

Mieczysław SOBIK¹, Żaneta POLKOWSKA^{2*}, Marek BŁAŚ¹
Kamila KLIMASZEWSKA², Barbara WALNA³ i Jacek NAMIEŚNIK²

**WYKORZYSTANIE RÓŻNYCH FORM OPADÓW
I OSADÓW ATMOSFERYCZNYCH
DO OCENY ZANIECZYSZCZENIA ŚRODOWISKA
W RÓŻNYCH REGIONACH GEOGRAFICZNYCH POLSKI
CZĘŚĆ III - SZRON I SADŹ**

**VARIOUS FORMS OF ATMOSPHERIC PRECIPITATION AND DEPOSITS
AS A MEASURE OF ENVIRONMENTAL POLLUTION
IN DIFFERENT GEOGRAPHIC REGIONS OF POLAND
PART III - HOARFROST AND RIME**

Abstrakt: Przedstawiono badania dotyczące oznaczenia stężeń wybranych związków nieorganicznych i organicznych w próbkach szronu i sadzi. Próbki pobierano w dziewięciu punktach na terenie całej Polski. Miejsca pobierania próbek podzielono ze względu na ich różny charakter: teren wiejski, teren miejski w głębi lądu oraz wybrzeże o charakterze miejskim (szron); szczyt górski, kotlina góraska oraz wybrzeże o charakterze miejskim (sadz). Oznaczano stężenia następujących analitów: anionów (Cl^- , F^- , Br^- , NO_2^- , NO_3^- , SO_4^{2-} i PO_4^{3-}), kationów (K^+ , Na^+ , NH_4^+ , Mg^{2+} i Ca^{2+}), formaldehydu, sumy fenoli. Wykonano również pomiar pH i przewodności elektrolitycznej. Wyniki przeprowadzonych analiz mogą być źródłem informacji o stanie środowiska na terenie aglomeracji miejskich (tereny silnie zurbanizowane) i wiejskich. Przeprowadzone analizy pokazały różne poziomy stężeń oznaczanych analitów w zależności od miejsca pobierania próbek, a także panujących, w okresie pobierania próbek, warunków meteorologicznych.

Słowa kluczowe: szron, sadz, zanieczyszczenia, parametry meteorologiczne

Wstęp

Rejony przemysłowe to obszary o największym stężeniu zanieczyszczeń w powietrzu, tam też istnieje potrzeba ciągłego monitorowania ich poziomu i obserwacji wpływu na zdrowie ludzkie. Istotne informacje na temat stanu atmosfery można uzyskać na pod-

¹ Katedra Meteorologii i Klimatologii, Instytut Geografii i Rozwoju Regionalnego, Uniwersytet Wrocławski, ul. Kosiby 8, 51-670 Wrocław

² Katedra Chemii Analitycznej, Wydział Chemiczny, Politechnika Gdańska, ul. G. Narutowicza 11/12, 80-952 Gdańsk

³ Stacja Ekologiczna, Uniwersytet Adama Mickiewicza, PO Box 40, 62-050 Mosina

* Autor do korespondencji: email: zaneta@chem.pg.gda.pl

stawie wyników analizy próbek opadów. W tej postaci zawarte w powietrzu cząstki, gazy i woda przedostają się na powierzchnię ziemi. Zmniejszają one stężenie zanieczyszczeń zawartych w powietrzu wskutek ich wymywania. Ma to duże znaczenie dla procesów oczyszczania atmosfery, gdyż długookresowy brak opadów przyczynia się do wzrostu zanieczyszczenia w środowisku. Opady występują w dwóch formach: płynnej i stałej. Dzięki ruchom mas powietrza zanieczyszczenia zawarte w powietrzu przenoszone są na powierzchnię ziemi i wszystkie elementy znajdujące się na niej. Jednym z rodzajów opadów są opady osiadające, czyli osady. Do nich należą rosa, szron i szadź. Te dwa ostatnie występują wyłącznie późną jesienią i zimą w postaci kryształków lodu tworzonych z pary wodnej. Osady są bardzo dobrym wskaźnikiem stanu środowiska, ponieważ stężenie zgromadzonych w nich zanieczyszczeń jest średnio 2-3 razy większe niż w innych opadach atmosferycznych z tych samych terenów (jak śnieg i deszcz), co jest związane z mechanizmem powstawania szronu i szadzi. Ponadto sezon zimowy sprzyja wzrostowi emisji zanieczyszczeń powietrza z procesów spalania w systemach grzewczych. Z tego też powodu analiza próbek osadów atmosferycznych w tym okresie jest szczególnie wartościowa.

Szron

Morfologia szronu

Szron jest zbiorem kryształków lodu (biały nalot), często występujących pod postacią igiełek, łusek, piórek itp. Osadza się na powierzchniach naziemnych lub znajdujących się w pobliżu gruntu, oziębionych przez nocne wypromieniowanie.

Warunki powstawania szronu

Warunkiem powstania szronu jest odpowiednia wilgotność oraz obniżenie temperatury podłoża poniżej temperatury punktu potrójnego dla wody, zachodzi wówczas bezpośrednio zamiana pary wodnej w ciało stałe (kondensacja do fazy stałej). Najkorzystniejsze warunki dla powstania szronu istnieją w nocy podczas bezchmurnej i bezwietrznej pogody, ponieważ wtedy przebieg procesu wypromieniowania zachodzi najbardziej intensywnie. Podczas nocnego wypromieniowania ciepła powierzchnia ziemi, a także i szaty roślinnej ulega ochłodzeniu i jeśli temperatura powierzchni wypromieniowanej osiągnie wartość punktu rosy lub niższą, wówczas zaczyna się na niej osadzać para wodna. W przypadku gdy kondensacja zachodzi w temperaturze niższej niż 0°C, formuje się osad stały, wykazujący budowę krystaliczną i noszący wówczas nazwę szron. Osad ten występuje często w różnego rodzaju zagłębieniach terenu [1].

Sadź

Sadź jest często mylona ze szronem i odwrotnie, mimo iż te dwa rodzaje osadów wykazują duże różnice pod względem budowy i mechanizmu powstawania, który zależy od warunków atmosferycznych. Podstawową różnicą tych dwóch osadów jest to, że sadź powstaje z mgły, a szron z rosy.

Morfologia sadzi

Sadź (szadź) należy do grupy opadów osiadających na powierzchni ziemi. Jest to uwarstwiony osad o barwie białej lub jasnoperłowej. Osad ten powstaje podczas zama-



rzania kropelek pochodzących z mgły na powierzchniach i gruncie, których temperatura wynosi poniżej 0°C. Składa się ze zlepionych kryształków lodu, które czasami narastają do znacznych grubości, powodując różnego rodzaju szkody, np. łamanie się gałęzi drzew. Istnieją dwa rodzaje sadzi: sadź miękka i twarda [1].

Sadź miękka - kruchy osad składający się głównie z cienkich igiełek lub łusek. Na gruncie i w pobliżu gruntu osadza się na całej powierzchni przedmiotu. Gdy przedmiot, na którym znajduje się sadź miękka, zostanie poruszony, osad łatwo zsypuje się. Sadź ta zawiera pewną ilość lodu bezpostaciowego [1].

Sadź twarda - osad ziarnisty, zazwyczaj biały, wykazujący dużą przyczepność. Jest ozdobiony krystalicznymi formami ziaren lodu, które rozdzielone są pęcherzykami uwiecznionego powietrza [1].

Warunki powstawania sadzi

Sadź pojawia się zimą, w różnych porach doby, w temperaturze poniżej 0°C. Powstawanie sadzi jest charakterystyczne dla obszarów górskich, których szczyty omywane są przez chmury. Tam występują szczególnie obficie. Sadź miękka powstaje w temperaturze powietrza niższej od -8°C oraz w bezwietrznych warunkach pogodowych. W temperaturze znacznie niższej od -8°C może powstawać nie tylko podczas mgły, ale również zamglenia. Sadź twarda występuje w temperaturze od -2 do -7°C, gdy krople dotykające już utworzonej sadzi lub szronu nie zdążą roztopić się przed zamrożeniem. Na gruncie i w pobliżu gruntu osadza się ona głównie na powierzchniach przedmiotów wystawionych na działanie wiatru.

Wpływ szronu i sadzi na środowisko

Sadź i szron podobnie jak mgła odgrywają zarówno pozytywną, jak i negatywną rolę w środowisku. Oblodzenie spowodowane przez te osady (szczególnie przez sadź twardą) jest niebezpieczne dla lasów, elektrycznych sieci zasilających oraz transportu. Sadź i szron biorą udział w procesie oczyszczania atmosfery, co jednak powoduje wprowadzenia zanieczyszczeń do gleby [2]. Sadź ma powierzchnię, która umożliwia pochłanianie gazów znajdujących się w powietrzu. W wyniku tej właściwości w okresie zimowym sadź gromadzi różnorodne substancje chemiczne, które podczas wiosennego tajania są wprowadzane do gleby wraz z wodami roztopowymi. Przez dłuższy okres występowania sadź i szron mogą stanowić barierę ochronną dla roślin przed negatywnym oddziaływaniem czynników środowiskowych. Podczas przymrozków, szczególnie na terenach przemysłowych, w sadzi i szronie może nastąpić zarówno kumulacja soli mineralnych, które są potrzebne roślinom, jak również gromadzenie zanieczyszczeń, które mogą być przenoszone wedle schematu łańcucha pokarmowego [3]. Niekorzystny wpływ osadów atmosferycznych na roślinność, zwłaszcza lasów, jest bardzo widoczny na terenach górskich, ponieważ zimą osady te występują tam obficie i dlatego tym zjawiskom przypisywany jest największy udział w niszczeniu drzew. Jak wcześniej wspomniano, sadź i szron są przyczyną awarii sieci energetycznych. Zjawisko to jest szczególnie widoczne w krajach o zimnym klimacie, takich jak Kanada, i tam kładzie się nacisk na monitorowanie stopnia oblodzenia napowietrznych linii energetycznych. Niekiedy sadź i szron powodują powstanie nawet kilkunastocentymetrowej warstwy oblodzenia, pod której ciężarem następuje zerwanie linii energetycznych.



Trudno jest jednoznacznie określić wpływ na środowisko mgły, sadzi oraz szronu, ponieważ mają one zarówno pozytywne, jaki i negatywne znaczenie dla ekosystemów. Rolę opadów i osadów należy rozpatrywać indywidualnie dla terenów o charakterystycznym dlań ukształtowaniu, a także zależnie od stopnia zanieczyszczenia atmosfery. Niepodważalną zaletą ich występowania jest fakt, iż dzięki nim stosunkowo łatwo jest monitorować stan zanieczyszczenia środowiska.

Techniki pobierania próbek sadzi i szronu

Analityczne badania próbek sadzi i szronu prowadzono już w latach osiemdziesiątych ubiegłego stulecia. Najprostszymi urządzeniami stosowanymi do pobierania próbek sadzi i szronu są płaskie powierzchnie wykonane z teflonu, stali ocynkowanej i tworzyw sztucznych oraz ekrany z nylonowych drutów.

Przykładem kolektora do pobierania próbek sadzi i szronu jest pasywny kolektor, składający się z kwadratowej ramy o powierzchni 929 cm², wykonanej z polichlorku winylu, stanowiącej powierzchnię, na której gromadzi się stały osad atmosferyczny. W ramie umieszczono pionowo 46 włókien o średnicy 0,2 mm. Urządzenie instaluje się powyżej powierzchni śniegu. Próbkę szronu zbierane są za pomocą skrobaczki do odpowiednio przygotowanych polietylenowych butelek. Przeprowadzone badania wykazały, że na kolektorze wystawionym na bezpośrednie działanie wiatru gromadzi się znacznie większa ilość sadzi niż na urządzeniach zamocowanych niżej czy dalej od zbocza nawietrznego [4].

Urządzeniem stosowanym do pobierania osadów atmosferycznych jest układ zbudowany z czterech płyt polietylenowych o wymiarach 20 na 20 cm i grubości 5 cm. Jest on montowany na wysokości 1 m na aluminiowym rusztowaniu. Płyty ustawiane są pionowo do czterech kierunków świata. Stanowią one powierzchnię zbierającą sadz lub szron. Polietylen jest materiałem konstrukcyjnym do budowy kolektorów, ponieważ pozwala on zmniejszyć ryzyko dodatkowego zanieczyszczenia zebranych próbek. Osadzone warstwy osadów atmosferycznych są „zeskrobywane” z płyt za pomocą skrobaczki z polietylenu i zbierane do butelek. Przyrząd po pobraniu próbek powinien być dokładnie oczyszczony [5].

Kolejnym przykładem urządzenia do pobierania próbek sadzi i szronu jest kolektor wykonany z polichlorku winylu lub polietylenu o dużej gęstości. Powierzchnię zbierającą stanowią siatki (12 mesh, 2 mm) o wymiarach 60 na 60 cm. Próbkę szronu są zbierane za pomocą otwartych pojemników o pojemności 250 cm³. Przy użyciu czystych pojemników przesuwanych po osadzonej warstwie szronu próbki są jednocześnie „zeskrobywane” z powierzchni siatek i zbierane do naczyń. Kolektory są umieszczane na wysokości od 2 do 3 metrów nad powierzchnią śniegu. Próbkę szronu pobiera się przez całą dobę [6].

Spotykane poziomy stężeń wybranych zanieczyszczeń w próbkach szronu i sadzi

W dostępnej literaturze tylko niewielka liczba artykułów dotyczyła analizy składu chemicznego próbek szronu. Natomiast na temat sadzi można znaleźć kilka publikacji dotyczących porównania jej chemizmu ze składem jakościowym i ilościowym próbek śniegu czy mgły. W tabeli 1 przedstawiono dane literaturowe dotyczące szronu i sadzi.

Tabela 1

Przegląd danych literaturowych dotyczących wyników badań próbek szronu i sadzi

| Miejsce pobierania próbek | Okres pobierania próbek | Charakterystyka terenu | Oznaczone parametry | Zakres stężeń [µeq/dm ³] [µmol/dm ³] | Wartość średnia [µeq/dm ³] [µmol/dm ³] | Technika oznaczenia | Literatura |
|---------------------------|-------------------------|----------------------------------------------------|-------------------------------|--------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------|---------------------|------------|
| Sadź | | | | | | | |
| USA | 1986-987 | Góry (powyżej 2000 m n.p.m.); obszar wiejski; ład. | H ⁺ | 3,5÷53,7 [*] | 13 [*] | brak danych | [6] |
| | | | NO ₃ ⁻ | <117,9 [*] | 16,7 [*] | | |
| | | | SO ₄ ²⁻ | <56,3 [*] | 10,5 [*] | | |
| | | | Cl ⁻ | <52,8 [*] | 9,5 [*] | | |
| | | | Na ⁺ | <59 [*] | 10,3 [*] | | |
| | | | K ⁺ | <12,9 [*] | 3,2 [*] | | |
| | | | Mg ²⁺ | <30 [*] | 3,3 [*] | | |
| | | | Ca ²⁺ | <116,4 [*] | 7,6 [*] | | |
| | | | Na ⁺ | | 5,6 ^{**} | | |
| | | | NH ₄ ⁺ | | 44,4 ^{**} | | |
| Austria | 1992-1996 | Góry Alpy (3106 m n.p.m.) | K ⁺ | | 1,0 ^{**} | IC | [7] |
| | | | Ca ²⁺ | | 8,8 ^{**} | | |
| | | | Mg ²⁺ | | 1,5 ^{**} | | |
| | | | H ⁺ | | 45,5 ^{**} | | |
| | | | NO ₃ ⁻ | | 29,1 ^{**} | | |
| | | | SO ₄ ²⁻ | | 29,3 ^{**} | | |
| | | | S(IV) | | 0,3 ^{**} | | |
| | | | H ₂ O ₂ | | 1,1 ^{**} | | |
| | | | | | chemoluminescencja | | |
| | | | | | HPLC | | |

| Miejsce pobierania próbek | Okres pobierania próbek | Charakterystyka terenu | Oznaczone parametry | Zakres stężeń [µeq/dm ³] [µmol/dm ³] | Wartość średnia [µeq/dm ³] [µmol/dm ³] | Technika oznaczenia | Literatura |
|---------------------------|-------------------------|-------------------------------------|----------------------------------|--------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------|---------------------------------|------------|
| Czechy | 1995-1996 | Tereny górzyste (740 m n.p.m.) | Ca ²⁺ | <16,5 ^{**} | 9,23 ^{**} | brak danych | [2] |
| | | | K ⁺ | <5,63 ^{**} | 4,86 ^{**} | | |
| | | | Mg ²⁺ | <8,64 ^{**} | 2,88 ^{**} | | |
| | | | Na ⁺ | <10,4 ^{**} | 7,83 ^{**} | | |
| | | | NH ₄ ⁺ | <119,7 ^{**} | 85,9 ^{**} | metoda z błękitem indofenolowym | |
| | | | Cl ⁻ | <156 ^{**} | 128,9 ^{**} | IC | |
| | | | NO ₃ ⁻ | <488,1 ^{**} | 198,4 ^{**} | | |
| | | | SO ₄ ²⁻ | <352,6 ^{**} | 129,4 ^{**} | | |
| | | | pH | <3,86 ^{**} | 3,21 ^{**} | brak danych | |
| | | | Szron | | | | |
| USA | 1987-1988 | Teren miejski; silnie zurbanizowany | pH | 6,2÷7,5 | 6,98 | pH-metr | [8] |
| | | | NH ₄ ⁺ | <169 ^{**} | 36,2 ^{**} | IC | |
| | | | K ⁺ | 0,8÷31 ^{**} | 9,6 ^{**} | AAS | |
| | | | Ca ²⁺ | 17÷234 ^{**} | 63,8 ^{**} | | |
| | | | Mg ²⁺ | 4,6÷25 ^{**} | 9,0 ^{**} | | |
| | | | SO ₄ ²⁻ | 4,4÷46 ^{**} | 15,3 ^{**} | | |
| | | | SO ₃ ²⁻ | <3,4 ^{**} | 0,6 ^{**} | IC | |
| | | | NO ₃ ⁻ | 6,7÷41 ^{**} | 17,0 ^{**} | | |
| | | | NO ₂ ⁻ | <7,6 ^{**} | 2,0 ^{**} | | |
| | | | Cl ⁻ | <223 ^{**} | 23,6 ^{**} | | |
| | | | PO ₄ ³⁻ | <5,1 ^{**} | 1,3 ^{**} | | |
| | | | HCO ₃ ⁻ | 6,5÷293 ^{**} | 115,8 ^{**} | | |
| | | | HCOO ⁻ | <10,5 ^{**} | 3,2 ^{**} | | |
| | | | CH ₃ COO ⁻ | <5,0 ^{**} | 1,3 ^{**} | | |
| F ⁻ | 0,6÷12 ^{**} | 2,8 ^{**} | | | | | |

Część eksperymentalna

Pobieranie i przygotowanie do analizy próbek szronu i sadzi

Pobieranie i przygotowanie próbek jest bardzo ważnym elementem każdej metodyki analitycznej. Należy zapewnić reprezentatywność próbek i niezmienność ich składu. Zebrane próbki powinny odzwierciedlać warunki panujące w miejscu ich pobierania. Pobieranie i przygotowywanie próbek jest bardzo czasochłonne i na tym etapie można popełnić błędy, które są trudne do oceny i mają znaczący wpływ na końcowy wynik analizy.

Do zbierania próbek szronu i sadzi zastosowano technikę sedymentacyjną z wykorzystaniem różnego rodzaju powierzchni wykonanych z folii polietylenowych lub szklanych o wymiarach 100 na 100 cm zamocowanych na drewnianym stelażu. Próbki osadów pobrane zostały także przy użyciu pasywnego kolektora osadu stałego zbudowanego z aluminiowego drutu o długości 400 mm i średnicy 30 mm, ustawionego na wysokości 2 m. Za pomocą skrobaczek z tworzyw sztucznych szron i sadz przeniesiono do polipropylenowych pojemników o pojemności 120 cm³.

Przygotowanie próbek do analizy

W próbce zachodzą reakcje i procesy, które wpływają za zmianę jej składu. Należą do nich reakcje chemiczne, biochemiczne, fotochemiczne oraz procesy fizyczne, takie jak adsorpcja, odparowanie i odgazowanie składników. Ze względu na te zjawiska wykonanie oznaczeń powinno nastąpić zaraz lub w krótkim czasie po pobraniu próbki, a jeśli to nie możliwe, należy podjąć działania prowadzące do zachowania stabilności składu próbki zarówno pod względem chemicznym, jak i fizycznym [9]. W celu uniknięcia zmian w składzie próbek natychmiast po zebraniu transportowano je do laboratorium i przechowywano w temperaturze ok. 4°C. Próbek nie konserwowano chemicznie. Próbki zawierające zanieczyszczenia stałe przesączono (filtr: 0,45 μm, Millex®-HV).

Charakterystyka miejsc zbierania próbek

Właściwości topograficzne oraz warunki meteorologiczne znacząco wpływają na skład mokrej depozycji na danym terenie. Próbki mgły, sadzi i szronu zostały pobrane w dziewięciu punktach pomiarowych rozmieszczonych na terenie całej Polski. W tabeli 2 przedstawiono charakterystykę miejsc zbierania próbek opadu i osadów.

Tabela 2

Charakterystyka miejsc pobierania próbek szronu i sadzi

| Lokalizacja | Rodzaj opadu/osadu | Charakterystyka | Źródła zanieczyszczeń |
|-------------|--------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Gdańsk | szron i sadz | Gdańsk położony jest w północno-zachodniej części województwa pomorskiego (stolica województwa), nad Zatoką Gdańską; liczba ludności: 460 tys.; powierzchnia: 266 km ² ; szer. geograficzna: 54°22'N; dł. geograficzna: 18°38'E; wys. nad poziomem | 1) przemysł petrochemiczny (Grupa LOTOS S.A.), 2) przemysł chemiczny (Gdańskie Zakłady Nawozów Fosforowych „FOSFORY” sp. z o.o. oraz Siarkopol Gdańsk S.A.), 3) przemysł stoczniowy (Stocznia Północna S.A.), |

| Lokalizacja | Rodzaj opadu/osadu | Charakterystyka | Źródła zanieczyszczeń |
|-------------|--------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| | | morza: 140 m. | 4) przemysł energetyczny (elektrociepłownie), 5) składowisko odpadów komunalnych w Szadółkach, 6) transport i komunikacja, 7) indywidualne paleniska. |
| Grudziądz | szron | Miasto położone na Pomorzu Nadwiślańskim (woj. kujawsko-pomorskie), na prawym brzegu Wisły w Kotlinie Grudziądzkiej; na terenie miasta znajdują się trzy jeziora; liczba ludności: 100 tys.; powierzchnia: 59 km ² ; szer. geograficzna: 53°29'N; dł. geograficzna: 18°46'E; wys. nad poziomem morza: 50 m. | 1) przemysł spożywczy, 2) przemysł piwowarski, 3) przemysł mleczarski, 4) zakłady mięsne, 5) zakłady przemysłu gumowego, 6) transport i komunikacja. |
| Działdowo | szron | Miasto położone w północno-wschodniej Polsce (woj. warmińsko-mazurskie); należy do Krainy Wielkich Jezior i obszaru Zielonych Płuc Polski; liczba ludności: 25 tys.; powierzchnia: 13 km ² ; szer. geograficzna: 53°14'N; dł. geograficzna: 20°11'E. | 1) przemysł szklarski (huta szkła), 2) przemysł drzewny (produkcja mebli), 3) przemysł konstrukcji metalowych, 4) przemysł spożywczy. |
| Poznań | szron | Miasto leżące w makroregionie Pojezierza Wielkopolskiego (stolica woj. wielkopolskiego), położone nad rzeką Wartą; na terenie miasta znajduje się kilka jezior; liczba ludności: 570 tys.; powierzchnia: 262 km ² ; szer. geograficzna: 52°17'34"N - 52°30'27"N; dł. geograficzna: 16°44'08"E - 17°04'28"E; wys. nad poziomem morza: 60÷154 m. | 1) przemysł motoryzacyjny (Volkswagen Poznań sp. z o.o.), 2) przemysł energetyczny (Grupa Energetyczna Enea S.A.), 3) przemysł farmaceutyczny (GlaxoSmithKline Pharmaceuticals S.A.), 4) przemysł spożywczy, 5) przemysł piwowarski (Kompania Piwowarska S.A.), 6) transport i komunikacja 7) indywidualne paleniska. |
| Jezioro | szron | Ekologiczna Stacja Uniwersytetu Poznańskiego położona na terenie Wielkopolskiego Parku Narodowego, 25 km na południe od Poznania; dużo jezior i obszarów leśnych. | 1) w pobliżu (12 km na północ) znajdują się Zakłady Chemiczne Luboń produkujące kwas siarkowy i nawozy fosforowe. |
| Wrocław | szron | Obserwatorium Meteorologiczne Katedry Meteorologii i Klimatologii Uniwersytetu Wrocławskiego usytuowane 4 km od centrum miasta; stolica woj. dolnośląskiego; przez Wrocław przepływa Odra i 4 inne rzeki; liczba ludności: 636 tys.; powierzchnia: 293 km ² ; szer. geograficzna: 51°07'N; dł. geograficzna: 17°02'E; wys. nad poziomem morza: 105÷148 m. | 1) przemysł motoryzacyjny i kolejowy (produkcja autobusów i wagonów), 2) przemysł chemiczny, 3) przemysł elektroniczny 4) przemysł farmaceutyczny (US Pharmacia, Hasco-Lek, Galena, 3M, Labor, S-Lab, Herbapol), 5) przemysł energetyczny, 6) indywidualne paleniska. |
| Szrenica | sadź | Terenowa Stacja Meteorologiczna Uniwersytetu Wrocławskiego na Szrenicy (Zachodnie Karkonosze), na terenie Karkonoskiego Parku Naro- | 1) pod wpływem wiatru docierają zanieczyszczenia z regionów uprzemysłowionych. |

| Lokalizacja | Rodzaj opadu/osadu | Charakterystyka | Źródła zanieczyszczeń |
|-------------|--------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| | | dowego [43]; szer. geograficzna: 50°48'N; dł. geograficzna: 15°31'E; wys. nad poziomem morza: 1364 m. | |
| Zakopane | szron i sadz | Miasto w woj. małopolskim położone u podnóża Tatr, w Kotlinie Zakopiańskiej; liczba ludności: 28 tys.; powierzchnia: 84 km ² ; szer. geograficzna: 49°18'N; dł. geograficzna: 19°57'E; wys. nad poziomem morza: 838 m. | 1) niewielka emisja zanieczyszczeń z pałeczek gospodarstw domowych w okresie zimowym, 2) pod wpływem wiatru docierają zanieczyszczenia z regionów uprzemysłowionych, 3) transport i komunikacja. |

Aparatura pomiarowa

W tabeli 3 przedstawiono aparaturę, jaką wykorzystano podczas prowadzonych badań próbek szronu i sadzi.

Tabela 3

Aparatura stosowana do przeprowadzenia analiz próbek szronu i sadzi

| Oznaczenie końcowe | Wymagana ilość próbki [cm ³] | Metoda | Aparatura pomiarowa i jej charakterystyka |
|-------------------------------|------------------------------------------|-----------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Pomiar pH | 10 | Metoda elektrochemiczna | Mikrokomputerowy pH-metr/tlenomierz CX-315 firmy ELMETRON: elektroda typu ESAgP-301W (ogniwo pomiarowe złożone z półogniwa szklanego i nasyconego półogniwa chloro-srebrnego); urządzenie może pracować również jako czujnik temperatury; urządzenie przenośne zasilane bateryjnie. |
| Pomiar przewodności | 10 | Metoda elektrochemiczna | Konduktometr OK-102/1 firmy RADELIKS: pomiar polega na określeniu oporności roztworu za pomocą mostka Wheatstone'a. |
| Oznaczenie formaldehydu | 3 | Metoda spektrofotometryczna | Spektrofotometr - Spectroquant VEGA 400 firmy MERCK; kuweta 10 mm. |
| Oznaczenie fenoli | 10 | Metoda spektrofotometryczna | Spektrofotometr - Spectroquant VEGA 400 firmy MERCK; kuweta 10 mm. |
| Oznaczenie anionów i kationów | 2 | Chromatografia jonowa (IC) | - Chromatograf typu DIONEX 500 firmy DIONEX (USA); - Detektor konduktometryczny - Kolumna: IonPac [®] AS9 2x250 mm (aniony); IonPac [®] CS14 2x250 mm (kationy) - Eluent: 9,0 mM Na ₂ CO ₃ (aniony); mieszanina 4,0 mM kwasu metanosulfonowego z 5,45 mM kwasem pirofosforowym (kationy) - Supresor: Autosupresor ASRSII [™] (aniony); Autosupresor DX 500 CSRS-ULTRA (kationy) - Natężenie przepływu: 0,25 cm ³ /min - Objętość nastrzyku: 0,0075 cm ³ - Czas analizy: 16÷19 min |

Granice wykrywalności i oznaczalności stosowanych metodyk analitycznych i sposoby obliczania parametrów wykorzystywanych na etapie badań chemizmu próbek szronu i sadzi (PDI - procentowa różnica bilansu jonowego; TIC - całkowita zawartość

jonów nieorganicznych; $nssSO_4^{2-}$ - stężenie siarczanów nie pochodzących z wody morskiej; $nssCa^{2+}$ - stężenie wapnia nie pochodzącego z wody morskiej; AP - potencjał kwasowości; NP - potencjał neutralizacji (objętości); pAi - hipotetyczne pH wody opadu atmosferycznego; $lossMg^{2+}$ - stężenie ubytku magnezu), a także opis stosowanych parametrów meteorologicznych przedstawiono w części I (Mgła) prezentowanych badań [10].

Wyniki i ich omówienie

Program badawczy obejmował przeprowadzenie badań analitycznych 125 próbek szronu i 108 próbek sadzi pochodzących z różnych obszarów geograficznych Polski (Gdańsk, Grudziądz, Poznań, Jeziory, Zakopane, Działdowo, Wrocław, Szrenica). W tabeli 4 przedstawiono uzyskane wyniki oznaczeń poziomów zawartości poszczególnych analitów w zebranych próbkach szronu i sadzi (wartość minimalna, maksymalna oraz wartość średnia). W tabeli podano także liczbę próbek - N, charakterystykę miejsca, częstość występowania danego składnika w próbce - f (w procentach) oraz stosunki stężeń wybranych parametrów (w różnych kombinacjach) dla wszystkich typów próbek.

W próbkach zebranych na terenach nizinnych o charakterze miejskim stosunek średnich wartości $nssSO_4^{2-}$ do SO_4^{2-} wynosi: Gdańsk 74% (szron) i 73% (sadź), Grudziądz 94% (szron), Poznań 92% (szron), Działdowo 87% (szron), natomiast na terenach nizinnych o charakterze wiejskim: Jeziory i Wrocław 95% (szron). Stosunek tych wartości na terenach górskich wynosi: Zakopane 81% (szron) i 87% (sadź); Szrenica 83% (sadź). Podobnie wartości $nssCa^{2+}$ do Ca^{2+} wynoszą: Gdańsk 83% (szron) i 88% (sadź); Grudziądz 98% (szron); Poznań i Działdowo 94% (szron); Jeziory 92% (szron); Wrocław 98% (szron); Zakopane 89% (szron) i 96% (sadź). Najmniejsze wartości $nssSO_4^{2-}/SO_4^{2-}$ i $nssCa^{2+}/Ca^{2+}$ stwierdzono na terenie nizinnym o charakterze miejskim zlokalizowanym w pobliżu wybrzeża Morza Bałtyckiego (Gdańsk), ponieważ udział (wkład) jonów SO_4^{2-} i Ca^{2+} pochodzących z soli morskich jest tu największy. Interesujące jest to, że wartości tych współczynników były również małe dla próbek sadzi pobranych 1200÷1400 m n.p.m. (Szrenica).

Odpowiednie stosunki stężeń wybranych jonów (oszacowane jak dla wody morskiej) wynoszą: $Cl^-/Na^+ = 1,17$; $SO_4^{2-}/Na^+ = 0,12$; $K^+/Na^+ = 0,022$; $Ca^{2+}/Na^+ = 0,045$; $Mg^{2+}/Na^+ = 0,25$. Jony chlorkowe, sodowe i magnezowe wykazują silną korelację między sobą, ponieważ te składniki głównie przypisane są cząstkom soli morskiej. Na rysunku 1 przedstawiono zależność między stężeniem jonów Mg^{2+} i Na^+ w próbkach szronu i sadzi zebranych na terenach o różnym charakterze, natomiast na rysunkach 2 i 3 przedstawiono zależność stosunku NO_3^-/SO_4^{2-} od pH oraz $NH_4^+/NO_3^- + SO_4^{2-}$ od pH w próbkach sadzi i szronu zebranych na terenach o różnym charakterze. Średni stosunek stężeń (Cl^-/Na^+) był wyraźnie bliski wartości dla wody morskiej w próbkach zebranych na terenie Działdowa i Poznania (szron); Gdańska i Szrenicy (sadź). Bardzo duże wartości Cl^-/Na^+ stwierdzono w próbkach szronu zebranych w Grudziądzu i próbkach sadzi zebranych w Zakopanem, gdzie poziom stężeń Cl^- był 3-4 razy większy w porównaniu z jonami Na^+ . Większy udział jonów sodu (w porównaniu z jonami chlorkowymi) stwierdzono

Wykorzystanie różnych form opadów i osadów atmosferycznych do oceny zanieczyszczenia ...

Tabela 4

Wyniki badań zebranych próbek szronu i sadzi

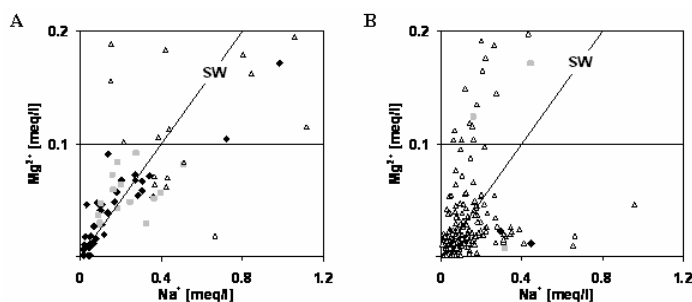
| Parametry | Szron | | | | | | | | | | | | |
|-----------------------------------------------------|----------|-----------|----------|----------|-----------------------|----------|----------|--------------------------|-----------|-----------|--------------------------|--------------------------------|------------------|
| | Miejsce | Wiejski | | | Miejski; w głębi łądu | | | Miejski; wybrzeże Gdańsk | | | Sadź | | |
| | | Działdowo | Jeziory | Wrocław | Grudziądz | Poznań | Zakopane | 10 | 11 | 12 | Miejski; wybrzeże Gdańsk | Miejski; w głębi łądu Zakopane | Wiejski Szrenica |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | | |
| Przewodność [mS/cm] | N | 18 | 19 | 4 | 24 | 10 | 6 | 44 | 4 | 4 | 100 | | |
| | max | 500 | 155 | 171 | 326 | - | 245 | 3300 | 62,0 | 675 | 273 | | |
| pH | średnia | 217 | 47,1 | 90,1 | 163 | - | 134 | 212 | 55,2 | 272 | 75,6 | | |
| | min. | 41,1 | 9,70 | 42,4 | 34 | - | 75,5 | 6,10 | 47,0 | 107 | 2,10 | | |
| pH | max | 7,51 | 7,15 | 6,16 | 7,40 | - | 4,89 | 7,29 | 6,08 | 5,77 | 7,08 | | |
| | średnia | 6,53 | 5,67 | 4,66 | 6,80 | - | 4,75 | 6,29 | 5,18 | 5,06 | 4,38 | | |
| Na ⁺ [meq/dm ³] | min. | 4,99 | 4,24 | 3,78 | 5,58 | - | 4,56 | 5,22 | 4,48 | 4,64 | 3,25 | | |
| | max | 4,91 | 0,30 | 0,070 | 2,27 | 1,72 | 2,37 | 23,3 | 0,44 | 0,44 | 0,66 | | |
| NH ₄ ⁺ [meq/dm ³] | średnia | 0,65 | 0,11 | 0,043 | 0,52 | 0,91 | 1,02 | 0,76 | 0,24 | 0,24 | 0,15 | | |
| | min. | 0,024 | 0,017 | 0,016 | 0,047 | 0,37 | 0,36 | 0,039 | 0,085 | 0,045 | 0,015 | | |
| NH ₄ ⁺ [meq/dm ³] | f [%] | 100 | 100 | 100 | 75,0 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | | |
| | max | 1,43 | 0,94 | 0,095 | 1,12 | 1,01 | 0,72 | 0,51 | 0,29 | 0,91 | 0,58 | | |
| K ⁺ [meq/dm ³] | średnia | 0,41 | 0,22 | 0,052 | 0,48 | 0,66 | 0,58 | 0,19 | 0,18 | 0,72 | 0,23 | | |
| | min. | 0,038 | 0,016 | 0,032 | 0,26 | 0,31 | 0,43 | 0,002 | 0,11 | 0,43 | 0,039 | | |
| K ⁺ [meq/dm ³] | f [%] | 77,8 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 93,2 | 100 | 100 | 100 | | |
| | max | 0,66 | 0,048 | 0,017 | 0,35 | 0,74 | 0,48 | 0,24 | 0,092 | 0,32 | 0,21 | | |
| Ca ²⁺ [meq/dm ³] | średnia | 0,15 | 0,018 | 0,013 | 0,18 | 0,22 | 0,28 | 0,086 | 0,060 | 0,20 | 0,061 | | |
| | min. | 0,002 | 0,002 | 0,008 | 0,074 | 0,053 | 0,14 | 0,006 | 0,036 | 0,060 | 0,005 | | |
| Ca ²⁺ [meq/dm ³] | f [%] | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 97,7 | 100 | 100 | 100 | | |
| | max | 1,39 | 0,23 | 0,14 | 2,47 | 1,50 | 0,62 | 2,37 | 0,11 | 0,49 | 0,28 | | |
| Mg ²⁺ [meq/dm ³] | średnia | 0,47 | 0,12 | 0,10 | 0,53 | 0,72 | 0,44 | 0,30 | 0,090 | 0,26 | 0,072 | | |
| | min. | 0,028 | 0,051 | 0,063 | 0,042 | 0,078 | 0,30 | 0,040 | 0,052 | 0,11 | 0,005 | | |
| Mg ²⁺ [meq/dm ³] | f [%] | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 72,7 | 100 | 100 | 90,0 | | |
| | max | 1,39 | 0,23 | 0,14 | 2,47 | 1,50 | 0,62 | 0,092 | 0,022 | 0,17 | 0,23 | | |
| Mg ²⁺ [meq/dm ³] | średnia | 0,47 | 0,12 | 0,10 | 0,53 | 0,72 | 0,44 | 0,059 | 0,015 | 0,10 | 0,023 | | |
| | min. | 0,028 | 0,051 | 0,063 | 0,042 | 0,078 | 0,30 | 0,028 | 0,012 | 0,0075 | 0,0008 | | |
| Mg ²⁺ [meq/dm ³] | f [%] | 100 | 100 | 75,0 | 79,2 | 100 | 100 | 38,6 | 100 | 75,0 | 86,0 | | |

| Parametry | Miejsce 2 | Wiejski | | | | | Szron | | | | | Sadz | | | | | |
|---------------------------------------------------------|--------------|----------------|--------------|--------------|-----------------------|-------------|-------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------------|--------------------------|---------------|------|--|--|--|--|--|
| | | Działdowo 3 | Jezioro 4 | Wrocław 5 | Miejski; w głębi łądu | | Miejski; wybrzeże Gdańsk 9 | Miejski; wybrzeże Gdańsk 10 | Miejski; w głębi łądu Zakopane 11 | Wiejski Szenica 12 | | | | | | | |
| | | | | | Grudziądz 6 | Poznań 7 | | | | | Zakopane 8 | | | | | | |
| 1 | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Cl ⁻ [meq/dm ³] | max | 3,77 | 0,68 | 0,13 | 2,94 | 2,20 | 2,19 | 20,9 | 0,41 | 0,98 | 0,74 | | | | | | |
| | średnia | 0,59 | 0,17 | 0,071 | 0,75 | 1,13 | 0,93 | 0,79 | 0,30 | 0,56 | 0,16 | | | | | | |
| | min. | 0,063 | 0,014 | 0,047 | 0,22 | 0,53 | 0,36 | 0,031 | 0,18 | 0,29 | 0,021 | | | | | | |
| NO ₃ ⁻ [meq/dm ³] | f [%] | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 99,0 | | | | | | |
| | max | 0,090 | 0,35 | 0,049 | 0,21 | 0,22 | 0,42 | 0,29 | 0,056 | 0,39 | 0,49 | | | | | | |
| | średnia | 0,036 | 0,082 | 0,019 | 0,053 | 0,12 | 0,30 | 0,033 | 0,034 | 0,26 | 0,13 | | | | | | |
| SO ₄ ²⁻ [meq/dm ³] | min. | 0,001 | 0,006 | 0,007 | 0,012 | 0,045 | 0,21 | 0,009 | 0,021 | 0,18 | 0,021 | | | | | | |
| | f [%] | 94,4 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | | | | | | |
| | max | 2,96 | 0,50 | 0,12 | 2,69 | 3,69 | 1,59 | 3,06 | 0,30 | 0,73 | 1,26 | | | | | | |
| Σ kationy | średnia | 0,55 | 0,19 | 0,098 | 0,66 | 1,45 | 0,68 | 0,23 | 0,22 | 0,46 | 0,23 | | | | | | |
| | min. | 0,058 | 0,075 | 0,080 | 0,27 | 0,34 | 0,32 | 0,009 | 0,11 | 0,25 | 0,029 | | | | | | |
| | f [%] | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | | | | | | |
| Σ aniony | max | 8,75 | 1,57 | 0,42 | 6,06 | 4,95 | 3,83 | 25,6 | 0,79 | 2,33 | 1,75 | | | | | | |
| | średnia | 1,67 | 0,50 | 0,27 | 1,81 | 2,73 | 2,53 | 1,26 | 0,60 | 1,52 | 0,63 | | | | | | |
| | min. | 0,22 | 0,13 | 0,20 | 0,61 | 1,03 | 1,42 | 0,052 | 0,36 | 1,14 | 0,12 | | | | | | |
| TIC | max | 8,19 | 1,44 | 0,29 | 5,8 | 5,9 | 3,49 | 23,6 | 0,75 | 2,31 | 1,47 | | | | | | |
| | średnia | 1,61 | 0,46 | 0,21 | 1,73 | 2,72 | 2,41 | 1,19 | 0,56 | 1,52 | 0,53 | | | | | | |
| | min. | 0,21 | 0,11 | 0,16 | 0,58 | 0,95 | 1,29 | 0,058 | 0,31 | 1,15 | 0,11 | | | | | | |
| PDI [%] | max | 16,9 | 3,01 | 0,71 | 12,0 | 10,9 | 7,31 | 49,2 | 1,54 | 4,64 | 3,22 | | | | | | |
| | średnia | 3,28 | 0,96 | 0,48 | 3,54 | 5,45 | 4,94 | 2,45 | 1,15 | 3,04 | 1,16 | | | | | | |
| | min. | 0,43 | 0,23 | 0,36 | 1,19 | 1,98 | 2,71 | 0,11 | 0,68 | 2,34 | 0,23 | | | | | | |
| pAi | max | 9,33 | 13,9 | 18,1 | 7,35 | 9,11 | 5,73 | 8,57 | 7,34 | 6,11 | 48,2 | | | | | | |
| | średnia | 4,44 | 5,19 | 12,7 | 3,96 | 4,70 | 4,34 | 4,47 | 3,89 | 2,65 | 10,0 | | | | | | |
| | min | 0,69 | 2,14 | 5,28 | 1,14 | 2,67 | 1,50 | 0,13 | 2,34 | 0,40 | 0,17 | | | | | | |
| AP | max | 4,31 | 4,12 | 4,07 | 3,63 | 3,45 | 3,35 | 4,70 | 3,96 | 3,44 | 4,38 | | | | | | |
| | średnia | 3,55 | 3,69 | 3,96 | 3,26 | 2,92 | 3,13 | 3,96 | 3,72 | 3,21 | 3,57 | | | | | | |
| | min. | 2,62 | 3,16 | 3,83 | 2,58 | 2,45 | 2,73 | 2,55 | 3,59 | 2,99 | 2,92 | | | | | | |
| AP | max | 2,42 | 0,70 | 0,15 | 2,64 | 3,53 | 1,87 | 2,85 | 0,26 | 1,01 | 1,19 | | | | | | |
| | średnia | 0,51 | 0,26 | 0,11 | 0,67 | 1,47 | 0,85 | 0,20 | 0,20 | 0,65 | 0,32 | | | | | | |
| | min. | 0,049 | 0,076 | 0,085 | 0,23 | 0,36 | 0,45 | 0,020 | 0,11 | 0,36 | 0,042 | | | | | | |

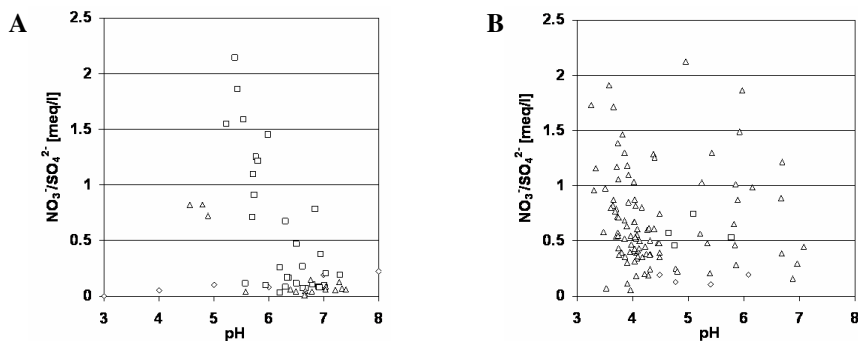
Wykorzystanie różnych form opadów i osadów atmosferycznych do oceny zanieczyszczenia ...

| | | | | | | | | | | | |
|--------------------------------------------------------------|---------|-----------------------|--------|--------|-------|--------|-------|-----------------------|--------|-------|---------|
| NP | max | 2,61 | 1,13 | 0,18 | 3,01 | 2,26 | 1,14 | 2,77 | 0,39 | 1,38 | 0,81 |
| | średnia | 0,76 | 0,33 | 0,15 | 0,99 | 1,34 | 0,97 | 0,37 | 0,26 | 0,97 | 0,29 |
| nssSO ₄ ²⁻ | min. | 0,035 | 0,087 | 0,095 | 0,29 | 0,42 | 0,75 | 0,002 | 0,19 | 0,72 | 0,036 |
| | max | 2,37 | 0,46 | 0,12 | 2,42 | 3,48 | 1,45 | 2,75 | 0,23 | 0,62 | 1,10 |
| nssCa ²⁺ | średnia | 0,48 | 0,18 | 0,093 | 0,62 | 1,34 | 0,55 | 0,17 | 0,16 | 0,40 | 0,19 |
| | min. | 0,049 | 0,070 | 0,078 | 0,22 | 0,29 | 0,19 | 0,004 | 0,089 | 0,17 | 0,002 |
| lossMg ²⁺ | max | 1,21 | 0,22 | 0,14 | 2,37 | 1,46 | 0,59 | 2,25 | 0,098 | 0,47 | 0,27 |
| | średnia | 0,44 | 0,11 | 0,098 | 0,52 | 0,68 | 0,39 | 0,25 | 0,079 | 0,25 | 0,065 |
| SO ₄ ²⁻ + NO ₃ ⁻ | min. | 0,025 | 0,049 | 0,060 | 0,029 | 0,059 | 0,19 | 0,034 | 0,047 | 0,11 | 0,0014 |
| | max | 0,77 | 0,011 | 0,016 | 0,11 | 0,12 | 0,28 | 5,27 | 0,091 | 0,065 | 0,14 |
| NH ₄ ⁺ + H ⁺ | średnia | 0,20 | 0,0045 | 0,0092 | 0,058 | 0,042 | 0,14 | 0,20 | 0,040 | 0,038 | 0,022 |
| | min. | 0,0065 | 0,0017 | 0,0029 | 0,032 | 0,0053 | 0,013 | 0,008 | 0,0070 | 0,010 | 0,00010 |
| Cl ⁻ / Na ⁺ | max | 3,00 | 0,73 | 0,15 | 2,91 | 3,73 | 2,02 | 3,16 | 0,34 | 1,12 | 1,35 |
| | średnia | 0,59 | 0,27 | 0,12 | 0,71 | 1,57 | 0,98 | 0,26 | 0,26 | 0,71 | 0,36 |
| SO ₄ ²⁻ / Na ⁺ | min. | 0,061 | 0,084 | 0,087 | 0,28 | 0,41 | 0,58 | 0,026 | 0,13 | 0,44 | 0,058 |
| | max | 1,43 | 0,94 | 0,26 | 1,12 | 1,01 | 0,72 | 0,513 | 0,29 | 0,93 | 0,99 |
| K ⁺ / Na ⁺ | średnia | 0,32 | 0,23 | 0,12 | 0,48 | 0,66 | 0,59 | 0,18 | 0,19 | 0,73 | 0,34 |
| | min. | 4,37*10 ⁻⁵ | 0,017 | 0,047 | 0,26 | 0,31 | 0,45 | 9,12*10 ⁻⁵ | 0,11 | 0,45 | 0,045 |
| Ca ²⁺ / Na ⁺ | max | 3,92 | 6,56 | 3,73 | 20,7 | 1,83 | 1,33 | 4,12 | 2,14 | 12,1 | 12,1 |
| | mean | 1,28 | 1,86 | 1,95 | 2,94 | 1,34 | 0,95 | 1,63 | 1,50 | 4,39 | 1,43 |
| Mg ²⁺ / Na ⁺ | min. | 0,66 | 0,58 | 1,02 | 0,63 | 0,79 | 0,61 | 0,67 | 0,84 | 1,37 | 0,15 |
| | max | 27,8 | 6,18 | 4,99 | 19,8 | 2,84 | 1,29 | 2,27 | 1,49 | 10,3 | 8,42 |
| K ⁺ / Na ⁺ | średnia | 2,67 | 2,42 | 2,87 | 2,92 | 1,63 | 0,85 | 0,74 | 1,11 | 3,80 | 2,13 |
| | min. | 0,49 | 1,09 | 1,52 | 0,63 | 0,70 | 0,24 | 0,060 | 0,65 | 0,80 | 0,26 |
| SO ₄ ²⁻ / Na ⁺ | max | 2,93 | 0,57 | 0,51 | 5,50 | 0,77 | 0,48 | 1,49 | 0,42 | 1,34 | 1,78 |
| | średnia | 0,66 | 0,22 | 0,36 | 0,84 | 0,26 | 0,35 | 0,56 | 0,30 | 0,98 | 0,51 |
| Ca ²⁺ / Na ⁺ | min. | 0,011 | 0,034 | 0,15 | 0,10 | 0,065 | 0,088 | 0,005 | 0,21 | 0,72 | 0,10 |
| | max | 5,25 | 3,21 | 7,40 | 7,33 | 1,68 | 1,22 | 1,90 | 1,04 | 2,49 | 4,08 |
| Mg ²⁺ / Na ⁺ | średnia | 1,73 | 1,48 | 3,35 | 1,77 | 0,90 | 0,66 | 0,83 | 0,51 | 1,49 | 0,62 |
| | min. | 0,28 | 0,53 | 1,12 | 0,14 | 0,18 | 0,13 | 0,091 | 0,24 | 0,50 | 0,060 |
| K ⁺ / Na ⁺ | max | 1,48 | 0,58 | 0,052 | 25,5 | 0,54 | 0,52 | 0,47 | 0,15 | 0,78 | 0,88 |
| | średnia | 0,36 | 0,31 | 0,030 | 2,30 | 0,24 | 0,21 | 0,26 | 0,084 | 0,40 | 0,16 |
| Mg ²⁺ / Na ⁺ | min. | 0,058 | 0,16 | 0,018 | 0,16 | 0,15 | 0,028 | 0,0038 | 0,026 | 0,024 | 0,0088 |
| | max | 0,058 | 0,16 | 0,018 | 0,16 | 0,15 | 0,028 | 0,0038 | 0,026 | 0,024 | 0,0088 |

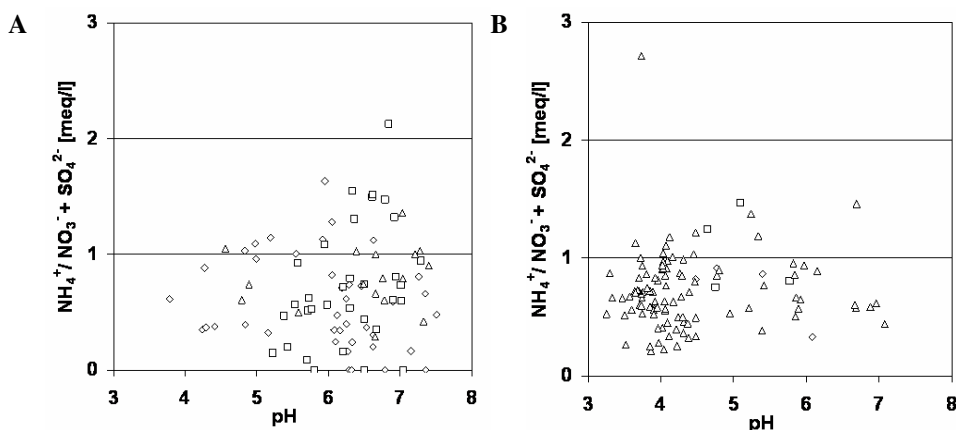
tylko w jednym miejscu pobierania próbek, mianowicie w Zakopanem. Wyższy poziom stężeń jonów Cl^- w porównaniu z jonami SO_4^{2-} i NO_3^- zaobserwowano zarówno dla 57% całkowitej ilości próbek szronu, jak i dla 67% całkowitej ilości próbek sadzi zebranych z terenów nizinnych i górskich. Średni stosunek $\text{SO}_4^{2-}/\text{Na}^+$ w próbkach szronu i sadzi zawsze był większy niż wartości dla wody morskiej (na terenach nizinnych od 6 do 24 razy; na terenach górskich od 7 do 32 razy). Średni stosunek K^+/Na^+ w próbkach szronu i sadzi również był wyższy w porównaniu z wodą morską (niziny: od 10 do 38 razy; góry: od 3 do 45 razy). Stwierdzono, że wartość stosunku $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+$ była zazwyczaj znacznie większa niż w wodzie morskiej. Zauważono, że w około 43% próbek zebranych na terenach nizinnych, a dla 100% próbek zebranych na terenie górskim stosunek $\text{Mg}^{2+}/\text{Na}^+$ jest taki sam jak dla wody morskiej. Wartości pH w próbkach szronu i sadzi zebranych z terenów nizinnych wynoszą od 4,66 do 6,8, a na terenach górzystych od 4,06 do 5,06, natomiast wartości pAi sięgały od 2,93 do 3,96 (niziny) oraz od 0,57 do 3,21 (góry). W tabeli 5 przedstawiono wnioski dotyczące udziału (w %) poszczególnych jonów w ogólnej ilości jonów obecnych w próbkach szronu i sadzi zebranych na terenach o różnym charakterze.



Rys. 1. Zależność między stężeniami jonów Mg^{2+} i Na^+ dla próbek szronu i sadzi zebranych na terenach o różnym charakterze: A) szron (♦ - teren wiejski, ■ - wybrzeże o charakterze miejskim, Δ - teren miejski w głębi łądu); B) sądz (♦ - wybrzeże o charakterze miejskim, ■ - kotlina góraska, Δ - szczyt górski)



Rys. 2. Zależność między $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$ i pH dla próbek szronu i sadzi zebranych na terenach o różnym charakterze: A) szron (♦ - teren wiejski, □ - wybrzeże o charakterze miejskim, Δ - teren miejski w głębi łądu); B) sądz (♦ - wybrzeże o charakterze miejskim, □ - kotlina góraska, Δ - szczyt górski)



Rys. 3. Zależność między $\text{NH}_4^+ / \text{NO}_3^- + \text{SO}_4^{2-}$ i pH dla próbek szronu i sadzi zebranych na terenach o różnym charakterze: A) szron (\diamond - teren wiejski, \square - wybrzeże o charakterze miejskim, Δ - teren miejski w głębi łądu); B) sadź (\diamond - wybrzeże o charakterze miejskim, \square - kotlina góraska, Δ - szczyt górski)

Tabela 5

Wnioski dotyczące udziału (w %) poszczególnych jonów w ogólnej ilości jonów obecnych w próbkach szronu i sadzi zebranych na terenach o różnym charakterze

| Oznaczone jony | Rodzaj opadu/osadu | Wnioski |
|---------------------|--------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Jony azotanowe(V) | Szron | Wszystkie trzy tereny pobierania próbek (teren wiejski, teren miejski w głębi łądu, wybrzeże o charakterze miejskim) charakteryzują się niewielką zawartością jonów NO_3^- (od 1,22 do 2,8%). |
| | Sadź | Udział jonów NO_3^- jest największy w próbkach zebranych na szczycie górskim (12,2%), a najmniejszy w próbkach zebranych na wybrzeżu o charakterze miejskim (2,94%). |
| Jony azotanowe(III) | Szron, sadź | Niezależnie od rodzaju opadu/osadu i miejsca ich pobierania zawartość procentowa jonów NO_2^- w tych próbkach jest poniżej 1%. |
| Jony siarczanowe | Szron | Zawartość procentowa jonów SO_4^{2-} jest największa w próbkach zebranych na wybrzeżu o charakterze miejskim (19,0%), a najmniejsza w próbkach zebranych na terenie miejskim w głębi łądu (8,5%). |
| | Sadź | Udział jonów SO_4^{2-} jest największy w próbkach zebranych na szczycie górskim (21,0%), a najmniejszy w próbkach zebranych w kotlinie górskiej (15,1%). |
| Jony chlorkowe | Szron | Największy udział jonów Cl^- jest w próbkach zebranych na terenie miejskim w głębi łądu, a najmniejszy w próbkach zebranych na terenie wiejskim (17,3%). |
| | Sadź | Zawartość procentowa jonów Cl^- jest największa w próbkach zebranych na wybrzeżu o charakterze miejskim (26,0%), a najmniejsza w próbkach zebranych na szczycie górskim (14,6%). |
| Jony fluorkowe | Szron | Zawartość procentowa jonów F^- jest największa w próbkach zebranych na terenie miejskim w głębi łądu (2,33%), a najmniejsza w próbkach zebranych na wybrzeżu o charakterze miejskim (1,73%). |
| | Sadź | Największy udział jonów F^- jest największy w próbkach zebranych w kotlinie górskiej (6,72%), a najmniejszy w próbkach zebranych na wybrzeżu (0,32%). |

| Oznaczone jony | Rodzaj opadu/osadu | Wnioski |
|------------------|--------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Jony fosforanowe | Szron | Udział jonów PO_4^{3-} jest największy w próbkach zebranych na terenie wiejskim (9,85%), a najmniejszy w próbkach zebranych na wybrzeżu o charakterze miejskim (7,06%). |
| | Sadź | Procentowa zawartość jonów PO_4^{3-} jest większa w próbkach zebranych w kotlinie górskiej (1,30%) w porównaniu z próbkami pobranymi na górkim szczycie (0,94%), natomiast w próbkach zebranych na wybrzeżu o charakterze miejskim jony te nie są obecne. |
| Jony sodu | Szron | Zawartość procentowa jonów Na^+ jest największa w próbkach zebranych na terenie miejskim w głębi łądu (28,1%), a najmniejsza w próbkach zebranych na wybrzeżu o charakterze miejskim (16,1%). |
| | Sadź | Największy udział jonów Na^+ stwierdzono w próbkach zebranych na wybrzeżu o charakterze miejskim (21,0%), a najmniejszy w próbkach zebranych w kotlinie górskiej (7,87%). |
| Jony amonowe | Szron | Udział jonów NH_4^+ jest największy w próbkach zebranych na obszarze wiejskim (13,5%), a najmniejszy w próbkach zebranych na terenie miejskim w głębi łądu (6,93%). |
| | Sadź | Procentowa zawartość jonów NH_4^+ jest największa w próbkach zebranych w kotlinie górskiej (23,7%), a najmniejsza w próbkach zebranych na wybrzeżu o charakterze miejskim (15,7%). |
| Jony potasu | Szron | Największy udział jonów K^+ jest w próbkach zebranych na wybrzeżu o charakterze miejskim (4,50%), a najmniejszy w próbkach zebranych na terenie miejskim w głębi łądu (3,20%). |
| | Sadź | Zawartość procentowa jonów K^+ jest największa w próbkach zebranych w górskiej kotlinie (6,62%), a najmniejsza w próbkach zebranych na wybrzeżu (5,24%). |
| Jony wapnia | Szron | Największy udział jonów Ca^{2+} stwierdzono w próbkach zebranych na obszarze wiejskim (13,5%), a najmniejszy w próbkach zebranych na obszarze miejskim w głębi łądu (11,0%). |
| | Sadź | Największą zawartość procentową jonów Ca^{2+} stwierdzono w próbkach zebranych na wybrzeżu o charakterze miejskim (12,5%), a najmniejszą w próbkach zebranych w górskiej kotlinie (8,64%). |
| Jony magnezu | Szron | Zawartość procentowa jonów Mg^{2+} jest największa w próbkach zebranych na wybrzeżu o charakterze miejskim (5,60%), a najmniejsza w próbkach zebranych na obszarze miejskim w głębi łądu (2,18%). |
| | Sadź | Największy udział jonów Mg^{2+} stwierdzono w próbkach zebranych w kotlinie górskiej (3,31%), a najmniejszy w próbkach zebranych na wybrzeżu o charakterze miejskim (1,28%). |

Szron

Niewielki udział jonów NO_3^- w próbkach zebranych na wszystkich trzech rodzajach terenów może być spowodowany tym, iż szron tworzy się zazwyczaj w nocy, kiedy nasilenie transportu (komunikacji) jest 2-3 razy mniejsze niż podczas dnia. Największy udział NO_3^- stwierdzono w próbkach zebranych na terenach wiejskich, co może być związane ze stosowaniem nawozów azotowych w rolnictwie. Niezależnie od charakteru miejsc pobierania próbek udział jonów Na^+ i Cl^- jest największy (Na^+ : $16,1 \div 28,1\%$; Cl^- : $17,3 \div 29,4\%$). Wynika to z faktu, iż te jony są głównymi składnikami soli morskiej. Interesujące jest to, że największy udział jonów Na^+ i Cl^- jest w głębi łądu, a nie na wybrzeżu. Spowodowane to może być transportem soli morskiej w postaci aerozoli w głąb



lądu. Wszystkie stacje pobierania próbek szronu charakteryzuje dość duży udział jonów SO_4^{2-} (8,5÷19%). Jony SO_4^{2-} są jednym z najważniejszych wskaźników zanieczyszczenia, ponieważ (podobnie jak NO_3^-) odpowiadają za kwaśny charakter wody pobranej ze szronu. Udział jonów NH_4^+ jest największy na terenie wiejskim, co może być związane z intensywną produkcją rolniczą (nawozy amonowe). Niezależnie od lokalizacji miejsc pobierania próbek szronu udział jonów Ca^{2+} mieści się w zakresie od 11÷13%. Dość duży udział tych jonów jest związany z powszechną jego obecnością w kurzu, eksploatacją jezdni betonowych oraz produkcją cementu. Udział procentowy jonów PO_4^{3-} w całkowitej zawartości jonów jest prawie identyczny na terenach miejskich (w głębi łądu: 7,12%; na wybrzeżu: 7,06%), natomiast na obszarze wiejskim odsetek PO_4^{3-} jest większy i wynosi 9,85%, co podobnie jak w przypadku NO_3^- i NH_4^+ można wytłumaczyć stosowaniem nawozów w rolnictwie. Największy udział (w %) jonów K^+ i Mg^{2+} jest w próbkach zebranych na wybrzeżu, ponieważ jony te wchodzą w skład soli morskiej.

Sadź

Udział jonów NO_3^- jest większy w próbkach sadzi w porównaniu ze szronem, ponieważ sadź może tworzyć się zarówno w dzień (kiedy jest większe nasilenie transportu i komunikacji), jak i w nocy. Największy udział jonów Na^+ i Cl^- jest w próbkach zebranych na terenie wybrzeża o charakterze miejskim. Wynika to z faktu, iż jony te są głównymi składnikami soli morskiej. Największy udział jonów SO_4^{2-} jest w próbkach zebranych na szczycie górskim, co można wytłumaczyć niewielką odległością tego miejsca od znaczących źródeł emisji antropogennych (Dolnośląski Okręg Przemysłowy). Procentowa zawartość tych jonów w całkowitej ilości jonów jest niemal identyczna w próbkach sadzi i szronu zebranych na terenie wybrzeża (sadź: 19,7%; szron: 19,0%). Udział jonów NH_4^+ jest podobny w próbkach sadzi i szronu zebranych z tego samego miejsca (na wybrzeżu o charakterze miejskim): sadź - 15,7%; szron - 11,8%. Udział procentowy jonów Ca^{2+} jest taki sam w próbkach sadzi i szronu zebranych na tym samym terenie (wybrzeże). W próbkach zebranych na wybrzeżu nie stwierdzono udziału jonu PO_4^{3-} . Interesujący jest duży udział jonów F^- w próbkach sadzi zebranych w kotlinie górskiej (6,72%), w porównaniu z próbkami zebranymi na szczycie górskim (1,3%) i wybrzeżu o charakterze miejskim (0,32%). Udział jonów K^+ jest podobny dla wszystkich trzech miejsc pobierania próbek (szczyt górski: 5,6%; kotlina górska: 6,62%; wybrzeże: 5,24%).

Kwasowość próbek szronu i sadzi

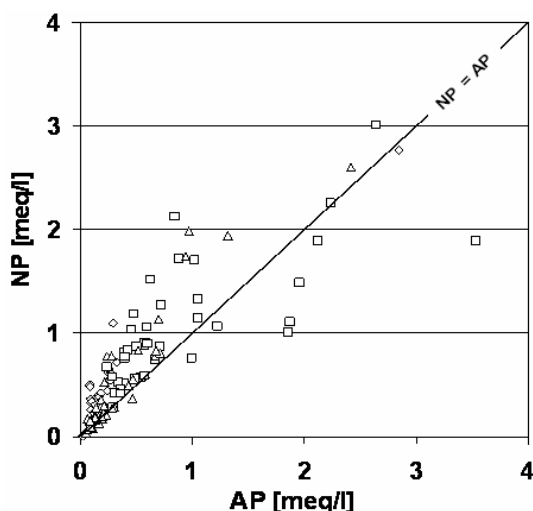
Szron

Wartość pH w zebranych próbkach szronu sięgała od 3,78 do 7,51 na terenie wiejskim (Działdowo, Jeziory, Wrocław), od 4,56 do 7,40 na terenie miejskim w głębi łądu (Grudziądz, Zakopane) oraz od 5,22 do 7,29 na wybrzeżu o charakterze miejskim (Gdańsk). Ze względu na zbyt małą objętość próbek zebranych na terenie Poznania (te-



ren miejski w głębi łądu) nie zmierzono wartości pH. Kwaśny charakter szronu ($\text{pH} < 5,0$) stwierdzono w 9 na 41 próbkach szronu zebranych na terenie wiejskim oraz w 3 na 30 próbkach szronu zebranych na terenie miejskim w głębi łądu. W żadnej z próbek szronu nie zaobserwowano silnego charakteru kwasowego ($\text{pH} < 4$). Dla 63% zebranych próbek szronu stwierdzono pH powyżej 6,0, natomiast w 16% próbek pH powyżej 7,0.

Wartości pA_i mieściły się w przedziale od 2,62 do 4,31 w próbkach zebranych na terenie wiejskim, od 2,45 do 3,63 w próbkach zebranych na terenie miejskim w głębi łądu oraz od 2,55 do 4,70 w próbkach zebranych na wybrzeżu o charakterze miejskim. Proces zakwaszania wody ze szronu może również zostać wyjaśniony za pomocą relacji między AP i NP. Krzywa teoretyczna łącząca punkty danych doświadczalnych może zostać zdefiniowana jako równanie liniowe $y = x$ ($\text{AP} = \text{NP}$). Na rysunku 4 przedstawiono relację między AP i NP dla różnych miejsc zbierania próbek szronu.



Rys. 4. Zależność pomiędzy AP i NP dla próbek szronu zebranych na terenach: ◇ - wybrzeże o charakterze miejskim, □ - teren miejski w głębi łądu, Δ - teren wiejski

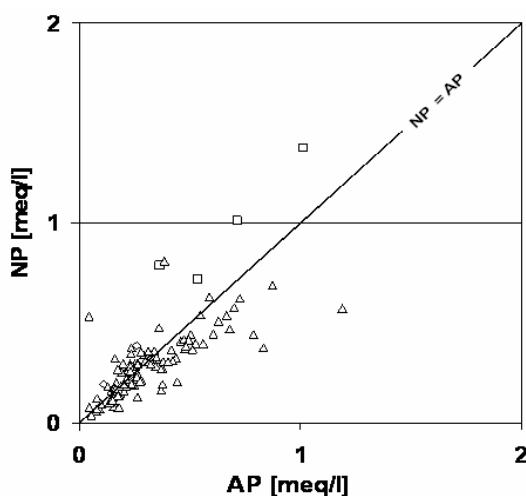
Dla zebranych próbek szronu równanie ma postać: $y = 1,27x + 0,051$, $R = 0,935$ (teren wiejski); $y = 0,58x + 0,55$, $R = 0,742$ (teren miejski w głębi łądu) oraz $y = 0,96x + 0,17$, $R = 0,919$ (wybrzeże o charakterze miejskim). Najbliższą teoretycznej postaci tej prostej otrzymano dla próbek szronu zebranych na wybrzeżu o charakterze miejskim, gdzie prosta ma postać $y = 0,96x + 0,17$ przy $R = 0,919$. Dla próbek zebranych na obszarze wiejskim $\text{NP} > \text{AP}$ dla 81% próbek, natomiast dla próbek zebranych na obszarze miejskim w głębi łądu $\text{NP} > \text{AP}$ dla 80% próbek.

Sadź

Wartość pH w zebranych próbkach sadzi sięgała od 4,48 do 6,08 na terenie wybrzeża o charakterze miejskim (Gdańsk), od 4,64 do 5,77 na terenie miejskim w głębi łądu (Zakopane - kotlina góraska) oraz od 3,25 do 7,08 na terenie wiejskim (Szrenica - szczyt

górski). Kwaśny charakter sadzi ($\text{pH} < 5$) stwierdzono w 2 na 4 próbkach sadzi zebranych na terenie Gdańska, w 83 na 108 próbkach zebranych na Szrenicy oraz w 2 na 4 próbkach sadzi zebranych w Zakopanem. Silny charakter kwasowy ($\text{pH} < 4$) zaobserwowano w 36% próbek zebranych na terenie wiejskim. W przypadku 6,5% zebranych próbek sadzi stwierdzono pH powyżej 6, natomiast w 1 próbce (Szrenica 2006-04-15) stwierdzono pH powyżej 7.

Wartości pA_i mieściły się w granicach od 3,59 do 3,72 w próbkach zebranych na terenie wybrzeża o charakterze miejskim, od 2,99 do 3,44 na obszarze miejskim w głębi lądu oraz od 2,92 do 4,38 na terenie wiejskim. Proces zakwaszania wody z sadzi może również zostać wyjaśniony za pomocą relacji między AP i NP. Krzywa teoretyczna łącząca punkty danych doświadczalnych może zostać zdefiniowana jako równanie liniowe $y = x$ ($\text{AP} = \text{NP}$). Na rysunku 5 przedstawiono relację między AP i NP dla różnych miejsc zbierania próbek sadzi.



Rys. 5. Zależność pomiędzy AP i NP dla próbek sadzi zebranych na terenach: (\diamond) - wybrzeże o charakterze miejskim, (\square) - kotlina górską, (Δ) - szczyt górski

Dla zebranych próbek sadzi równanie ma postać: $y = 0,56x + 0,11$, $R = 0,757$ (szczyt górski); $y = 0,99x + 0,32$, $R = 0,938$ (kotlina górską) oraz $y = 0,92x + 0,076$, $R = 0,674$ (wybrzeże o charakterze miejskim). Najbliższą teoretycznej postaci tej prostej otrzymano dla próbek sadzi zebranych w kotlinie górskiej, gdzie prosta ma postać $y = 0,99x + 0,32$ przy $R = 0,938$. Dla próbek sadzi zebranych na wybrzeżu o charakterze miejskim $\text{NP} > \text{AP}$ dla 50% próbek, natomiast dla próbek sadzi zebranych na szczycie górskim $\text{NP} > \text{AP}$ dla 36% próbek.

Wpływ warunków meteorologicznych na skład chemiczny próbek szronu [10, 11]

Ilość i skład zanieczyszczeń zawartych w próbkach różnych form mokrej depozycji zależą od warunków meteorologicznych, tj. wysokości i intensywności opadu, typu i kierunku cyrkulacji powietrza atmosferycznego, typu masy powietrza.

Szron

Zjawisko szronu występuje w obrębie granicznej warstwy atmosfery, gdzie poziom stężeń zanieczyszczeń gazowych jest największy w porównaniu z warstwami znajdującymi się wyżej. Podczas tworzenia się szronu występuje zazwyczaj słaby ruch powietrza i bardzo stabilna równowaga termiczna - obydwie te czynniki utrudniają dyspersję zanieczyszczeń. Prowadzi to do utrzymywania się wysokiego poziomu stężeń zanieczyszczeń w powietrzu, jeśli zanieczyszczenia emitowane są z niskich źródeł w pobliżu miejsca pobierania próbek, np. w środowisku miejskim. W sytuacji braku takich źródeł emisji stężenie zanieczyszczeń powinno stopniowo maleć w ciągu nocy wskutek ich usuwania drogą depozycji suchej i mokrej, np. poprzez tworzenie osadu rosy albo szronu.

Tabela 6

Zależność wartości oznaczonych parametrów w próbkach szronu od pochodzenia mas powietrza

| | Rodzaj cyrkulacji | pH | Przewod. [mS/cm] | Stężenie [meq/dm ³] | | | | | | | | | | N | |
|----------------------------|-------------------|------|------------------|---------------------------------|------------------------|------------------------------|----------------|------------------|------------------|-----------------|------------------------------|-------------------------------|------|-------|----|
| | | | | H ⁺ | Na ⁺ | NH ₄ ⁺ | K ⁺ | Mg ²⁺ | Ca ²⁺ | Cl ⁻ | NO ₃ ⁻ | SO ₄ ²⁻ | TIC | | |
| Wybrzeże miejskie | PA | max | 6,94 | 95 | 6,0·10 ⁻³ | 0,51 | 0,45 | 0,20 | 0,08 | 0,16 | 0,53 | 0,04 | 0,60 | 2,67 | 9 |
| | | śr. | 6,33 | 47 | 1,17·10 ⁻³ | 0,19 | 0,23 | 0,09 | 0,08 | 0,11 | 0,28 | 0,03 | 0,17 | 1,15 | |
| | | min. | 5,22 | 22 | 0,00·10 ⁻³ | 0,04 | 0,00 | 0,04 | 0,08 | 0,05 | 0,05 | 0,02 | 0,01 | 0,17 | |
| | PPk | max | 7,02 | 134 | 2,95·10 ⁻³ | 0,55 | 0,40 | 0,24 | 0,06 | 0,51 | 0,44 | 0,05 | 0,34 | 2,41 | 13 |
| | | śr. | 6,44 | 45 | 0,55·10 ⁻³ | 0,23 | 0,18 | 0,09 | 0,05 | 0,22 | 0,29 | 0,03 | 0,15 | 1,33 | |
| | | min. | 5,53 | 7 | 0,00·10 ⁻³ | 0,05 | 0,02 | 0,01 | 0,04 | 0,08 | 0,06 | 0,01 | 0,02 | 0,26 | |
| | PPms | max | 7,29 | 1280 | 4,17·10 ⁻³ | 2,63 | 0,51 | 0,23 | 0,09 | 2,37 | 2,24 | 0,10 | 3,06 | 11,69 | 22 |
| | | śr. | 6,33 | 166 | 0,91·10 ⁻³ | 0,26 | 0,17 | 0,08 | 0,06 | 0,30 | 0,37 | 0,03 | 0,25 | 1,46 | |
| | | min. | 5,38 | 6 | 0,00·10 ⁻³ | 0,04 | 0,00 | 0,01 | 0,03 | 0,04 | 0,03 | 0,01 | 0,02 | 0,11 | |
| Teren miejski w głębi łądu | PA | max | 7,40 | 326 | 0,22·10 ⁻³ | 0,90 | 1,12 | 0,35 | 1,20 | 1,01 | 1,35 | 0,19 | 0,93 | 6,15 | 9 |
| | | śr. | 7,25 | 210 | 0,06·10 ⁻³ | 0,43 | 0,50 | 0,20 | 0,40 | 0,44 | 0,64 | 0,05 | 0,49 | 3,44 | |
| | | min. | 6,66 | 157 | 0,00·10 ⁻³ | 0,05 | 0,29 | 0,08 | 0,08 | 0,11 | 0,35 | 0,01 | 0,29 | 1,50 | |
| | PPk | max | 7,03 | 245 | 27,54·10 ⁻³ | 2,37 | 0,72 | 0,48 | 0,65 | 0,62 | 2,19 | 0,42 | 1,59 | 7,31 | 9 |
| | | śr. | 4,89 | 119 | 6,32·10 ⁻³ | 0,86 | 0,49 | 0,25 | 0,22 | 0,36 | 0,71 | 0,21 | 0,57 | 4,06 | |
| | | min. | 4,56 | 76 | 0,00·10 ⁻³ | 0,29 | 0,26 | 0,14 | 0,02 | 0,04 | 0,22 | 0,02 | 0,27 | 1,97 | |
| | PPms | max | 6,78 | 245 | 2,63·10 ⁻³ | 2,27 | 1,02 | 0,74 | 0,53 | 2,47 | 2,94 | 0,22 | 3,69 | 11,95 | 22 |
| | | śr. | 6,57 | 142 | 0,18·10 ⁻³ | 0,77 | 0,56 | 0,18 | 0,21 | 0,69 | 1,02 | 0,08 | 1,12 | 4,54 | |
| | | min. | 5,58 | 34 | 0,00·10 ⁻³ | 0,14 | 0,28 | 0,05 | 0,06 | 0,08 | 0,22 | 0,02 | 0,28 | 1,19 | |
| Teren wiejski | PA | max | 6,53 | 171 | 0,56·10 ⁻³ | 0,30 | 0,26 | 0,18 | 0,07 | 0,54 | 0,45 | 0,09 | 0,61 | 2,73 | 2 |
| | | śr. | 6,39 | 106 | 0,43·10 ⁻³ | 0,29 | 0,20 | 0,14 | 0,07 | 0,35 | 0,34 | 0,06 | 0,46 | 2,27 | |
| | | min. | 6,25 | 41 | 0,30·10 ⁻³ | 0,27 | 0,13 | 0,10 | 0,06 | 0,17 | 0,24 | 0,03 | 0,30 | 1,82 | |
| | PPk | max | 7,15 | 275 | 10,23·10 ⁻³ | 0,18 | 0,68 | 0,15 | 0,09 | 0,15 | 0,16 | 0,05 | 0,66 | 2,01 | 9 |
| | | śr. | 6,29 | 99 | 1,58·10 ⁻³ | 0,11 | 0,14 | 0,05 | 0,04 | 0,10 | 0,10 | 0,02 | 0,19 | 0,83 | |
| | | min. | 4,99 | 29 | 0,07·10 ⁻³ | 0,02 | 0,04 | 0,00 | 0,02 | 0,03 | 0,05 | 0,00 | 0,06 | 0,43 | |
| | PPms | max | 7,51 | 500 | 166·10 ⁻³ | 4,91 | 1,43 | 0,66 | 0,36 | 1,39 | 3,77 | 0,35 | 2,96 | 16,94 | 30 |
| | | śr. | 6,05 | 87 | 14,39·10 ⁻³ | 0,41 | 0,31 | 0,08 | 0,05 | 0,32 | 0,42 | 0,07 | 0,38 | 2,22 | |
| | | min. | 3,78 | 10 | 0,00·10 ⁻³ | 0,02 | 0,02 | 0,00 | 0,00 | 0,05 | 0,01 | 0,01 | 0,07 | 0,22 | |

Przeciętna wartość TIC w próbkach szronu wyniosła 2,45 meq/dm³ i była nieco większa niż w próbkach rosy (2,19 meq/dm³). Wyraźniejsza nadwyżka TIC w próbkach szronu wystąpiła w przypadku stacji śródlądowych miejskich (TIC szronu 4,18 i rosy 2,93 meq/dm³) i wiejskich (odpowiednio 1,92 i 1,06 meq/dm³). Takie relacje mają uzasadnienie w podwyższonych poziomach stężeń zanieczyszczeń gazowych podczas chłodnej części roku i w mniejszej wydajności szronu w stosunku do rosy. Odmienne kształtuje się zanieczyszczenie szronu w przypadku stacji miejskich leżących w strefie

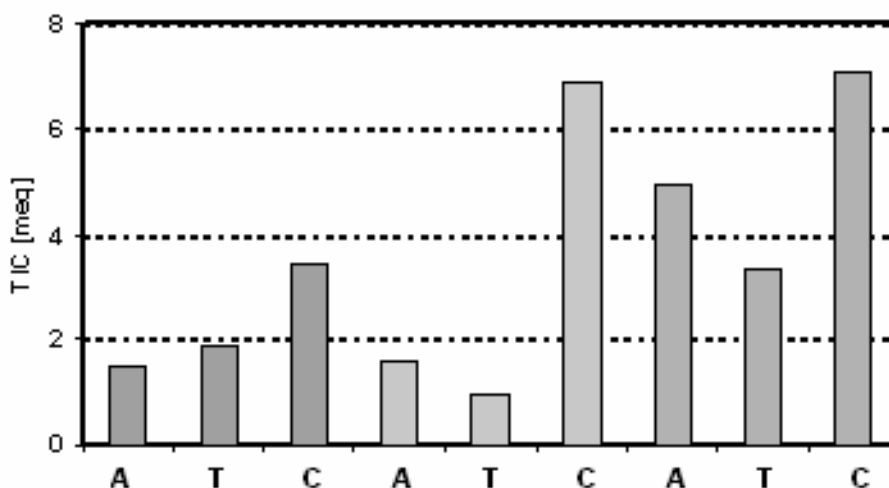
wybrzeża. Średnia wartość TIC w szronie wyniosła tutaj przeciętnie $1,38 \text{ meq/dm}^3$. Może być to efektem występowania lokalnej cyrkulacji atmosferycznej przy wyraźnym kontraście termicznym pomiędzy morzem i lądem. Morze jest w chłodnej części roku cieplejsze niż ląd, co jest widoczne zwłaszcza podczas nocy. Dochodzi wówczas do wytworzenia lokalnej cyrkulacji o genezie termicznej, w której w dolnej części warstwy granicznej atmosfery powietrze płynie od strony lądu ku morzu. Zasięg horyzontalny takiej cyrkulacji może wynosić kilkadziesiąt kilometrów, powodując systematyczny napływ na teren miasta powietrza z głębi lądu, co w przypadku Trójmiasta oznacza obszary leśne i wiejskie ze stosunkowo czystym powietrzem. W warunkach topograficznych Trójmiasta intensywność takiej cyrkulacji może być zwiększona ze względu na grawitacyjne przyspieszenie ruchu chłodnego powietrza zgodnie ze spadkiem terenu, tzn. od strony krawędzi Wysoczyzny Kaszubskiej na wschód w stronę Zatoki Gdańskiej. W cieplej części roku kontrast termiczny nocą jest słabszy i cyrkulacja tego typu nie występuje lub nie jest wyraźna, lepiej zaznaczona jest natomiast przeciwnie skierowana bryza dzienna. W tabelach 6 i 7 przedstawiono wartości oznaczonych parametrów w próbkach szronu zebranych na terenach o różnym charakterze w zależności od warunków synoptycznych.

Tabela 7
Zależność wartości liczbowych oznaczonych parametrów w próbkach szronu od cyrkulacji atmosferycznej

| | Masa powietrza | pH | Przewod. [mS/cm] | Stężenie [meq/dm^3] | | | | | | | | | | N | |
|----------------------------|----------------|------|------------------|--------------------------------|-----------------------|------------------------------|----------------|------------------|------------------|-----------------|------------------------------|-------------------------------|------|-------|----|
| | | | | H ⁺ | Na ⁺ | NH ₄ ⁺ | K ⁺ | Mg ²⁺ | Ca ²⁺ | Cl ⁻ | NO ₃ ⁻ | SO ₄ ²⁻ | TIC | | |
| Wybrzeże miejskie | A | max | 7,02 | 134 | $0,5 \cdot 10^{-3}$ | 0,55 | 0,40 | 0,23 | 0,08 | 0,51 | 0,66 | 0,05 | 0,34 | 2,41 | 10 |
| | | śr. | 6,50 | 71 | $0,2 \cdot 10^{-3}$ | 0,25 | 0,21 | 0,09 | 0,05 | 0,25 | 0,37 | 0,03 | 0,20 | 1,58 | |
| | | min. | 6,30 | 30 | $0,1 \cdot 10^{-3}$ | 0,10 | 0,07 | 0,01 | 0,03 | 0,08 | 0,18 | 0,02 | 0,11 | 0,68 | |
| | T | max | 7,29 | 193 | $4,2 \cdot 10^{-3}$ | 0,36 | 0,45 | 0,24 | 0,09 | 0,37 | 0,66 | 0,05 | 0,27 | 1,99 | 24 |
| | | śr. | 6,25 | 53 | $0,8 \cdot 10^{-3}$ | 0,15 | 0,17 | 0,09 | 0,05 | 0,14 | 0,26 | 0,02 | 0,10 | 0,95 | |
| | | min. | 5,38 | 6 | $0,1 \cdot 10^{-3}$ | 0,04 | 0,01 | 0,01 | 0,03 | 0,04 | 0,03 | 0,01 | 0,02 | 0,11 | |
| | C | max | 7,04 | 1280 | $6,0 \cdot 10^{-3}$ | 2,63 | 0,51 | 0,20 | 0,09 | 2,37 | 2,24 | 0,10 | 3,06 | 11,69 | 10 |
| | | śr. | 6,07 | 239 | $1,6 \cdot 10^{-3}$ | 0,45 | 0,22 | 0,08 | 0,07 | 0,47 | 0,46 | 0,03 | 0,49 | 2,19 | |
| | | min. | 5,22 | 22 | $0,1 \cdot 10^{-3}$ | 0,04 | 0,01 | 0,03 | 0,03 | 0,05 | 0,05 | 0,01 | 0,01 | 0,17 | |
| Teren miejski w głębi lądu | A | max | 7,03 | 245 | $27,5 \cdot 10^{-3}$ | 2,37 | 1,02 | 0,74 | 0,65 | 0,96 | 2,20 | 0,42 | 3,69 | 10,88 | 14 |
| | | śr. | 4,89 | 119 | $4,1 \cdot 10^{-3}$ | 0,98 | 0,58 | 0,27 | 0,25 | 0,48 | 1,00 | 0,19 | 0,98 | 4,98 | |
| | | min. | 4,56 | 76 | $0,1 \cdot 10^{-3}$ | 0,29 | 0,26 | 0,05 | 0,02 | 0,04 | 0,22 | 0,02 | 0,27 | 1,97 | |
| | T | max | 7,40 | 326 | $2,6 \cdot 10^{-3}$ | 1,06 | 1,12 | 0,35 | 1,20 | 1,50 | 1,47 | 0,20 | 2,15 | 7,18 | 23 |
| | | śr. | 6,72 | 166 | $0,1 \cdot 10^{-3}$ | 0,47 | 0,52 | 0,16 | 0,17 | 0,53 | 0,59 | 0,07 | 0,79 | 3,32 | |
| | | min. | 5,58 | 34 | $0,1 \cdot 10^{-3}$ | 0,05 | 0,28 | 0,08 | 0,06 | 0,08 | 0,22 | 0,01 | 0,28 | 1,19 | |
| | C | max | - | - | - | 2,27 | 0,76 | 0,24 | 0,44 | 2,47 | 2,94 | 0,21 | 2,69 | 11,95 | 3 |
| | | śr. | - | - | - | 1,59 | 0,72 | 0,15 | 0,33 | 1,41 | 1,99 | 0,11 | 1,39 | 7,10 | |
| | | min. | - | - | - | 0,92 | 0,64 | 0,07 | 0,22 | 0,76 | 1,17 | 0,06 | 0,56 | 3,42 | |
| Teren wiejski | A | max | 7,15 | 275 | $51,3 \cdot 10^{-3}$ | 0,30 | 0,94 | 0,18 | 0,07 | 0,54 | 0,68 | 0,35 | 0,66 | 3,01 | 13 |
| | | śr. | 6,05 | 102 | $8,4 \cdot 10^{-3}$ | 0,16 | 0,31 | 0,05 | 0,04 | 0,17 | 0,23 | 0,09 | 0,31 | 1,49 | |
| | | min. | 4,29 | 29 | $0,1 \cdot 10^{-3}$ | 0,02 | 0,03 | 0,01 | 0,01 | 0,06 | 0,05 | 0,01 | 0,08 | 0,32 | |
| | T | max | 7,36 | 260 | $166,0 \cdot 10^{-3}$ | 4,91 | 1,43 | 0,66 | 0,36 | 1,39 | 3,77 | 0,25 | 2,96 | 16,94 | 24 |
| | | śr. | 6,19 | 52 | $14,0 \cdot 10^{-3}$ | 0,36 | 0,23 | 0,08 | 0,05 | 0,29 | 0,33 | 0,04 | 0,32 | 1,90 | |
| | | min. | 3,78 | 10 | $0,1 \cdot 10^{-3}$ | 0,02 | 0,02 | 0,01 | 0,01 | 0,03 | 0,01 | 0,01 | 0,06 | 0,22 | |
| | C | max | 7,51 | 500 | $0,5 \cdot 10^{-3}$ | 2,68 | 0,78 | 0,28 | 0,16 | 1,28 | 2,69 | 0,09 | 1,59 | 9,91 | 4 |
| | | śr. | 7,07 | 278 | $0,2 \cdot 10^{-3}$ | 0,79 | 0,42 | 0,13 | 0,08 | 0,45 | 0,82 | 0,04 | 0,56 | 3,44 | |
| | | min. | 6,29 | 55 | $0,1 \cdot 10^{-3}$ | 0,03 | 0,13 | 0,01 | 0,04 | 0,14 | 0,06 | 0,02 | 0,08 | 0,44 | |

Zależność wartości liczbowej parametru TIC od typu cyrkulacji

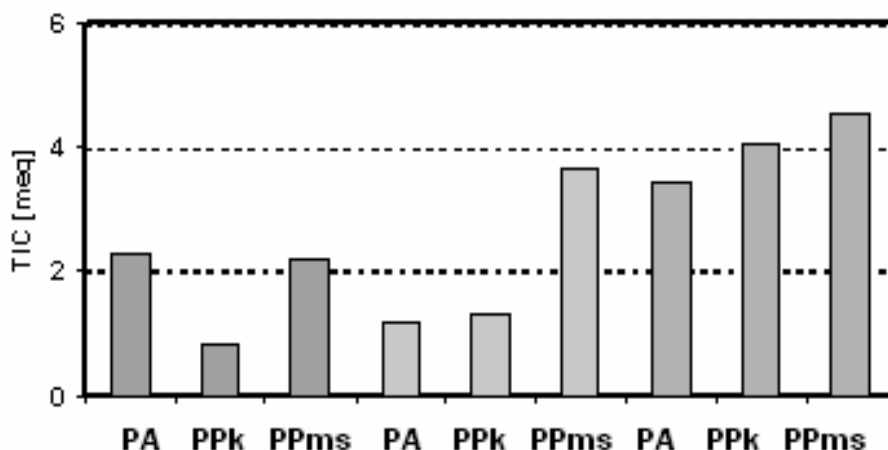
Zanieczyszczenie szronu w zależności od sytuacji synoptycznej nie było zbyt zróżnicowane. Wartość TIC w próbkach szronu wynosiła 3,35 meq/dm³ w cyklonalnych sytuacjach pogodowych, następnie w sytuacjach antycyklonalnych (2,83 meq/dm³) i najmniejsza w sytuacjach przejściowych (2,04 meq/dm³). Prawdopodobną przyczyną takich relacji jest stosunkowo mała wydajność osadzania szronu przy charakterystycznym dla sytuacji cyklonalnych dość wyraźnym ruchu powietrza i zwiększonym zachmurzeniu. Na rysunku 6 przedstawiono wartości stężeń TIC w zależności od rodzaju cyrkulacji atmosferycznej.



Rys. 6. Zależność wartości liczbowej parametru TIC od charakteru cyrkulacji atmosferycznej:
 ■ - teren wiejski, □ - wybrzeże o charakterze miejskim, ▒ - teren miejski w głębi lądu;
 A - cyrkulacja antycyklonalna, T - cyrkulacja przejściowa, C - cyrkulacja cyklonalna

Zależność wartości liczbowej parametru TIC od pochodzenia masy powietrznej

Rodzaj masy powietrznej nie wywiera decydującego wpływu na poziom stężeń zanieczyszczeń w próbkach szronu. Największe wartości TIC występują w masie PPMs, następnie w PA i PPK (odpowiednio: 2,68; 2,29 i 1,98 meq/dm³). Mniejsze zanieczyszczenie szronu w masie PPK niż w PPMs może łączyć się z większą intensywnością tworzenia szronu w masie PPK z uwagi na stosunkowo małą zawartość pary wodnej w troposferze, powodującą zmniejszenie natężenia promieniowania zwrotnego atmosfery. Na rysunku 7 przedstawiono zależność wartości TIC od rodzaju mas atmosferycznych.



Rys. 7. Zależność wartości liczbowej parametru TIC od rodzaju mas powietrza: ■ - teren wiejski, ■ - wybrzeże o charakterze miejskim, ■ - teren miejski w głębi lądu

Wnioski

Najmniejsze wartości $nssSO_4^{2-}/SO_4^{2-}$ i $nssCa^{2+}/Ca^{2+}$ stwierdzono na terenie nizinym o charakterze miejskim zlokalizowanym w pobliżu wybrzeża Morza Bałtyckiego (Gdańsk), ponieważ udział (wkład) jonów SO_4^{2-} i Ca^{2+} pochodzących z soli morskich jest tu największy.

Nadmiar jonów Cl^- (niepochodzących z soli morskiej) może wynikać z absorpcji gazowego HCl przez krople wody np. z mgły, która, gdy temperatura spadnie poniżej $0^\circ C$, osadza się w formie kryształów sadzi lub szronu. HCl może powstawać w reakcji gazu o charakterze kwaśnym z solami morskimi. Reakcje te mogą zachodzić na małych wysokościach (blisko poziomu morza), a gazowy HCl może zostać przetransportowany na wyższe poziomy. Nadmiar potasu można wytłumaczyć tym, iż jest on głównym składnikiem nawozów oraz jest obecny w nawiewanej ziemi. Innym możliwym źródłem K^+ jest roślinność. Stwierdzono, że wartość stosunku Ca^{2+}/Na^+ była zazwyczaj znacznie większa niż w wodzie morskiej. Może to być spowodowane tym, iż podstawowym źródłem wapnia jest kurz w powietrzu pochodzący z powierzchni budynków, zużytych betonowych elementów (chodniki, jezdnia, krawężniki) oraz fabryki cementu. Mniejszy udział jonów Ca^{2+} w próbkach sadzi w porównaniu z próbkami mgły może być wytłumaczony mniejszą aktywnością w dziale budownictwa oraz mniejszą zawartością cząstek w powietrzu w okresie zimowym (bardziej mokra ziemia, zmarznięta ziemia, pokrywa śnieżna).

Różnice między wartościami pH i pAi były większe w próbkach sadzi w porównaniu ze szronem oraz na terenach górzystych w porównaniu z terenem nizinym, co wskazuje na to, że woda powstała z sadzi została zobojętniona przez NH_3 i/lub $CaCO_3$ w większym stopniu niż szron.

Im mniejsza wydajność szronu, tym większe zateżenie zanieczyszczeń w jednostkowej objętości stopionego osadu. Wydajność szronu jest z reguły mniejsza niż rosy, bo w niskiej temperaturze powietrza zawartość pary wodnej jest znacząco mniejsza niż w temperaturze wysokiej. Ciśnienie stanu nasycenia w temperaturze $+10^{\circ}\text{C}$ wynosi ok. 12 hPa, w temperaturze 0°C ok. 6,1 hPa, a w temperaturze -10°C tylko ok. 3 hPa. Oznacza to, że wydajność osadu przy jednostkowym spadku temperatury w stanie nasycenia parą wodną w temperaturze ok. 0°C jest ok. 2 razy mniejsza niż w temperaturze $+10^{\circ}\text{C}$, a w temperaturze -10°C 4 razy mniejsza.

Szron tworzy się głównie w chłodnej części roku, gdy emisja zanieczyszczeń jest sezonowo zwiększona oraz przeważa stała równowaga termiczna utrudniająca dyspersję zanieczyszczeń. Z drugiej strony występuje wtedy zwiększona częstość intensywnej cyrkulacji atmosferycznej, powodująca przemieszczanie się zanieczyszczeń na większe odległości niż w cieplej części roku.

W Polsce zarówno sadz, jak i szron są bardziej zanieczyszczone ($\text{TIC} = 2,83$ i $1,15 \text{ meq/dm}^3$ kolejno) niż opad atmosferyczny ($\text{TIC} = 0,367 \text{ meq/dm}^3$). Duże różnice pojedynczych wyników dotyczących szronu i sadzi wynikają z charakterystyki miejsca pobierania i sytuacji synoptycznej podczas tych zjawisk.

Podziękowania

Praca naukowa finansowana ze środków na naukę w latach 2008-2010 jako projekt badawczy (N N305 231035).

Literatura

- [1] Bac S. i Rojek M.: Meteorologia i klimatologia w inżynierii środowiska. Wydawnictwo Akademii Rolniczej we Wrocławiu, Wrocław 1999.
- [2] Fisak J., Chum J., Vojta J. i Tesar M.: J. Hydrol. Hydromech., 2001, **49**, 187-199.
- [3] Migala K., Liebersbach J. i Sobik M.: Atmos. Environ., 2002, **64**, 63-73.
- [4] Duncan L.C.: Environ. Sci. Technol., **26**, 61-66, 1992.
- [5] Ferrier R.C., Jenkins A. i Elston D.A.: Environ. Pollut., 1995, **87**, 259-266.
- [6] Berg N., Dunn P. i Fenn M.: Atmos. Environ., 1991, **25A**, 915-926.
- [7] Puxbaum H. i Tschewenka W.: Atmos. Environ., 1998, **32**, 4011-4020.
- [8] Foster J.R., Pribush R.A. i Carter B.H.: Atmos. Environ., 1990, **24A**, 2229-2236.
- [9] Namieśnik J., Jamróiewicz Z., Pilarczyk M. i Torres L.: Przygotowanie próbek środowiskowych do analizy. WNT, Warszawa 2000.
- [10] Błaś M., Polkowska Ż., Sobik M., Klimaszewska K., Nowiński K. i Namieśnik J.: Wykorzystanie różnych form opadów i osadów atmosferycznych do oceny zanieczyszczenia środowiska w różnych regionach geograficznych polski - część I - Mgła. Chem. Dydak. Ekol. Metrol., 2008, **13**(1/2), 81-93.
- [11] Polkowska Ż., Błaś M., Sobik M., Klimaszewska K., Małek S i Namieśnik J.: Wykorzystanie różnych form opadów i osadów atmosferycznych do oceny zanieczyszczenia środowiska w różnych regionach geograficznych polski - część II - Rosa. Ecol. Chem. Eng. S, 2008, **15**(4), 529-560.

VARIOUS FORMS OF ATMOSPHERIC PRECIPITATION AND DEPOSITS AS A MEASURE OF ENVIRONMENTAL POLLUTION IN DIFFERENT GEOGRAPHIC REGIONS OF POLAND PART III - HOARFROST AND RIME

Abstract: Research of hoarfrost and rime samples was made in order to determine the concentration level of selected organic and inorganic compounds. The samples were collected at nine sampling points in Poland. The

sampling sites were divided according to the type of land topography: rural, inland urban and coastal urban areas (hoarfrost); mountain top, mountain concave and coastal urban areas (rime). The concentration levels of the following analytes were determined: cations (NH_4^+ , Ca^{2+} , K^+ , Mg^{2+} , Na^+), anions (Cl^- , F^- , Br^- , NO_2^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-}), formaldehyde and sum of phenols. The samples were also analyzed for pH and conductivity. The obtained results can be a source of information about the state of environment in urban agglomerations (highly urbanized regions) and rural areas. The conducted analyses confirmed the relationships between concentration levels of the determined compounds and such factors, as: land topography (sampling site) and meteorological conditions prevailing during the sampling period.

Keywords: hoarfrost, rime, pollutants, meteorological conditions