,4	29,5×10 ¹ ±3,8×10 ¹	30,6 ±4,0	17,2 ±2,2	< LOD	< LOD	19,6 ±2,5	< LOD
Trzebiatkowa		n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	12,9 ±1,7	32,2 ±4,2	< LOD

Bitertanol		[pg/m ³]					
Miesiąc		01.2011	03.2011	05.2011	07.2011	09.2011	11.2011
Stacja							
Wydział Chemiczny		9,2 ±1,2	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	16,6 ±2,2
Stacja 1		9,6×10 ¹ ±1,2×10 ¹	8,6×10 ² ±1,1×10 ²	< LOD	10,2 ±1,3	< LOD	< LOD
Stacja 10		27,4 ±3,5	8,0×10 ² ±1,0×10 ²	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
Stacja 2		34,3×10 ¹ ±4,4×10 ¹	16,1×10 ¹ ±2,1×10 ¹	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
Stacja 3		66,6 ±8,6	12,8×10 ² ±1,7×10 ²	< LOD	31,7 ±4,1	< LOD	18,8 ±2,4
Stacja 4		57,3 ±7,4	14,2×10 ¹ ±1,8×10 ¹	34,2 ±4,4	21,7 ±2,8	< LOD	< LOD
Stacja 5		19,4 ±2,5	20,0×10 ¹ ±2,6×10 ¹	15,2 ±2,0	16,3 ±2,1	< LOD	< LOD
Stacja 6		14,1×10 ¹ ±1,8×10 ¹	< LOD	9,1 ±1,2	< LOD	< LOD	12,5 ±1,6
Stacja 7		12,7×10 ¹ ±1,6×10 ¹	7,8×10 ¹ ±1,0×10 ¹	< LOD	9,4 ±1,2	< LOD	10,1 ±1,3
Stacja 8		9,0×10 ² ±1,2×10 ²	52,2×10 ¹ ±6,8×10 ¹	13,9 ±1,8	< LOD	< LOD	17,1 ±2,2
Trzebiatkowa		< LOD	< LOD	19,7 ±2,6	< LOD	14,4 ±1,9	19,0 ±2,5

Cypermetryna 1 i α		[pg/m ³]							
Stacja	Miesiąc	11.2009	12.2009	01.2010	02.2010	04.2010	06.2010	07.2010	10.2010
	Wydział Chemiczny		9,6 ±1,0	66,9×10 ¹ ±7,0×10 ¹	12,3×10 ¹ ±1,3×10 ¹	56,6×10 ¹ ±5,9×10 ¹	12,2 ±1,3	< LOD	< LOD
Stacja 1		12,2×10 ² ±1,3×10 ²	35,8×10 ² ±3,7×10 ²	68,1×10 ¹ ±7,1×10 ¹	27,2×10 ² ±2,9×10 ²	12,2×10 ² ±1,3×10 ²	< LOD	< LOD	< LOD
Stacja 10		28,2 ±3,0	56,4×10 ² ±5,9×10 ²	41,9×10 ¹ ±4,4×10 ¹	84,9 ±8,9	76,6 ±8,0	< LOD	< LOD	< LOD
Stacja 2		40,7×10 ¹ ±4,3×10 ¹	22,4×10 ² ±2,3×10 ²	27,4×10 ¹ ±2,9×10 ¹	31,7×10 ¹ ±3,3×10 ¹	31,7×10 ¹ ±3,3×10 ¹	< LOD	< LOD	< LOD
Stacja 3		75,6 ±7,9	28,6×10 ² ±3,0×10 ²	75,3 ±7,9	9,9×10 ¹ ±1,0×10 ¹	75,6 ±7,9	< LOD	< LOD	< LOD
Stacja 4		84,0 ±8,8	17,4×10 ² ±1,8×10 ²	37,5×10 ¹ ±3,9×10 ¹	65,0 ±6,8	17,7 ±1,9	< LOD	< LOD	< LOD
Stacja 5		8,22 ±0,86	10,5×10 ¹ ±1,1×10 ¹	31,9×10 ¹ ±3,3×10 ¹	52,6×10 ¹ ±5,5×10 ¹	62,1 ±6,5	< LOD	< LOD	< LOD
Stacja 6		35,0×10 ¹ ±3,7×10 ¹	70,2 ±7,3	18,1×10 ¹ ±1,9×10 ¹	13,8×10 ¹ ±1,4×10 ¹	47,1 ±4,9	< LOD	< LOD	< LOD
Stacja 7		30,1×10 ¹ ±3,1×10 ¹	17,3×10 ² ±1,8×10 ²	46,7 ±4,9	30,0×10 ¹ ±3,1×10 ¹	67,0 ±7,0	< LOD	< LOD	< LOD
Stacja 8		12,6×10 ¹ ±1,3×10 ¹	17,0×10 ² ±1,8×10 ²	19,1×10 ¹ ±2,0×10 ¹	20,9×10 ¹ ±2,2×10 ¹	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
Trzebiatkowa		n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	16,4 ±1,7	7,36 ±0,77	39,7 ±4,2

Cypermetryna 1 i α		[pg/m ³]					
Stacja	Miesiąc	01.2011	03.2011	05.2011	07.2011	09.2011	11.2011
	Wydział Chemiczny		16,7 ±1,7	< LOD	< LOD	6,25 ±0,65	8,61 ±0,90
Stacja 1		< LOD	51,7×10 ² ±5,4×10 ²	< LOD	10,5 ±1,1	< LOD	< LOD
Stacja 10		26,2 ±2,7	10,4×10 ² ±1,1×10 ²	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
Stacja 2		40,4×10 ¹ ±4,2×10 ¹	25,4×10 ¹ ±2,7×10 ¹	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
Stacja 3		32,5 ±3,4	21,4×10 ² ±2,2×10 ²	< LOD	30,4 ±3,2	< LOD	27,9 ±2,9
Stacja 4		65,0 ±6,8	58,9×10 ¹ ±6,2×10 ¹	< LOD	19,3 ±2,0	< LOD	9,24 ±0,97
Stacja 5		8,89 ±0,93	38,4×10 ¹ ±4,0×10 ¹	16,6 ±1,7	7,94 ±0,83	8,53 ±0,89	8,73 ±0,91
Stacja 6		55,7 ±5,8	31,3×10 ¹ ±3,3×10 ¹	41,1 ±4,3	< LOD	< LOD	12,8×10 ¹ ±1,3×10 ¹
Stacja 7		40,4 ±4,2	57,3×10 ¹ ±6,0×10 ¹	< LOD	10,2 ±1,1	12,7 ±1,3	13,4×10 ¹ ±1,4×10 ¹
Stacja 8		37,8×10 ¹ ±4,0×10 ¹	13,0×10 ¹ ±1,4×10 ¹	24,4 ±2,6	< LOD	< LOD	9,7×10 ¹ ±1,0×10 ¹
Trzebiatkowa		< LOD	< LOD	60,0 ±6,3	6,40 ±0,67	17,4 ±1,8	22,1×10 ¹ ±2,3×10 ¹

Załącznik 2. Zawartości pyłu zawieszonego w stacji 8 – Gdańsk Wrzeszcz w listopadzie 2010

Pył zawieszony		[pg/m ³]							
Dzień		1-11-2010	2-11-2010	3-11-2010	4-11-2010	5-11-2010	6-11-2010	7-11-2010	8-11-2010
Pestycyd									
Acefat		76,6×10 ² ±2,9×10 ²	46,0×10 ² ±1,8×10 ²	55,3×10 ¹ ±2,1×10 ¹	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
Karbaryl		62,6 ±5,2	55,3×10 ² ±4,6×10 ²	90,2 ±7,5	119,2 ±9,9	13,2×10 ¹ ±1,1×10 ¹	13,3×10 ¹ ±1,1×10 ¹	13,0×10 ¹ ±1,1×10 ¹	53,6×10 ¹ ±4,5×10 ¹
Fenitrothion		58,7×10 ¹ ±8,2×10 ¹	13,2×10 ² ±1,8×10 ²	7,4×10 ² ±1,0×10 ²	46,6×10 ¹ ±6,5×10 ¹	9,6×10 ² ±1,3×10 ²	47,9×10 ¹ ±6,7×10 ¹	9,4×10 ² ±1,3×10 ²	12,5×10 ² ±1,7×10 ²
Malation		67,2×10 ¹ ±9,6×10 ¹	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	26,2 ±3,8	< LOD
Chloropyrifos		69,8 ±6,0	54,4×10 ¹ ±4,7×10 ¹	62,1 ±5,4	< LOD	11,8 ±1,0	< LOD	9,69 ±0,84	9,90 ±0,85
Kaptan		22,5×10 ¹ ±3,3×10 ¹	66,7×10 ² ±9,6×10 ²	19,4×10 ¹ ±2,8×10 ¹	18,1×10 ¹ ±2,6×10 ¹	32,5×10 ¹ ±4,7×10 ¹	23,7×10 ¹ ±3,4×10 ¹	51,4×10 ¹ ±7,4×10 ¹	52,5×10 ¹ ±7,6×10 ¹
Metidation		34,6×10 ¹ ±2,9×10 ¹	49,2×10 ¹ ±4,2×10 ¹	41,5 ±3,5	24,3 ±2,1	74,1 ±6,3	27,2 ±2,3	108,7 ±9,3	69,1 ±5,9
Endosulfan 1		24,2 ±2,1	48,9 ±4,3	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
Endosulfan α		26,6×10 ² ±2,3×10 ²	40,6×10 ² ±3,6×10 ²	13,6×10 ¹ ±1,2×10 ¹	23,6×10 ¹ ±2,1×10 ¹	29,0×10 ¹ ±2,6×10 ¹	97,5 ±8,6	55,3×10 ¹ ±4,9×10 ¹	56,2×10 ¹ ±5,0×10 ¹
Imazalil		118,1×10 ¹ ±7,7×10 ¹	151,0×10 ¹ ±9,9×10 ¹	56,8×10 ¹ ±3,7×10 ¹	53,3×10 ¹ ±3,5×10 ¹	34,4×10 ² ±2,3×10 ²	19,3×10 ² ±1,3×10 ²	< LOD	< LOD
Deltametryna		11,0×10 ² ±1,3×10 ²	25,9×10 ² ±3,1×10 ²	10,1×10 ² ±1,2×10 ²	12,9×10 ² ±1,6×10 ²	< LOD	55,3×10 ¹ ±6,7×10 ¹	12,9×10 ² ±1,6×10 ²	17,8×10 ² ±2,1×10 ²
Fosalon		45,8×10 ¹ ±4,1×10 ¹	18,0×10 ² ±1,6×10 ²	32,2 ±2,9	13,3 ±1,2	51,0×10 ¹ ±4,6×10 ¹	12,2×10 ¹ ±1,1×10 ¹	73,9 ±6,7	15,6×10 ¹ ±1,4×10 ¹
Pyriproksyfen		45,3×10 ¹ ±4,9×10 ¹	84,3×10 ¹ ±9,1×10 ¹	30,8×10 ¹ ±3,3×10 ¹	27,4 ±3,0	< LOD	16,6 ±1,8	23,7×10 ¹ ±2,6×10 ¹	40,3 ±4,3
Bitertanol		18,5×10 ² ±2,4×10 ²	18,5×10 ² ±2,4×10 ²	8,3×10 ¹ ±1,1×10 ¹	10,2×10 ¹ ±1,3×10 ¹	16,6×10 ² ±2,2×10 ²	45,1 ±5,8	16,3×10 ¹ ±2,1×10 ¹	30,0×10 ¹ ±3,9×10 ¹
Cypermetyryna 1 i α		14,5×10 ² ±1,5×10 ²	48,3×10 ² ±5,1×10 ²	31,0×10 ¹ ±3,2×10 ¹	19,7×10 ¹ ±2,1×10 ¹	37,6×10 ¹ ±3,9×10 ¹	83,1 ±8,7	20,8×10 ¹ ±2,2×10 ¹	28,0×10 ¹ ±2,9×10 ¹

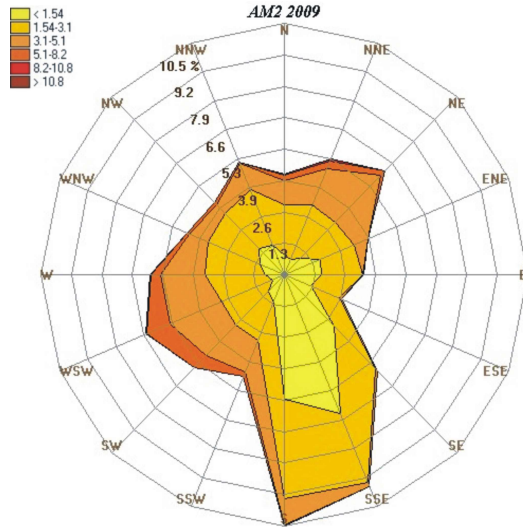
Pył zawieszony		[pg/m ³]							
Pestycyd	Dzień	9-11-2010	10-11-2010	11-11-2010	12-11-2010	13-11-2010	14-11-2010	15-11-2010	16-11-2010
	Acefat		< LOD	< LOD	< LOD	n.b	< LOD	134,0×10 ¹ ±5,1×10 ¹	72,1×10 ² ±2,7×10 ²
Karbaryl		58,4×10 ¹ ±4,9×10 ¹	67,7×10 ¹ ±5,6×10 ¹	85,3 ±7,1	31,3×10 ¹ ±2,6×10 ¹		5,71 ±0,48	60,3×10 ¹ ±5,0×10 ¹	16,4×10 ¹ ±1,4×10 ¹
Fenitrothion		65,7×10 ¹ ±9,2×10 ¹	11,2×10 ² ±1,6×10 ²	11,8×10 ² ±1,6×10 ²	17,1×10 ² ±2,4×10 ²		8,1×10 ¹ ±1,1×10 ¹	25,0×10 ² ±3,5×10 ²	18,9×10 ² ±2,6×10 ²
Malation		< LOD	< LOD	< LOD	< LOD		< LOD	< LOD	< LOD
Chloropyrifos		12,5 ±1,1	5,49 ±0,47	5,18 ±0,45	8,94 ±0,77		< LOD	18,1 ±1,6	14,5×10 ¹ ±1,2×10 ¹
Kaptan		20,7×10 ¹ ±3,0×10 ¹	55,0×10 ¹ ±7,9×10 ¹	28,5×10 ¹ ±4,1×10 ¹	15,3×10 ¹ ±2,2×10 ¹		22,6 ±3,3	8,8×10 ² ±1,3×10 ²	57,7×10 ¹ ±8,3×10 ¹
Metidation		37,9 ±3,2	38,8 ±3,3	44,8 ±3,8	68,1 ±5,8		5,78 ±0,49	64,1 ±5,5	84,8 ±7,2
Endosulfan 1		< LOD	< LOD	< LOD	< LOD		< LOD	< LOD	< LOD
Endosulfan α		34,4×10 ¹ ±3,0×10 ¹	28,9×10 ¹ ±2,5×10 ¹	14,6×10 ¹ ±1,3×10 ¹	105,9×10 ¹ ±9,3×10 ¹		47,7 ±4,2	52,7×10 ¹ ±4,6×10 ¹	38,6×10 ¹ ±3,4×10 ¹
Imazalil		27,2×10 ² ±1,8×10 ²	83,9 ±5,5	60,0×10 ¹ ±3,9×10 ¹	115,5×10 ¹ ±7,6×10 ¹		14,60 ±0,96	41,0×10 ² ±2,7×10 ²	60,9×10 ¹ ±4,0×10 ¹
Deltametryna		10,0×10 ² ±1,2×10 ²	14,4×10 ² ±1,7×10 ²	63,1×10 ¹ ±7,6×10 ¹	22,1×10 ² ±2,7×10 ²		12,2×10 ¹ ±1,5×10 ¹	59,8×10 ² ±7,2×10 ²	20,4×10 ² ±2,5×10 ²
Fosalon		51,0 ±4,6	15,3 ±1,4	33,9 ±3,0	< LOD		< LOD	15,1×10 ¹ ±1,4×10 ¹	43,9×10 ¹ ±4,0×10 ¹
Pyriproksyfen		19,6 ±2,1	26,7 ±2,9	13,5 ±1,5	73,2 ±7,9		< LOD	13,9×10 ¹ ±1,5×10 ¹	14,2×10 ¹ ±1,5×10 ¹
Bitertanol		16,4×10 ¹ ±2,1×10 ¹	11,3×10 ¹ ±1,5×10 ¹	7,9×10 ¹ ±1,0×10 ¹	29,9×10 ¹ ±3,9×10 ¹		22,5 ±2,9	32,5×10 ¹ ±4,2×10 ¹	74,9×10 ¹ ±9,7×10 ¹
Cypermetyryna 1 i α		28,0×10 ¹ ±2,9×10 ¹	22,3×10 ¹ ±2,3×10 ¹	83,4 ±8,7	24,4×10 ¹ ±2,6×10 ¹		19,0 ±2,0	78,4×10 ¹ ±8,2×10 ¹	36,5×10 ¹ ±3,8×10 ¹

Pył zawieszony		[pg/m ³]							
Pestycyd	Dzień	17-11-2010	18-11-2010	19-11-2010	20-11-2010	21-11-2010	22-11-2010	23-11-2010	24-11-2010
	Acefat		158,2×10 ¹ ±6,0×10 ¹	39,8×10 ² ±1,5×10 ²	38,0×10 ² ±1,4×10 ²	176,8×10 ¹ ±6,7×10 ¹	n.b	39,1×10 ² ±1,5×10 ²	54,5×10 ¹ ±2,1×10 ¹
Karbaryl		16,5×10 ¹ ±1,4×10 ¹	67,6×10 ¹ ±5,6×10 ¹	61,8×10 ¹ ±5,1×10 ¹	41,3×10 ¹ ±3,4×10 ¹	64,0×10 ¹ ±5,3×10 ¹		15,2×10 ¹ ±1,3×10 ¹	30,2×10 ¹ ±2,5×10 ¹
Fenitrotrion		67,4×10 ¹ ±9,4×10 ¹	14,5×10 ² ±2,0×10 ²	11,6×10 ² ±1,6×10 ²	68,0×10 ¹ ±9,5×10 ¹	28,6 ±4,0		61,9 ±8,7	35,1×10 ¹ ±4,9×10 ¹
Malation		< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD		< LOD	< LOD
Chloropyrifos		6,50 ±0,56	24,0 ±2,1	14,0 ±1,2	< LOD	44,5 ±3,8		< LOD	5,79 ±0,50
Kaptan		65,5 ±9,5	28,1×10 ¹ ±4,1×10 ¹	9,3×10 ¹ ±1,3×10 ¹	33,0×10 ¹ ±4,8×10 ¹	7,0×10 ¹ ±1,0×10 ¹		24,3×10 ¹ ±3,5×10 ¹	38,4 ±5,5
Metidation		24,8 ±2,1	13,8×10 ¹ ±1,2×10 ¹	65,0 ±5,5	24,4 ±2,1	14,7×10 ¹ ±1,2×10 ¹		9,39 ±0,80	29,7 ±2,5
Endosulfan 1		< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD		< LOD	< LOD
Endosulfan α		39,6×10 ¹ ±3,5×10 ¹	17,2×10 ² ±1,5×10 ²	87,0×10 ¹ ±7,7×10 ¹	19,8×10 ¹ ±1,7×10 ¹	45,0×10 ¹ ±4,0×10 ¹		14,4×10 ² ±1,3×10 ²	35,8×10 ¹ ±3,2×10 ¹
Imazalil		65,8×10 ¹ ±4,3×10 ¹	149,9×10 ¹ ±9,8×10 ¹	110,4×10 ¹ ±7,2×10 ¹	29,4×10 ¹ ±1,9×10 ¹	71,4×10 ¹ ±4,7×10 ¹		86,6×10 ¹ ±5,7×10 ¹	35,6×10 ¹ ±2,3×10 ¹
Deltametryna		59,6×10 ¹ ±7,2×10 ¹	22,8×10 ² ±2,7×10 ²	14,1×10 ² ±1,7×10 ²	9,0×10 ² ±1,1×10 ²	69,0×10 ¹ ±8,3×10 ¹		29,6×10 ¹ ±3,6×10 ¹	53,9×10 ¹ ±6,5×10 ¹
Fosalon		68,2 ±6,1	26,6×10 ¹ ±2,4×10 ¹	13,4×10 ¹ ±1,2×10 ¹	68,5 ±6,2	47,6×10 ¹ ±4,3×10 ¹		54,2 ±4,9	93,6 ±8,4
Pyriproksyfen		18,9 ±2,0	72,3 ±7,8	38,8 ±4,2	14,8 ±1,6	37,8 ±4,1		17,5 ±1,9	28,8 ±3,1
Bitertanol		12,9×10 ¹ ±1,7×10 ¹	29,9×10 ² ±3,9×10 ²	24,2×10 ¹ ±3,1×10 ¹	7,9×10 ¹ ±1,0×10 ¹	38,4×10 ¹ ±5,0×10 ¹		17,2×10 ¹ ±2,2×10 ¹	9,5×10 ¹ ±1,2×10 ¹
Cypermetyryna 1 i α		93,2 ±9,8	32,7×10 ¹ ±3,4×10 ¹	18,7×10 ¹ ±2,0×10 ¹	11,0×10 ¹ ±1,2×10 ¹	14,7×10 ¹ ±1,5×10 ¹	33,6 ±3,5	53,6 ±5,6	

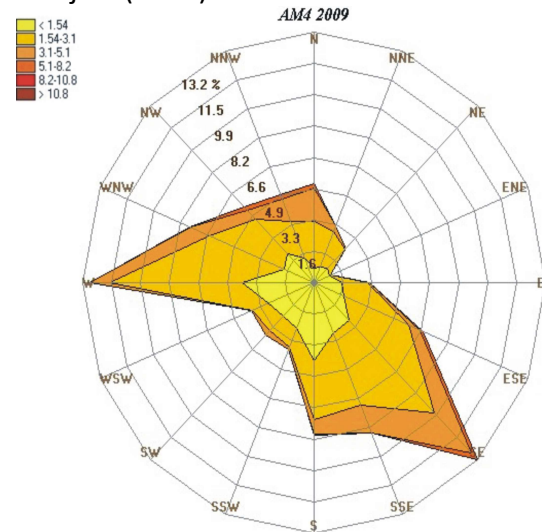
Pył zawieszony		[pg/m ³]					
Pestycyd	Dzień	25-11-2010	26-11-2010	27-11-2010	28-11-2010	29-11-2010	30-11-2010
	Acefat		40,4×10 ² ±1,5×10 ²	96,5×10 ² ±3,7×10 ²	47,1×10 ² ±1,8×10 ²	n.b	62,4×10 ² ±2,4×10 ²
Karbaryl		102,0×10 ¹ ±8,5×10 ¹	15,2×10 ² ±1,3×10 ²	12,8×10 ² ±1,1×10 ²	75,5×10 ¹ ±6,3×10 ¹		42,6×10 ¹ ±3,5×10 ¹
Fenitrotrion		10,8×10 ² ±1,5×10 ²	14,3×10 ² ±2,0×10 ²	28,8×10 ¹ ±4,0×10 ¹	13,6×10 ² ±1,9×10 ²		41,1×10 ¹ ±5,8×10 ¹
Malation		< LOD	< LOD	< LOD	< LOD		< LOD
Chloropyrifos		21,5 ±1,8	11,44 ±0,99	13,3 ±1,1	18,6 ±1,6		< LOD
Kaptan		31,0×10 ¹ ±4,5×10 ¹	48,7 ±7,0	28,7×10 ² ±4,1×10 ²	39,0×10 ¹ ±5,6×10 ¹		25,3×10 ¹ ±3,7×10 ¹
Metidation		89,8 ±7,6	60,5 ±5,2	12,4×10 ¹ ±1,1×10 ¹	86,7 ±7,4		33,6 ±2,9
Endosulfan 1		9,78 ±0,86	< LOD	11,6 ±1,0	< LOD		< LOD
Endosulfan α		39,6×10 ¹ ±3,5×10 ¹	62,0×10 ¹ ±5,5×10 ¹	16,1×10 ² ±1,4×10 ²	59,9×10 ¹ ±5,3×10 ¹		26,7×10 ¹ ±2,4×10 ¹
Imazalil		65,7×10 ¹ ±4,3×10 ¹	89,1×10 ¹ ±5,8×10 ¹	31,2×10 ² ±2,0×10 ²	36,5×10 ² ±2,4×10 ²		34,1×10 ¹ ±2,2×10 ¹
Deltametryna		37,5×10 ² ±4,5×10 ²	46,4×10 ² ±5,6×10 ²	36,3×10 ² ±4,4×10 ²	20,4×10 ² ±2,5×10 ²		9,7×10 ² ±1,2×10 ²
Fosalon		51,1×10 ¹ ±4,6×10 ¹	15,0×10 ² ±1,3×10 ²	79,1×10 ¹ ±7,1×10 ¹	32,9×10 ¹ ±3,0×10 ¹		24,2×10 ¹ ±2,2×10 ¹
Pyriproksyfen		14,8×10 ¹ ±1,6×10 ¹	29,7×10 ¹ ±3,2×10 ¹	15,5×10 ¹ ±1,7×10 ¹	11,8×10 ¹ ±1,3×10 ¹		73,8 ±8,0
Bitertanol		36,9×10 ¹ ±4,8×10 ¹	18,4×10 ² ±2,4×10 ²	54,3×10 ¹ ±7,0×10 ¹	52,7×10 ¹ ±6,8×10 ¹		8,2×10 ¹ ±1,1×10 ¹
Cypermetyryna 1 i α		48,0×10 ¹ ±5,0×10 ¹	60,3×10 ¹ ±6,3×10 ¹	76,4×10 ¹ ±8,0×10 ¹	19,6×10 ¹ ±2,0×10 ¹	90,1 ±9,4	

Załącznik 3. Roczne róże wiatrów dla wybranych stacji pomiarowych (numer stacji pomiarowej i rok podano u góry danej róży wiatrów)

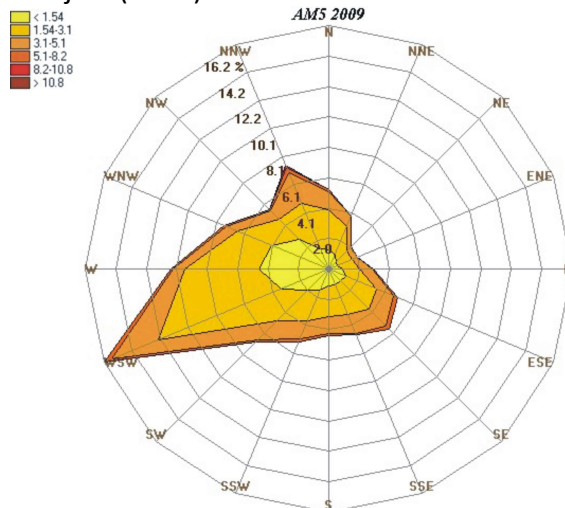
Stacja 2 (2009)



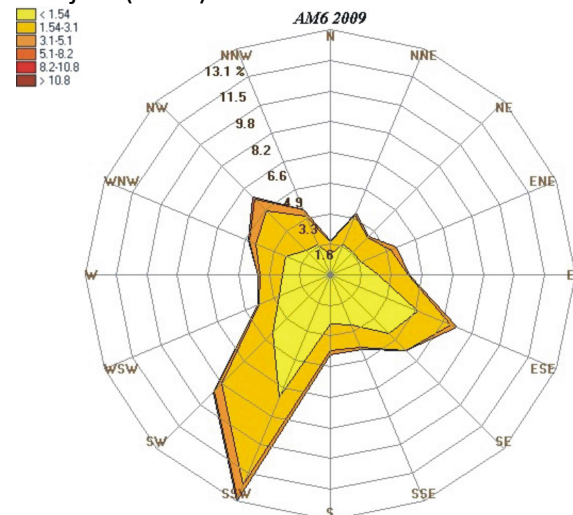
Stacja 4 (2009)



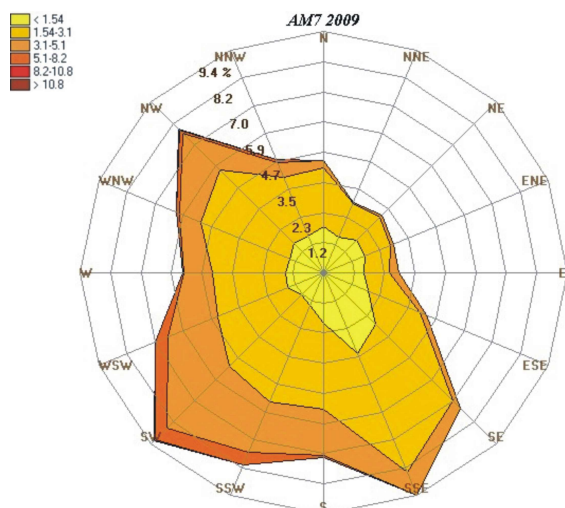
Stacja 5 (2009)



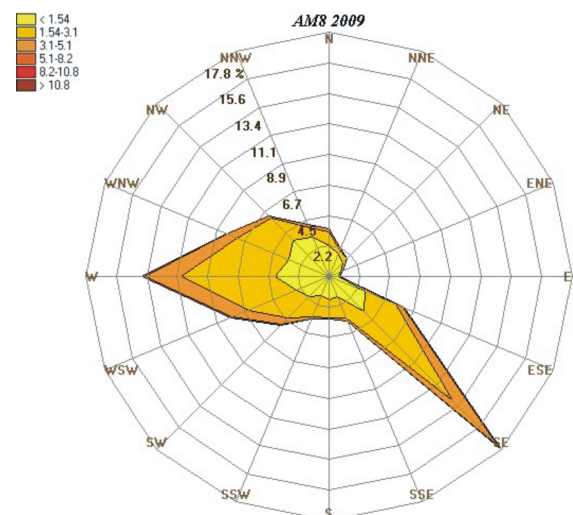
Stacja 6 (2009)



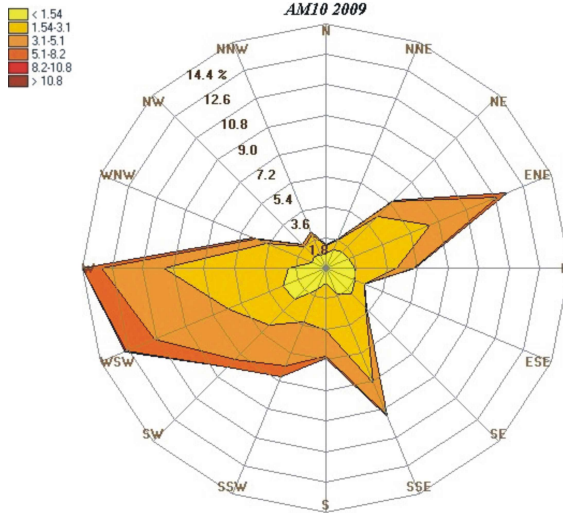
Stacja 7 (2009)



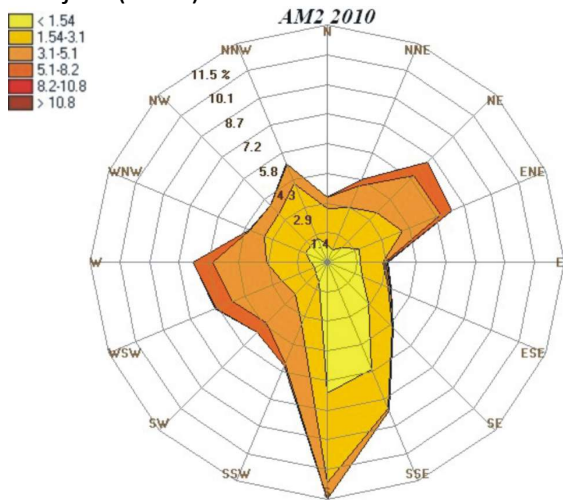
Stacja 8 (2009)



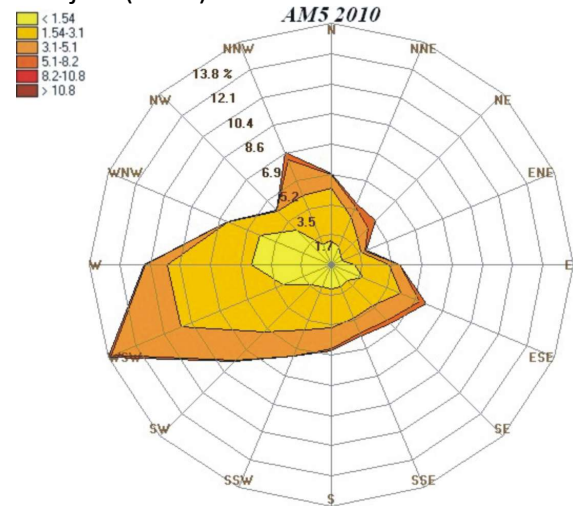
Stacja 10 (2009)



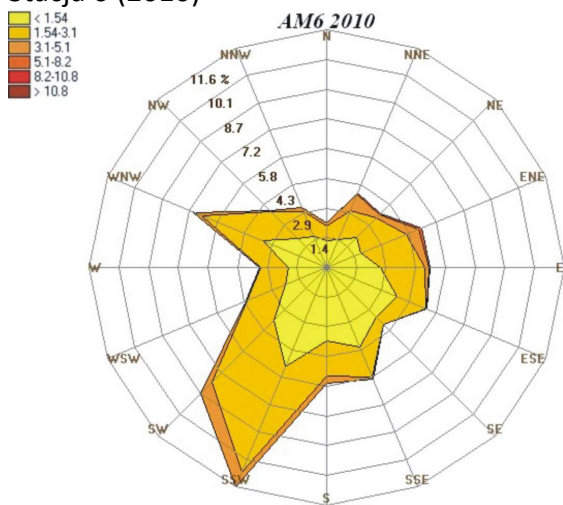
Stacja 2 (2010)



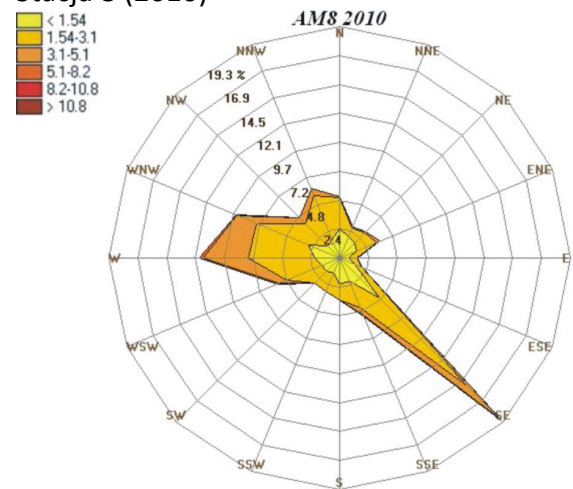
Stacja 5 (2010)



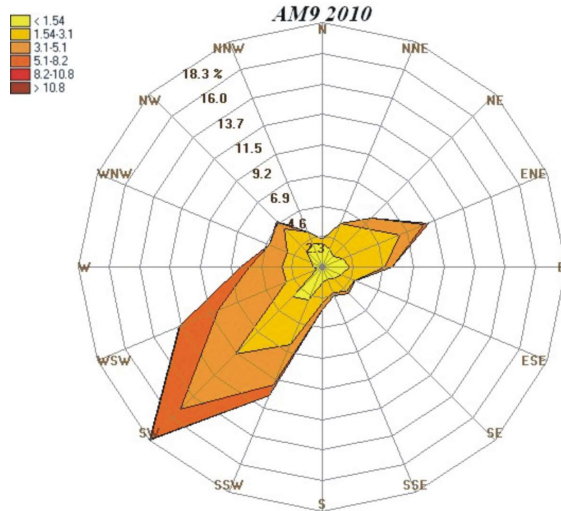
Stacja 6 (2010)



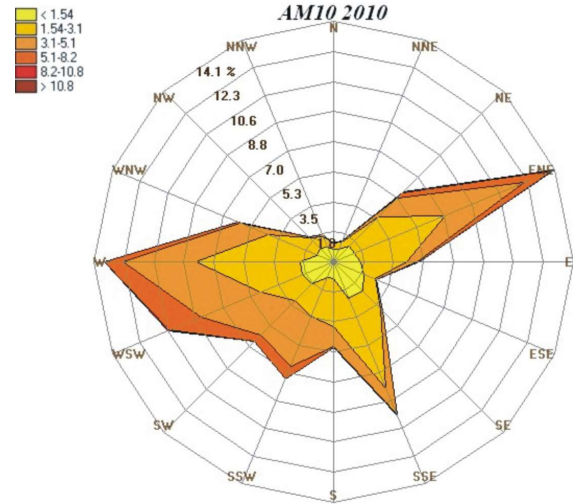
Stacja 8 (2010)



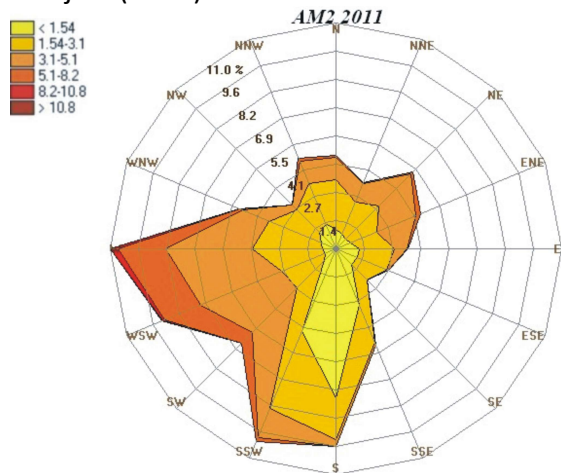
Stacja 9 (2010)



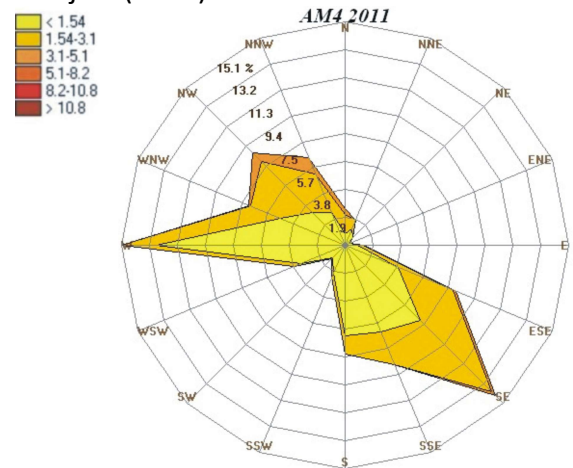
Stacja 10 (2010)



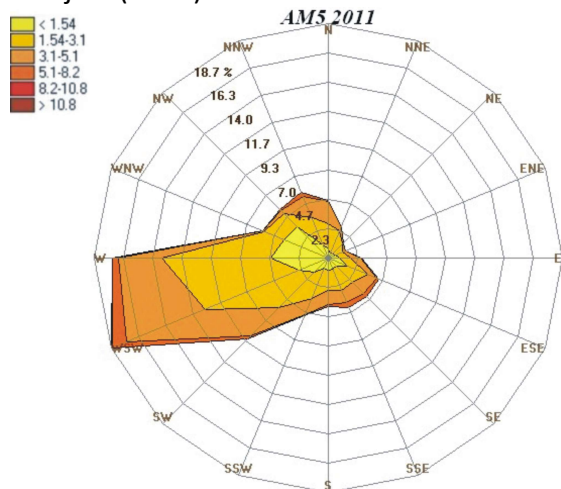
Stacja 2 (2011)



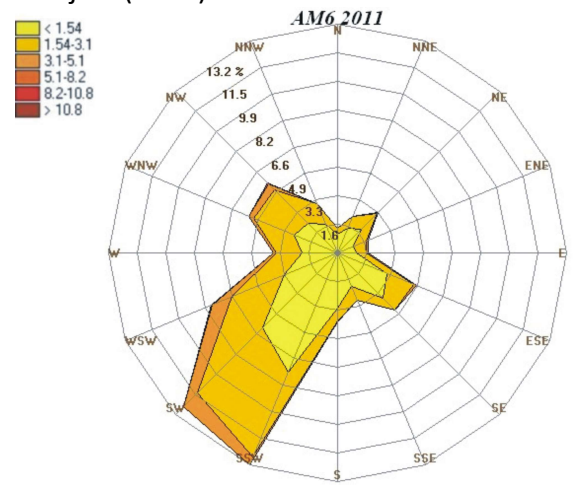
Stacja 4 (2011)



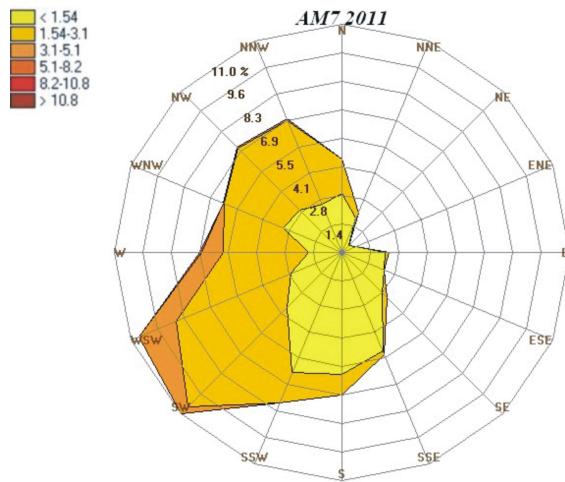
Stacja 5 (2011)



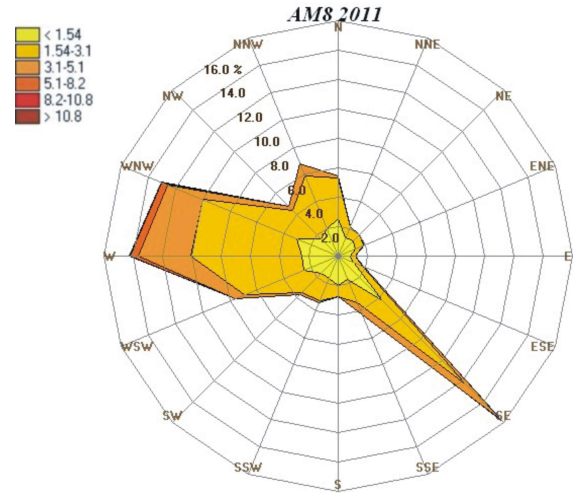
Stacja 6 (2011)



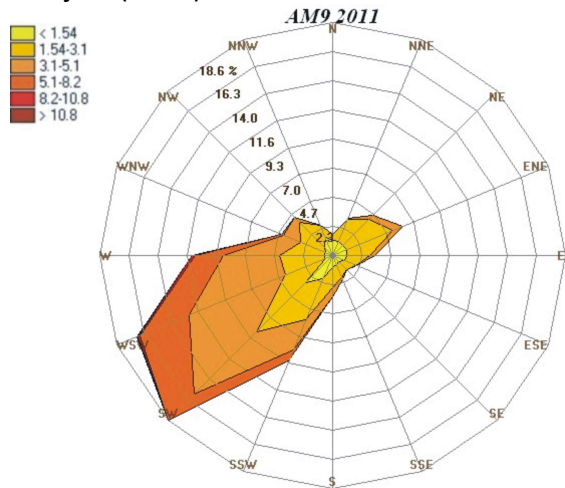
Stacja 7 (2011)



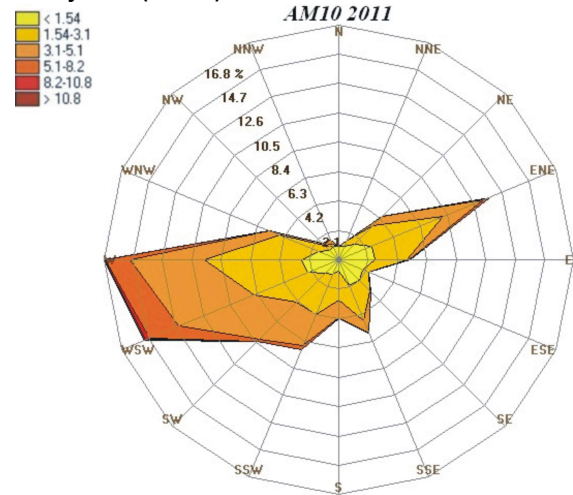
Stacja 8 (2011)



Stacja 9 (2011)



Stacja 10 (2011)



VII. Wykaz rysunków

Rysunek 1. Schemat obiegu pestycydów w przyrodzie [1].....	16
Rysunek 2. Obieg pestycydów w środowisku [1].....	17
Rysunek 3. Źródła emisji pyłu zawieszonego, jego skład oraz wpływ na zdrowie i klimat	18
Rysunek 4. Główne składniki średniolotne i nielotne w PM _{2,5}	19
Rysunek 5. Schemat oznaczania pestycydów w atmosferze [1].....	24
Rysunek 6. Schemat typowego próbnika dynamicznego [31]	26
Rysunek 7. Schemat typowego pasywnego próbnika zawierającego krążek z pianki poliuretanowej [31, 93]	33
Rysunek 8. Schemat strumieni mas pomiędzy powietrzem zewnętrznym i próbnikiem pasywnym.....	34
Rysunek 9. Teoretyczna krzywa pobierania analitów dla pasywnego próbnika powietrza pokazująca liniowy, krzywoliniowy i bliski równowagi etap pobierania	35
Rysunek 10. Schemat typowego pasywnego próbnika zawierającego SPMD [25, 31]..	38
Rysunek 11. Próbnik pasywny z żywicą XAD-2 [97]	38
Rysunek 12. Aparatura do ekstrakcji w aparacie Soxhleta	41
Rysunek 13. Aparatura do ekstrakcji techniką PLE.....	42
Rysunek 14. Rozmieszczenie stacji, w których pobierano próbki z fazy gazowej – lokalizacje stacji jak w tabeli 13 [152]	66
Rysunek 15. Schemat oraz zdjęcia dozymetru pasywnego z krążkiem z pianki poliuretanowej	70
Rysunek 16. Zdjęcie oraz schemat analizatora pyłu firmy EBERLINE [152]	70
Rysunek 17. Zmiany zawartości endosulfanu α w czasie w poszczególnych stacjach znajdujących się w Gdańsku	83
Rysunek 18. Zmiany zawartości endosulfanu α w czasie w poszczególnych stacjach znajdujących się w Gdyni.....	84
Rysunek 19. Zmiany zawartości endosulfanu α w czasie w stacji znajdującej się w Sopocie	84
Rysunek 20. Zmiany zawartości endosulfanu α w czasie w stacji znajdującej się w Tczewie	85

Rysunek 21. Zmiany zawartości endosulfanu α w czasie w stacji znajdującej się w Trzebiatkowej	85
Rysunek 22. Porównanie zawartości endosulfanu α na terenie miejskim i wiejskim w dwóch wybranych okresach czasu	86
Rysunek 23. Zmiany zawartości w czasie endosulfanu α w pyle zawieszonym w stacji 8 – Gdańsk Wrzeszcz	87
Rysunek 24. Uśrednione zawartości poszczególnych pestycydów w pyle zawieszonym w stacji 8 - Gdańsk Wrzeszcz w listopadzie 2010 r.	87
Rysunek 25. Procentowe porównanie zawartości poszczególnych pestycydów w fazie gazowej i w pyle zawieszonym w stacji 8 – Gdańsk Wrzeszcz w listopadzie 2010 r.	89

VIII. Wykaz tabel

Tabela 1. Trwałość niektórych pestycydów w środowisku [1]	11
Tabela 2. Właściwości fizykochemiczne oznaczanych pestycydów [2].....	12
Tabela 3. Rodzaje filtrów i sorbentów	26
Tabela 4. Przegląd badań monitoringowych zawartości pestycydów z wykorzystaniem PAS.....	31
Tabela 5. Informacje literaturowe nt. rozpuszczalników używanych do ekstrakcji analitów z grupy pestycydów z adsorbentów i filtrów	44
Tabela 6. Porównanie technik ekstrakcyjnych wykorzystywanych w procedurach oznaczania analitów z grupy pestycydów.....	45
Tabela 7. Informacje literaturowe nt. technik ekstrakcji analitów z grupy pestycydów z sorbentów	46
Tabela 8. Porównanie technik oczyszczania uzyskanych ekstraktów rozpuszczalnikowych	49
Tabela 9. Informacje literaturowe nt. technik oczyszczania / frakcjonowania uzyskanych ekstraktów rozpuszczalnikowych zawierających anality z grupy pestycydów.....	50
Tabela 10. Charakterystyka detektorów stosowanych podczas oznaczania analitów z grupy pestycydów [149].....	54
Tabela 11. Informacje literaturowe nt. technik oznaczeń końcowych wykorzystywanych do oznaczania analitów z grupy pestycydów.....	55
Tabela 12. Przegląd metod oznaczania pestycydów w powietrzu zewnętrznym	57
Tabela 13. Lokalizacja stacji pomiarowych [149, 152].....	67
Tabela 14. Zestawienie oznaczanych związków	71
Tabela 15. Warunki przeprowadzania oznaczeń końcowych	74
Tabela 16. Zestawienie czasów retencji oraz jonów oznaczanych związków	75
Tabela 17. Zestawienie współczynników odpowiedzi dla poszczególnych związków ...	76
Tabela 18. Współczynniki regresji, współczynniki zmienności oraz zakresy pomiarowe opracowanej metodyki	80
Tabela 19. Granice wykrywalności i oznaczalności dla poszczególnych analitów	81

Tabela 20. Uśrednione zawartości poszczególnych pestycydów w próbkach fazy gazowej i pyłu zawieszonego w listopadzie 2010 r. w stacji 8 – Gdańsk Wrzeszcz 88

IX. Streszczenie

Pestycydy znajdują zastosowanie głównie w ochronie upraw polowych zajmujących duże powierzchnie. Pestycydy niezależnie od sposobu stosowania krążą w agrocenozie i przemieszczają się do innych elementów środowiska, zwłaszcza do hydrosfery i atmosfery. Ich krążenie i przemieszczanie się jest następstwem procesów fizycznych zachodzących w przyrodzie, takich jak parowanie i migracja wraz z wodą opadową, jak i przenikania do organizmów zwierząt i roślin. Przeciwdziałanie negatywnym skutkom stosowania pestycydów polega na systematycznie prowadzonej kontroli.

Celem badań było uzyskanie informacji o poziomie zanieczyszczeń powietrza atmosferycznego przez analizy z grupy pestycydów na terenie Aglomeracji Trójmiejskiej, Tczewa oraz terenów wiejskich z wykorzystaniem dozymetrów pasywnych z krążkami z pianki poliuretanowej oraz filtrów na etapie pobierania próbek analitów. Praca realizowana była we współpracy z Fundacją ARMAAG (Agencja Regionalnego Monitoringu Atmosfery Aglomeracji Gdańskiej).

W trakcie przeprowadzonych badań oznaczono poziomy zawartości pestycydów w 170 próbkach pobranych zarówno z fazy gazowej atmosfery jak i próbek pyłów zawieszonych z terenów Trójmiasta, Tczewa oraz terenów wiejskich. Wszystkie próbki zostały pobrane w okresie od listopada 2009 do listopada 2011. Analiza wykazała iż stężenie pestycydów w tych próbkach zależy w znacznym stopniu od miejsca i czasu ich pobierania. Badania wykazały również, iż stężenie pestycydów zależy od zastosowanej ilości i właściwości fizykochemicznych danego pestycydu a także od warunków klimatycznych i glebowych oraz od lokalizacji.

X. Abstract

Pesticides have a wide range of applications to control the quantities and quality of foodstuffs by destroying weeds and pests and to help limit a great number of diseases transmitted by insect or rodent vectors. As a consequence of the widespread application of these substances, not only waters and soils but also the air is becoming contaminated with them. This is due to spray drift from their application and to post-application emission. Depending on their stability, pesticides in the atmosphere can decompose at different rates, and the parent and decomposition products can be transported over great distances before settling. Immediately after application, pesticides are present in the air in gaseous form, adsorbed on solid particles or dissolved in water vapour. Moreover, the determination of pesticides is of major significance, as atmospheric transport is one of the principal sources of environmental pollution by pesticides, also in areas very far distant from their point of application. Analysis of air samples is far more troublesome than, say, of water or soil samples, because the concentration of pesticides in air can be much lower.

The aim of the study was to obtain information about the level of ambient air pollution the analytes from the group of pesticides in the Tri-City and Tczew using active samplers with filters and passive dosimeters with discs of polyurethane foam. Work was performed in cooperation with the Foundation ARMAAG (The Foundation: Agency of Regional Air Quality Monitoring in the Gdansk metropolitan area).

The analytical procedure previously described was used for the analysis of 170 samples collected in Tri-city and Tczew. All the samples were collected during a period between November 2009 and November 2011.

XI. Literatura

- [1] Pestycydy, występowanie, oznaczanie i unieszkodliwianie, [red.] M. Biziuk, WNT, Warszawa **2001**.
- [2] PPDB–Pesticide Properties DataBase,
<http://sitem.herts.ac.uk/aeru/projects/ppdb/index.htm> - z dn. 15.06.2012
- [3] FOCUSWorking Group, Pesticides in Air: Considerations for Exposure Assessment, European Union, Brussels, SANCO/10553/2006 Rev, June 2, **2008**.
- [4] Y. Gil, C. Sinfort, Atmos. Environ., **39**, 5183 (2005).
- [5] C. Bedos, P. Cellier, R. Calvet, E. Barriuso, B. Gabrielle, Agronomie, **22**, 21 (2002).
- [6] E. Voutsas, C. Vavva, K. Magoulas, D. Tassios, Chemosphere, **58**, 751 (2005).
- [7] C. Bedos, M.F. Rousseau-Djabri, B. Gabrielle, D. Flura, B. Durand, E. Barriuso, P. Cellier, Environ. Pollut., **144**, 958 (2006).
- [8] F. Ferrari, M. Trevisan, E. Capri, J. Environ. Qual., **32**, 1623 (2003).
- [9] C.P. Rice, C.B. Nochetto, P. Zara, J. Agric. Food Chem., **50**, 4009 (2002).
- [10] M. Leistra, J.H. Smelt, J.H. Weststrate, F. van den Berg, R. Aalderink, Environ. Sci. Technol., **40**, 96 (2006).
- [11] T.F. Bidleman, Environ. Sci. Technol., **22**, 361 (1998).
- [12] A. Sanusi, M. Millet, P. Mirabel, H. Wortham, Atmos. Environ., **33**, 4941 (1999).
- [13] H.F.G. Van Dijk, R. Guicherit, Water Air Soil Pollut., **115**, 21 (1999).
- [14] J. Li, G. Zhang, L. Guo, W. Xu, X. Lib, C.S.L. Lee, A. Dingb, T. Wang, Atmos. Environ., **41**, 3889 (2007).
- [15] A. Scheyer, S. Morville, P. Mirabel, M. Millet, Atmos. Environ., **42**, 7695 (2008).
- [16] New horizons and challenges in environmental analysis and monitoring, [red.] J. Namieśnik, W. Chrzanowski, P. Szpinek, Centrum Doskonałości Analityki i Monitoringu Środowiskowego (CEEAM), Wydział Chemiczny PG, Gdańsk **2003**.
- [17] W. Addo, J. Van Pull, T.F. Bidleman, E. Brostrom-Lundem, P.J.H. Builtjes, S. Dutchat, J.H. Duyzer, S. Gryning, K.C. Jones, H. F. G. van Dijk, J.A. van Jaarsveld, Water Air Soil Pollut., **115**, 245 (1999).
- [18] W.A.H. Asman, A. Jørgensen, R. Bossi, V. Karl, B.B. Vejrup, M. Mogensen, Glasius, Chemosphere, **59**, 1023 (2005).
- [19] A. Le Person, A. Mellouki, A. Muñoz, E. Borrás, M. Martín-Reviejo, K. Wirtz, Chemosphere, **67**, 376 (2007).
- [20] V. Feigenbrugel, A. Leperson, S. Lecalvea, A. Mellouki, A. Munoz, A. Wirtz, Environ. Sci. Technol., **40**, 850 (2006).
- [21] R. Atkinson, R. Guichert, R.A. Hites, W. Palm, J.M. Seiner, P. de Voogt, Water Air Soil Pollut., **115**, 219 (1999).
- [22] W.A.H. Asman, A. Jørgensen, P. Jensen Kreyger, Dry Deposition and Spray Drift of Pesticides to Nearby Water Bodies, Report Pesticides Research 66, Danish Environmental Protection Agency, Copenhagen **2002**.
- [23] http://www.psor.pl/srodki_ochrony_roslin.php. z dn. 10.06.2012
- [24] Analysis of Pesticides in Food and Environmental Samples, [ed.] J.L. Tadeo, CRC Press, Boca Raton **2008**, p. 257.
- [25] F.A. Esteve-Turrillas, A. Pastor, V. Yusa, M. de la Guardia, Trends Anal. Chem., **26**, 703 (2007).

- [26] J. Namiesnik, B. Zabiegała, A. Kot-Wasik, M. Partyka, A. Wasik, *Anal. Bioanal. Chem.*, **381**, 279 (2005).
- [27] J. Wang, L. Tuduri, M. Mercury, M. Millet, O. Briand, M. Montury, *Environ. Pollut.*, **157**, 365 (2009).
- [28] C. Bedos, P. Cellier, R. Calvet, E. Barrriuso, *Agronomie*, **22**, 35 (2002).
- [29] Compendium Method TO-4A, EPA, Cincinnati **1999**.
- [30] Normalisation française, Dosage des substances phytosanitaires (pesticides) dans l'air ambiant, Prelevement actif. XP X 43-058. AFNOR, La Plaine Saint-Denis **2007**.
- [31] V. Yusa, C. Coscolla, W. Mellouki, A. Pastor, M. de la Guardia, *J. Chromatogr. A*, **1216**, 2972 (2009).
- [32] L.M. White, W.R. Ernest, G. Julen, C. Garron, M. Leger, *Pest. Manage. Sci.*, **62**, 126 (2006).
- [33] G. Lammel, Y. Ghim, A. Grados, H. Gao, H. Huhnerfuss, R. Lohmann, *Atmos. Environ.*, **41**, 452 (2007).
- [34] Y. Yao, L. Tuduri, T. Harner, P. Blanchard, D. Waite, L. Poissant, C. Murphy, W. Belzer, F. Aulagnier, Y. Li, E. Sverko, *Atmos. Environ.*, **40**, 4339 (2006).
- [35] A. Sofuoglu, M. Odabasi, Y. Tasdemirc, N.R. Khalilid, T.M. Holsen, *Atmos. Environ.*, **35**, 6503 (2001).
- [36] R. Gioia, J.H. Offenberga, C.L. Gigliottib, L.A. Tottena, S. Dua, S.J. Eisenreich, *Atmos. Environ.*, **39**, 2309 (2005).
- [37] D. Xua, M. Danb, Y. Songa, Z. Chai, G. Zhuangb, *Atmos. Environ.*, **39**, 4119 (2005).
- [38] S. Harrad, H. Mao, *Atmos. Environ.*, **38**, 1437 (2004).
- [39] A. Sanusi, M. Millet, P. Mirabela, H. Worthamc, *Sci. Total Environ.*, **263**, 263 (2000).
- [40] Contamination de l'air par les produits phytosanitaires en region Centre, Rapport final, **2006**; www.ligair.fr z dn. 10.05.2012
- [41] D.T. Waite, P. Bailey, J.F. Sproull, D.V. Quiring, D.F. Chau, J. Bailey, A.J. Cessna, *Chemosphere*, **58**, 693 (2005).
- [42] A.J. Cessna, D.T. Wait, L.A. Kerr, R. Grover, *Chemosphere*, **40**, 795 (2000).
- [43] A. Scheyer, C. Graeff, S. Morville, P. Mirabel, M. Millet, *Chemosphere*, **58**, 1517 (2005).
- [44] H. Alegria, T.F. Bidleman, M.S. Figueroa, *Environ. Pollut.*, **140**, 483 (2006).
- [45] S. Burhler, I. Basu, R.A. Hites, *Environ. Sci. Technol.*, **35**, 2417 (2001).
- [46] L. Baraud, D. Tessier, J.J. Aaron, J.P. Quisefit, J. Pinart, *Anal. Bioanal. Chem.*, **377**, 1148 (2003).
- [47] D.T. Waite, A.J. Cessna, R. Grover, L.A. Kerr, A.D. Snihura, *J. Environ. Qual.*, **31**, 129 (2002).
- [48] A. Scheyer, S. Morville, P. Mirabel, M. Millet, *Anal. Bioanal. Chem.*, **381**, 1226 (2005).
- [49] A.M. Peck, K.C. Hornbuckle, *Environ. Sci. Technol.*, **39**, 2952 (2005).
- [50] Y. Yang, D. Li, D. Mu, *Atmos. Environ.*, **42**, 677 (2008).
- [51] A. Scheyer, S. Morville, P. Mirabel, M. Millet, *Atmos. Environ.*, **41**, 3604 (2007).
- [52] R. Raina, L. Sun, *J. Environ. Sci. Health B*, **43**, 323 (2008).
- [53] R. Bailey, W. Welzer, *J. Agric. Food Chem.*, **55**, 1150 (2007).

- [54] D.T. Waite, A.J. Cessna, R. Grover, L.A. Kerr, A.D. Snihura, *J. Environ. Qual.*, **33**, 1616 (2004).
- [55] C. Coscolla, V. Yusa, P. Marti, A. Pastor, *J. Chromatogr. A*, **1200**, 100 (2008).
- [56] S. Burhler, I. Basu, R.A. Hites, *Environ. Sci. Technol.*, **38**, 414 (2004).
- [57] H.A. Alegria, F.F. Bidleman, T.J. Shaw, *Environ. Sci. Technol.*, **34**, 1953 (2000).
- [58] A. Dvorska, G. Lammel, J. Klanova, I. Holoubek, *Environ. Pollut.*, **156**, 403 (2008).
- [59] N. Sauret, H. Worthamb, J.P. Putaud, P. Mirabel, *Atmos. Environ.*, **42**, 544 (2008).
- [60] A.I. Garcia-Valcarcel, J.L. Tadeo, *J. Agric. Food Chem.*, **51**, 999 (2003).
- [61] O. Briand, M. Millet, F. Bertrand, M. Clement, R. Seux, *Anal. Bioanal. Chem.*, **374**, 848 (2002).
- [62] M. Clement, S. Arzel, B. Le Bot, R. Seux, M. Millet, *Chemosphere*, **40**, 49 (2000).
- [63] N.G. Tsiropoulos, E.B. Bakeas, V. Raptis, S.S. Batistatou, *Anal. Chim. Acta*, **209**, 573 (2006).
- [64] A. Segura Carretero, C. Cruces-Blanco, S. Perez Duran, A. Fernandez Gutierrez, *J. Chromatogr. A*, **1003**, 189 (2003).
- [65] G. Bouvier, O. Blanchard, I. Momas, N. Seta, *Sci. Total Environ.*, **366**, 74 (2006).
- [66] Evaluation Guidelines for Air Sampling Methods Utilizing Chromatographic Analysis, OSHA US Department of Labor Occupational Safety & Health Administration, Sandy **1999**;
<http://www.osha.gov/dts/sltc/methods/chromguide/chromguide.html>. z dn. 12.05.2010
- [67] NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM), NIOSH, Washington **2003**;
<http://www.cdc.gov/niosh/nmam/method-a.html>. z dn. 12.05.2010
- [68] High Volume Air Samplers, Tisch Environmental Inc., Cleves **2009**;
<http://www.tisch-env.com/tisch/index.asp>. z dn. 12.05.2010
- [69] Air Quality Monitoring. Thermo Fisher Scientific Inc., Waltham, MA, 2009;
<http://www.thermo.com/>. z dn. 12.05.2010
- [70] High Volume Sampler. Digital Elektronik AG, Hegnau **2009**;
<http://www.digital-ag.ch>. z dn. 12.05.2010
- [71] A.J. Peters, D.A. Lane, L.A. Gubdel, G.L. Northcott, K.C. Jones, *Environ. Sci. Technol.*, **34**, 5001 (2000).
- [72] B. Temine, R.M. Healy, J.C. Wenger, *Environ. Sci. Technol.*, **41**, 6514 (2007).
- [73] M. Possanzini, V. Di Palo, P. Giglucci, M.C.T. Sciano, A. Cecinato, *Atmos. Environ.*, **38**, 1727 (2004).
- [74] B. Termine-Roussel, A. Monod, C. Massiani, H. Wothman, *Atmos. Environ.*, **38**, 1913 (2004).
- [75] D.E. Tobias, J.A. Perlinger, P.S. Morrow, P.V. Doskey, D.L. Perram, *J. Chromatogr. A*, **1140**, 1 (2007).
- [76] J.A. Perlinger, D.E. Tobias, P.S. Morrow, P.V. Doskey, *Environ. Sci. Technol.*, **39**, 8411 (2005).
- [77] P.K. Dasgupta, L. Ni, S.K. Poruthoor, D.C. Hindes, *Anal. Chem.*, **69**, 5018 (1997).
- [78] N. Poor, R. Temblay, H. Kay, V. Bhethanabotla, E. Swartz, M. Luther, S. Campbell, *Atmos. Environ.*, **38**, 6005 (2004).
- [79] M. Goriaux, B. Jourdain, B. Temine, J.L. Besomnes, N. Marchand, A. Albinet, E. Leoz-Garciandia, H. Wortham, *Environ. Sci. Technol.*, **40**, 6398 (2006).

- [80] R. Ortiz, H. Hagino, K. Sekiguchi, Q.Wang, K. Sakamoto, *Atmos. Res.*, **82**, 709 (2006).
- [81] N. Fontanals, R.M. Marce, F. Borrull, *J. Chromatogr. A*, **1152**, 14 (2007).
- [82] ISO 12884:2000 - Ambient air -- Determination of total (gas and particle-phase) polycyclic aromatic hydrocarbons -- Collection on sorbent-backed filters with gas chromatographic/mass spectrometric analyses
- [83] Contamination de l'air par les produits phytosanitaires en region Centre, Rapport final, Lig'Air-Reseau de surveillance de la qualite de l'air en region Centre, Orleans **2007**; <http://www.ligair.fr>. z dn. 10.05.2012
- [84] R. Barro, C. Garcia-Jares, M. Llompарт, M.H. Bollain, R. Cela, *J. Chromatogr. A*, **1111**, 1 (2006).
- [85] F.J. Egea Gonzalez, A. Mena Granero¹, C.R. Glass, A. Garrido French, J.L. Martinez Vidal, *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **18**, 537 (2004).
- [86] Compendium of Methods for the Determination of Toxic Organic Compounds in Ambient Air—Second Edition. Method TO-1, EPA, Cincinnati **1999**.
- [87] R. Dobson, A. Scheyer, A.L. Rizet, P. Mirabel, M. Millet, *Anal. Bioanal. Chem.*, **386**, 1781 (2006).
- [88] S. Seethapathy, T. Gorecki, X. Li, *J. Chromatogr. A*, **1184**, 234 (2008).
- [89] A. Motelay-Massei, T. Harner, M. Shoeib, M. Diamond, G. Stern, B. Reosenberg, *Environ. Sci. Technol.*, **39**, 5763 (2005).
- [90] F. Jaward, N. Farrar, T. Harner, A.J. Sweetman, A. Jones, *Environ. Sci. Technol.*, **38**, 34 (2004).
- [91] T. Gouin, T. Harner, P. Blanchard, D. Mackay, *Environ. Sci. Technol.*, **39**, 9115 (2005).
- [92] K. Pozo, T. Harner, M. Shoeib, R. Urrutia, R. Barra, O. Parra, S. Focardi, *Environ. Sci. Technol.*, **38**, 6529 (2004).
- [93] J. Klanova, J. Kohoutek, L. Hamplova, P. Urbanova, I. Holoubek, *Environ. Pollut.*, **144**, 393 (2006).
- [94] T. Harner, *Environ. Sci. Technol.*, **38**, 4474 (2004).
- [95] F. Esteve-Turrillas, A. Pastor, M. de la Guardia, *Anal. Chim. Acta*, **626**, 21 (2008).
- [96] L. Shen, F. Wania, Y.D. Lei, C. Teixeira, T.F. Bidleman, *Environ. Sci. Technol.*, **39**, 409 (2005).
- [97] F. Wania, L. Shen, Y.D. Lei, C. Texeira, D.C.G. Muir, *Environ. Sci. Technol.*, **37**, 1352 (2003).
- [98] N.J. Farrar, K. Prevedouros, T. Harner, A.J. Sweetman, K.C. Jones, *Environ. Pollut.*, **144**, 423 (2006).
- [99] J. Farrar, T. Harner, M. Shoeib, A. Sweetman, C. Jones, *Environ. Sci. Technol.*, **39**, 42 (2005).
- [100] L. Wennrich, P. Poppb, C. Hafner, *J. Environ. Monit.*, **4**, 371 (2002).
- [101] L. Tuduri, T. Harner, H. Hung, *Environ. Pollut.*, **144**, 377 (2006).
- [102] M. Shoeib, T. Harner, *Environ. Sci. Technol.*, **36**, 4142 (2002).
- [103] S. Hazrati, S. Harrad, *Chemosphere*, **67**, 448 (2007).
- [104] M.E. Bartkow, K. Booij, K.E. Kennedy, J. F. Mu" ller , D.W. Hawker, *Chemosphere*, **60**, 170 (2005).
- [105] D. Petty, C.E. Orazio, J.N. Huckins, R.W. Gale, J.A. Lebo, J.C. Meadows, K.R. Echols, W.L. Cranor, *J. Chromatogr. A*, **879**, 83 (2000).

- [106] J.N. Huckins, J.D. Petty, H.F. Prest, R.C. Clark, D.A. Alvarez, C.E. Orazio, J.A. Lebo, W.L. Cranor, B.T. Jonson, A Guide for the Use of Semi-Permeable Membrane Devices (SPMDs) as Samplers of Waterborne Hydrophobic Organic Contaminants, Publication Number 4690, American Petroleum Institute, Washington **2002**.
- [107] H. Soderstrom, P.A. Bergqvist, *Environ. Sci. Technol.*, **38**, 4828 (2004).
- [108] R. Lohmann, B.P. Corrigan, M. Howsam, K.C. Jones, W.A. Ockenden, *Environ. Sci. Technol.*, **35**, 2576 (2001).
- [109] T. Harner, N. Farrar, M. Shoeib, K.C. Jones, F.P.C. Gobas, *Environ. Sci. Technol.*, **37**, 2486 (2003).
- [110] C. Chaemfa, J.L. Barber, T. Gocht, T. Harner, I. Holoubek, J. Klanova, K.C. Jones, *Environ. Pollut.*, **156**, 1290 (2008).
- [111] M.E. Bartkow, K.C. Jones, K.E. Kennedy, N. Holling, D.W. Hawker, J.F. Muller, *Environ. Pollut.*, **144**, 365 (2006).
- [112] T. Harner, M. Bartkow, I. Holoubek, J. Klanova, F. Wania, R. Gioia, C. Moeckel, A.J. Sweetman, K.C. Jones, *Environ. Pollut.*, **144**, 361 (2006).
- [113] Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants, UNEP, Geneva, 2001; <http://chm.pops.int/>. z dn. 10.05.2010
- [114] Compendium Method TO-10A, EPA, Cincinnati **1999**.
- [115] ASTM D4861-05 Standard Practice for Sampling and Selection of Analytical Techniques for Pesticides and Polychlorinated Biphenyls in Air, American Society for Testing and Materials, West Conshohocken **2005**; <http://www.astm.org/Standards/D4861.htm>. z dn. 10.05.2010
- [116] K. Adou, W.R. Bontoyan, P.J. Sweeney, *J. Agric. Food Chem.*, **49**, 4153 (2001).
- [117] L.J. Fitzpatrick, O. Zuloaga, N. Etxebarria, J.R. Dean, *Rev. Anal. Chem.*, **19**, 75 (2000).
- [118] J.R. Dean, *Extraction Methods for Environmental Analysis*, Wiley, Chichester **1998**, p. 189.
- [119] Technical Note 208, Dionex, Sunnyvale **2000**.
- [120] S. Bayen, H.K. Lee, J.P. Obbard, *J. Chromatogr. A*, **1035**, 291 (2004).
- [121] O. Wurl, J.P. Obrad, *Chemosphere*, **58**, 925 (2005).
- [122] V. Yusa, O. Pardo, A. Pastor, M. de la Guardia, *Anal. Chim. Acta*, **557**, 304 (2006).
- [123] J. Patsias, E.N. Papadakis, E. Papadopoulou-Mourkidou, *J. Chromatogr. A*, **959**, 153 (2002).
- [124] E. Fuentes, M.E. Baez, R. Labra, *J. Chromatogr. A*, **1169**, 40 (2007).
- [125] P.N. Carvalho, P.N.R. Rodrigues, F. Alves, R. Evangelista, M.C.P. Basto, M.T.S.D., Vasconcelos, *Talanta*, **76**, 1124 (2008).
- [126] E. Fuentes, M.E. Baez, A. Quiñones, *J. Chromatogr. A*, **1027**, 38 (2008).
- [127] A. Sanusi, V. Guillet, M. Montury, *J. Chromatogr. A*, **1046**, 35 (2004).
- [128] S.B. Sinhg, G.D. Foster, S.U. Khan, *J. Agric. Food Chem.*, **52**, 105 (2004).
- [129] N. Sauret, M. Millet, P. Herckesa, P. Mirabel, H. Wortham, *Environ. Pollut.*, **110**, 243 (2000).
- [130] S. Wu, S. Tao, Z. Zhang, T. Lan, Q. Zuo, *Atmos. Environ.*, **39**, 7420 (2005).
- [131] J. N. Seiber, D. E. Glotfelty, A. D. Lucas, M. M. McChesney, J. C. Sagebiel, T. A. Wehner, *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, **19**, 583 (1990).
- [132] M. Sadiki, L. Poissant, *Atmos. Environ.*, **42**, 8288 (2008).

- [133] M. Millet, H. Wortham, A. Sanusi, P. Mirabel, Arch. Environ. Contam. Toxicol., **31**, 543 (1996).
- [134] A. Sofuoglu, E. Cetin, S. S. Bozacioglu, G. D. Sener, M. Odabasi, Atmos. Environ., **38**, 4483 (2004).
- [135] X. Qiu, T. Zhu, J. Li, H. Pan, Q. Li, G. Miao, J. Gong, Environ. Sci. Technol., **38**, 1368 (2004).
- [136] O. Briand, F. Bertrand, R. Seux, M. Millet, Sci. Total Environ., **288**, 199 (2002).
- [137] S. A. Batterman, S. M. Chernyak, Y. Gounden, M. Matooanne, R. N. Naidoo, Sci. Total Environ., **397**, 119 (2008).
- [138] C. Coscolla, V. Yusa, M. I. Beser, A. Pastor, J. Chromatogr. A, **1216**, 8817 (2009).
- [139] M.C. Hennion, J. Chromatogr. A, **856**, 3 (1999).
- [140] EPA Method 3640 A, Gel-Permeation Clean-up 1994. Revision 1;
<http://www.epa.gov/epaoswer/hazwaste/test/pdfs/3640a.pdf>. z dn. 10.05.2010
- [141] J. Haslova, J. Zrostlikova, J. Chromatogr. A, **1000**, 181 (2003).
- [142] C. Naert, S. de Saeger, C. Van Petenghem, Rapid Commun. Mass Spectrom., **18**, 2317 (2004).
- [143] T. Pihlstrom, G. Blomkvist, P. Friman, U. Pagard, B.G. Osterdahl, Anal. Bioanal. Chem., **389**, 1773 (2007).
- [144] L. Alder, K. Greulich, G. Kempe, B. Vieth, Mass Spectrom. Rev., **25**, 838 (2006).
- [145] H.G.J. Mol, A. Rooseboom, R. van Dam, M. Roding, K. Arondeus, S. Sunarto, Anal. Bioanal. Chem., **389**, 1715 (2007).
- [146] F. Hernandez, O.J. Pozo, J.V. Sancho, L. Bijlsma, M. Barreda, E.J. Pitarch, Chromatogr. A, 1109, **242** (2006).
- [147] C.L. Hetherton, M.D. Sykes, F.J. Fussell, D.M. Goodall, Rapid Commun. Mass Spectrom., **18**, 2443 (2004).
- [148] B.K. Matuszewski, M.L. Constanzer, C.M. Chavez-Eng, Anal. Chem., **75**, 3019 (2003).
- [149] http://www.pg.gda.pl/chem/Katedry/Analityczna/index.php?option=com_content&task=view&id=130&Itemid=86 z dn. 15.06.2012
- [150] E. A. Kazos, C. D. Stalikas, C. G. Nanos, C. N. Konidari, Chemosphere, **68**, 2104 (2007).
- [151] S. M. Chernyak, Environ. Toxicol. Chem., **24**, 1632 (2005).
- [152] K. Szymańska., T. Kołakowski, M. Sarafin, T. Waszczyk, Raport ARMAAG, ARMAAG, Gdańsk **2003**; www.armaag.gda.pl z dn. 20.06.2010
- [153] Chromatografia cieczowa, [red.] M. Kamiński, CDAiMŚ, Gdańsk **2004**.
- [154] Ocena i kontrola jakości wyników pomiarów analitycznych, [red.] P. Konieczka, J. Namieśnik, WNT, Warszawa **2007**.
- [155] C. Schummer, E. Mothiron, B. M. R. Appenzeller, A. Rizet, R. Wennig, M. Millet, Environ. Pollut., **158**, 576 (2010).
- [156] A. Woś, Klimat Polski, Warszawa **1999**.
- [157] 200 lat regularnych pomiarów i obserwacji w Gdańsku, [red] M. Miętus, Warszawa **2007**.
- [158] D. Martyn, Klimaty świata, Warszawa **1995**.
- [159] A. Drzeniecka-Osiadacz, P. Netze, Proceedings of ECOpole, **4**, 2 (2010).
- [160] M. Józwiak, H. Wróblewski, Dynamika pyłu zawieszzonego na Stacji Monitoringu Akademii Świętokrzyskiej w latach 1994-2000, Regionalny Monitoring Środowiska Przyrodniczego Nr 3 s. 87–93, Kieleckie Towarzystwo Naukowe, Kielce.

-
- [161] M. Czarnecka, R. Kalbarczyk, Warunki meteorologiczne kształtujące zmienność stężenia pyłu zawieszzonego na Pomorzu, *Acta Agrophysica*, **11**, 2 (2008).

XII. Dorobek naukowy

Publikacje

1. **M. Kosikowska, M. Biziuk**, Przegląd metod oznaczania pozostałości pestycydów w próbkach powietrza, *Ecological Chemistry and Engineering S*, 16, 207-220, 2009
2. **M. Kosikowska, M. Biziuk**, Metody oznaczania pestycydów w atmosferze: w fazie gazowej i w pyle zawieszonym, w: II Pomorska Konferencja z cyklu JAKOŚĆ POWIETRZA: Materiały konferencyjne, Gdańsk, 23-24 kwietnia 2009, [red.] J. Namieśnik, W. Wardencki, J. Gromadzka, Wydział Chemiczny Politechnika Gdańska, Gdańsk 2009, str. 135-141
3. **M. Kosikowska, M. Biziuk**, Pestycydy w fazie gazowej atmosfery - metody pobierania, przygotowywania próbek do analizy oraz oznaczenia końcowe, *Analityka*, 2, 36-41, 2010
4. **M. Kosikowska, M. Biziuk**, Determination of pesticide residues in ambient air - a review, *Trends in Analytical Chemistry*, 29, 1064-1072, 2010
5. **M. Tankiewicz, J. Fenik, M. Kosikowska, M. Biziuk**, Pesticides in the environment, *Encyclopedia of Environmental Management*, Taylor & Francis Encyclopedia, przyjęto do druku
6. **M. Biziuk, M. Kosikowska**, Chemia a zdrowa żywność: Dodatki i zanieczyszczenia żywności: problemy i wyzwania, w: VIII Seminarium Fundacji Swingtherm im. dr nauk technicznych Jerzego Wojciechowskiego, Ochrona środowiska, zapobieganie zanieczyszczeniom. Zmiany genetyczne i kancerogenne u istot żywych. Wynalazki polskich naukowców dla przemysłu, Kraków 18.10.2010, Biuletyn nr 1-2010, [red.] U. Sobkowicz-Wojciechowska, Fundacja Swingtherm, Kraków 2010, str. 21-26
7. **M. Kosikowska, M. Biziuk**, Metody oznaczania pestycydów w pyle zawieszonym, *Analityka*, 2, 25-29, 2011
8. **M. Kosikowska, M. Biziuk**, Examination of pesticide residues in air in Tri-city, w: 14th International Symposium of Students and Young Mechanical Engineers: "Advances in chemical and mechanical engineering", Tom 1,

- Gdansk, 5th-7th May 2011, [red.] C. Fijała, Faculty Mechanical Engineering, Chemical Faculty Gdansk University of Technology, Gdansk 2011, str. 335- 339
9. **M. Kosikowska, M. Szymańska, M. Biziuk**, Badanie pozostałości pestycydów w powietrzu na terenie Aglomeracji Trójmiejskiej, monografia „Jakość Powietrza a jakość życia” z III Pomorskiej Konferencji z cyklu Jakość Powietrza, 2011, str. 63-69
 10. **M. Kosikowska, M. Biziuk**, Oznaczanie pozostałości pestycydów w powietrzu na terenie Aglomeracji Trójmiejskiej i terenach wiejskich, *Analityka*, 2012, wysłane do redakcji

Referaty i komunikaty drukowane w postaci streszczeń

1. **M. Kamiński, M. Kosikowska, G. Romanik, A. Skrzypczak, B. Zabiegała, S. Zalewski**, Research on compounds of industrial effluents after oxidation of asphalt responsible for odors and bio-toxicity, ISEAC 35: 35th International Symposium on Environmental Analytical Chemistry, June 22-26, 2008 Gdańsk, Poland
2. **M. Kosikowska, M. Biziuk**, Metody oznaczania pestycydów w atmosferze: w fazie gazowej i w pyle zawieszonym, w: II Pomorska Konferencja z cyklu JAKOŚĆ POWIETRZA, materiały konferencyjne, Gdańsk, 23-24 kwietnia 2009, [red.] J. Namieśnik, W. Wardencki, J. Gromadzka, Wydział Chemiczny Politechnika Gdańska, Gdańsk 2009, str. 38
3. **M. Kosikowska, M. Biziuk**, Oznaczanie pozostałości pestycydów w próbkach pyłu atmosferycznego – metody pobierania i przygotowywania próbek do analizy, w: 52 Zjazd PTCh i SITPChem, streszczenia, Łódź, 12-16. IX. 2009, Politechnika Łódzka, Uniwersytet Łódzki, PAN, Łódź 2009, str. 173
4. **M. Kosikowska**, Sesja Sprawozdawcza Studium Doktoranckiego przy Wydziale Chemicznym Politechniki Gdańskiej, Gdańsk, 21-22. IX. 2009, materiały, Wydział Chemiczny Politechnika Gdańska, Gdańsk 2009, str. 28
5. **M. Kosikowska, M. Biziuk**, Oznaczanie pestycydów w powietrzu zewnętrznym, VIII Polska Konferencja Chemii Analitycznej: Analityka dla społeczeństwa XXI

- wieku, Kraków, 4-9 lipca 2010, Zakład Chemii Analitycznej Wydział Chemii UJ. Wydaw. MALAMUT, Warszawa 2010, str. 288
6. **M. Kosikowska, M. Biziuk**, Zastosowanie dozymetrii pasywnej do pobierania analitów z grupy pestycydów z atmosfery, w: VIII Polska Konferencja Chemii Analitycznej: Analityka dla społeczeństwa XXI wieku, Kraków, 4-9 lipca 2010, Zakład Chemii Analitycznej Wydział Chemii UJ. Wydaw. MALAMUT, Warszawa 2010, str. 333
 7. **M. Kosikowska, M. Biziuk**, Oznaczanie zanieczyszczeń powietrza pestycydami, w: 53 Zjazd PTCh i SITPChem: Życie to chemia, Materiały zjazdowe: program i streszczenia, Gliwice, 14-18.IX.2010, PTChem – SITPChem, Gliwice 2010, str. 95
 8. **M. Kosikowska**, Sesja Sprawozdawcza Studium Doktoranckiego przy Wydziale Chemicznym Politechniki Gdańskiej, Gdańsk, 27-28. IX. 2010, materiały, Wydział Chemiczny Politechnika Gdańska, Gdańsk 2010, str. 34
 9. **M. Biziuk, M. Kosikowska**, Chemia a zdrowa żywność: Dodatki i zanieczyszczenia żywności : problemy i wyzwania, VIII Seminarium Fundacji Swingtherm im. dr nauk technicznych Jerzego Wojciechowskiego, Kraków 18.10.2010, str. 21-26
 10. **M. Kosikowska, M. Biziuk**, Badanie pozostałości pestycydów w powietrzu na terenie Aglomeracji Trójmiejskiej, w: III Pomorska Konferencja z cyklu JAKOŚĆ POWIETRZA, materiały konferencyjne, Gdańsk, 07-08 kwietnia 2011, [red.] J. Namieśnik, W. Wardencki, P. Biernacka, Wydział Chemiczny Politechnika Gdańska, Gdańsk 2011, str. 20
 11. **M. Kosikowska, M. Biziuk**, Oznaczanie pozostałości pestycydów chloro organicznych w powietrzu na terenie Aglomeracji Trójmiejskiej, w: III Pomorska Konferencja z cyklu JAKOŚĆ POWIETRZA, materiały konferencyjne, Gdańsk, 07-08 kwietnia 2011, [red.] J. Namieśnik, W. Wardencki, P. Biernacka, Wydział Chemiczny Politechnika Gdańska, Gdańsk 2011, str. 49
 11. **M. Kosikowska, M. Biziuk**, Examination of pesticide residues in air in Tri-city, w: 14th International Symposium of Students and Young Mechanical Engineers: "Advances in chemical and mechanical engineering", Tom 1,

- Gdansk, 5th-7th May 2011, [red.] C. Fijała, Faculty Mechanical Engineering, Chemical Faculty Gdansk University of Technology, Gdansk 2011, str. 335- 339
12. **M. Kosikowska, M. Biziuk**, Passive air sampling of pesticides in Tri-City, w: 4th International Passive Sampling Workshop and Symposium, IPSW2011, Krakow, 11th May-14th May, 2011, [red.] T. Ocelka, K. Strakoš, Technical University Ostrawa, Czech Republik, Ostrawa 2011, str. 93
 12. **M. Kosikowska**, Sesja Sprawozdawcza Studium Doktoranckiego przy Wydziale Chemicznym Politechniki Gdańskiej, Gdańsk, 22-23. IX. 2011, materiały, Wydział Chemiczny Politechnika Gdańska, Gdańsk 2011, str. 36
 13. **M. Biziuk, M. Kosikowska**, Active and passive air sampling of pesticides in Tri – City and in rural areas, 29th International Symposium of Chromatography, Toruń 9 - 13. 09. 2012 – zgłoszenie wysłane na konferencję.

Wystąpienia ustne

1. **M. Kosikowska, M. Biziuk**, Oznaczanie pozostałości pestycydów w próbkach pyłu atmosferycznego – metody pobierania i przygotowywania próbek do analizy, 52 Zjazd PTCh i SITPChem, Łódź, 12-16. IX. 2009
2. **M. Kosikowska**, Sesja Sprawozdawcza Studium Doktoranckiego przy Wydziale Chemicznym Politechniki Gdańskiej, Gdańsk, 21-22. IX. 2009
3. **M. Kosikowska, M. Biziuk**, Oznaczanie pestycydów w powietrzu zewnętrznym, VIII Polska Konferencja Chemii Analitycznej: Analityka dla społeczeństwa XXI wieku, Kraków, 4-9 lipca 2010
4. **M. Kosikowska, M. Biziuk**, Oznaczanie zanieczyszczeń powietrza pestycydami, 53 Zjazd PTCh i SITPChem, Gliwice, 14-18. IX. 2010
5. **M. Kosikowska**, Sesja Sprawozdawcza Studium Doktoranckiego przy Wydziale Chemicznym Politechniki Gdańskiej, Gdańsk, 27-28. IX. 2010
6. **M. Biziuk, M. Kosikowska**, Chemia a zdrowa żywność: Dodatki i zanieczyszczenia żywności : problemy i wyzwania, VIII Seminarium Fundacji Swingtherm im. dr nauk technicznych Jerzego Wojciechowskiego, Kraków 18.10.2010, 21-26

7. **M. Kosikowska, M. Biziuk**, Badanie pozostałości pestycydów w powietrzu na terenie Aglomeracji Trójmiejskiej, III Pomorska Konferencja z cyklu JAKOŚĆ POWIETRZA, Politechnika Gdańska, Gdańsk, 07-08 kwietnia 2011
8. **M. Kosikowska, M. Biziuk**, Examination of pesticide residues in air in Tri-city, 14th International Symposium of Students and Young Mechanical Engineers "Advances in chemical and mechanical engineering", Gdansk , 5th-7th May 2011
9. **M. Kosikowska, M. Biziuk**, Porównanie zawartości pestycydów w próbkach atmosferycznych pobranych z różnych terenów Województwa Pomorskiego, 54 Zjazd PTCh i SITPChem, Lublin, 18-22. IX. 2011

Nagrody i stypendia

1. Nagroda Firmy Lotos za najlepszą pracę dyplomową zrealizowaną w roku akademickim 2007/2008
2. Stypendium z projektu **Rozwój interdyscyplinarnych studiów doktoranckich na Politechnice Gdańskiej w zakresie nowoczesnych technologii** (Projekt: POKL.04.01.01-00-368/09) w roku akademickim 2009/2010 oraz 2010/2011.
3. Stypendium „**InnoDoktorant – stypendia dla doktorantów, IV edycja**”. Projekt jest współfinansowany przez Unię Europejską z Europejskiego Funduszu Społecznego (Program Operacyjny Kapitał Ludzki, Priorytet VIII, Działanie 8.2, Poddziałanie 8.2.2: „Regionalne Strategie Innowacji”) w roku 2012.
4. Stypendium naukowe ufundowane przez Pomorską Specjalną Strefę Ekonomiczną sp. z o.o. oraz Gdański Park Naukowo Technologiczny im. Hilarego Koprowskiego na kontynuację badań naukowych związanych z innowacyjnymi działaniami opisanymi w rozprawie doktorskiej w roku 2012.