



GŁÓWNY INSPEKTORAT OCHRONY ŚRODOWISKA

**Monitoring prekursorów ozonu w stacji
tła krajowego „Bory Tucholskie”
– raport za rok 2020**



Praca wykonana w Głównym Inspektoracie Ochrony Środowiska na potrzeby realizacji programu Państwowego Monitoringu Środowiska, sfinansowana ze środków Narodowego Funduszu Ochrony Środowiska i Gospodarki Wodnej.

Bydgoszcz, 2021



Monitoring prekursorów ozonu w stacji tła krajowego „Bory Tucholskie” – raport za rok 2020.

Opracowanie:
Joanna Kozakiewicz
Starszy Specjalista
Regionalny Wydział Monitoringu Środowiska w Bydgoszczy
GIOŚ Warszawa

Spis treści

1.	Wprowadzenie.....	7
2.	Emisja prekursorów ozonu.	8
2.1.	Emisja tlenków azotu.....	8
2.2.	Emisja niemetanowych lotnych związków organicznych.	10
2.3.	Emisja tlenku węgla.....	12
3.	Ozon.	13
3.1.	Tworzenie i transport ozonu w stratosferze.....	13
3.2.	Lokalne tworzenie ozonu w troposferze	14
3.3.	Zagrożenia zdrowotne oraz wpływ na roślinność.	16
3.4.	Smog fotochemiczny.	16
4.	Prekursory ozonu.	17
4.1.	Formaldehyd.	17
	Stężenia formaldehydu w powietrzu.	20
4.2.	Związki pochodzenia biogenego.....	21
4.3.	Emisja związków pochodzenia biogenego.	23
4.3.1.	Stres biotyczny – biologiczna rola terpenów.	23
4.3.2.	Stres abiotyczny – wpływ warunków środowiskowych.	24
4.4.	Związki pochodzenia antropogenicznego oraz ich emisja.	25
5.	Wpływ warunków meteorologicznych na rozprzestrzenianie się zanieczyszczeń.	28
6.	Wpływ warunków meteorologicznych na przemiany fotochemiczne.	28
7.	Stacja Bory Tucholskie.....	28
8.	Metodyka badań.	31
9.	Wyniki.....	37
10.	Omówienie wyników.	42
10.1.	Ocena jakości powietrza w Borach Tucholskich.	42
10.2.	Stężenia średnioroczne prekursorów ozonu.....	45
10.2.1.	Związki oznaczane przez system AirmoOzone.	45
10.2.2.	Związki zalecane do monitorowania.....	46
10.3.	Stężenia dobowe i sezonowe ozonu prekursorów ozonu.	49
10.3.1.	Stężenia dobowe dla związków oznaczanych przez system AirmoOzone, w tym związków zalecanych do monitorowania.....	49
10.3.2.	Stężenia dobowe w rozbiu na sezony dla związków oznaczanych przez system AirmoOzone, w tym związków zalecanych do monitorowania.	51

10.3.3.	Stężenia sezonowe dla związków oznaczanych przez system AirmoOzone, w tym związków zalecanych do monitorowania.....	56
10.4.	Wpływ warunków meteorologicznych na stężenia prekursorów ozonu.....	61
10.4.1.	Stężenia dobowe dla związków oznaczanych przez system AirmoOzone, w tym związków zalecanych do monitorowania.....	61
10.4.2.	Stężenia sezonowe dla związków oznaczanych przez system AirmoOzone, w tym związków zalecanych do monitorowania.....	61
11.	Podsumowanie.....	65
12.	Wnioski.....	69

Spis rycin

Ryc.1. Udział poszczególnych sektorów w emisji NO _x w 2019 roku .	10
Ryc.2. Udział poszczególnych sektorów w emisji NMLZO w 2019 roku	10
Ryc. 3. Udział poszczególnych sektorów w emisji CO w 2019 roku	12
Ryc. 4. Pełny cykl powstawania ozonu	16
Ryc. 5. Tworzenie formaldehydu w reakcji z udziałem alkanów/OH/NO	19
Ryc. 6. Tworzenie formaldehydu w reakcji z udziałem izoprenu/OH/NO	20
Ryc. 7. Struktura 3D izoprenu	21
Ryc. 8. Struktura 3D limonenu	22
Ryc. 9. Struktura 3D α-pinenu	22
Ryc. 10. Porównanie struktur α-pinenu (po lewej stronie) i β-pinenu (po prawej stronie)	23
Ryc. 11. Emisja lotnych związków organicznych, w odpowiedzi na stres biotyczny i abiotyczny	25
Ryc. 12. Struktura benzenu	26
Ryc. 13. Struktura toluenu	27
Ryc. 14. Struktura ksylenu	27
Ryc. 15. Struktura etylobenzenu	27
Ryc. 16. Widok stacji Bory Tucholskie	29
Ryc. 17. Lokalizacja szczegółowa stacji Bory Tucholskie, na podkładzie satelitarnym	31
Ryc. 20. Przykładowe tablice czasów retencji dla modułu AirmoVOC C2-C6 i AirmoVOC C6-C12	35
Ryc. 21. Przykładowy chromatogram kalibracyjny - moduł AirmoHCHO	36
Ryc. 22. Tablica substancji nowego modułu AirmoHCHO	37
Ryc. 23. Klasy stref w województwie kujawsko-pomorskim, uzyskane w wyniku rocznej oceny jakości powietrza za rok 2020, określone dla ochrony zdrowia według poziomów dopuszczalnych (A) i poziomów docelowych (B)	44
Ryc. 24. Klasy stref w województwie kujawsko-pomorskim, uzyskane w wyniku rocznej oceny jakości powietrza za rok 2020, określone dla ochrony zdrowia według poziomu celu długoterminowego i poziomu docelowego	44
Ryc. 25. Klasy stref w województwie kujawsko-pomorskim, uzyskane w wyniku rocznej oceny jakości powietrza za rok 2020, określone dla ochrony roślin według poziomów dopuszczalnych [66]	45
Ryc. 26. Klasy stref w województwie kujawsko-pomorskim, uzyskane w wyniku rocznej oceny jakości powietrza za rok 2020, określone dla ochrony roślin według poziomu celu długoterminowego i poziomu docelowego	45
Ryc. 27. Wykresy stężeń średniodobowych dla monoterpenów i izoprenu dla okresu letniego wraz z liniami trendu, na stacji Bory Tucholskie w 2020 r.	56
Ryc. 28. Średnie sezonowe stężenia sumy związków biogenych, BTX, związków C ₂ – C ₆ i C ₆ – C ₁₂ , zalecanych do monitorowania zgodnie z RMiKŚ 2020 poz. 2279 oraz formaldehydu na stacji Bory Tucholskie dla poszczególnych okresów w 2020 roku.	60
Ryc. 29. Średnie sezonowe wartości parametrów meteorologicznych dla poszczególnych okresów w 2020 roku na stacji Bory Tucholskie.	62

Spis tabel

Tabela 1. Emisja tlenków azotu w Polsce w wybranych latach	9
Tabela 2. Emisja NMLZO w Polsce w wybranych latach	11
Tabela 3. Emisja tlenku węgla w Polsce w wybranych latach	13
Tabela 4. Normy zanieczyszczenia powietrza ze względu na ochronę roślin.....	37
Tabela 5. Normy zanieczyszczenia powietrza ze względu na ochronę zdrowia ludzi.	38
Tabela 6. Poziomy informowania społeczeństwa oraz alarmowy dla ozonu.	38
Tabela 7. Parametry statystyczne dla wszystkich 33 związków, oznaczonych przez moduł AirmoVOC C2-C6, na stacji Bory Tucholskie w 2020 roku.	39
Tabela 8. Parametry statystyczne dla wszystkich 55 związków, oznaczonych przez moduł AirmoVOC C6-C12, na stacji Bory Tucholskie w 2020 roku.	40
Tabela 9. Parametry statystyczne dla związków zalecanych do monitorowania, zgodnie z RMKiŚ 2020 poz. 2279, w rozbiu na 19 związków oznaczonych przez moduł AirmoVOC C2-C6, 11 związków oznaczonych przez moduł AirmoVOC C6-C12 oraz 1 związek oznaczony przez moduł Airmo HCHO , na stacji Bory Tucholskie w 2020 roku.....	41
Tabela 10. Podsumowanie parametrów statystycznych dla wszystkich związków oznaczonych przez zestaw do pomiarów prekursorów ozonu, związków zalecanych do monitorowania, zgodnie z RMKiŚ 2020 poz. 2279 oraz związków z grupy BTX i związków biogennych, na stacji Bory Tucholskie, w 2020 roku.....	41
Tabela 11. Parametry statystyczne dla podstawowych zanieczyszczeń gazowych oraz danych meteorologicznych, oznaczonych na stacji Bory Tucholskie w 2020 roku.	42
Tabela 12. Różnica pomiędzy stężeniami z okresu i zimowego dla 31 związków zalecanych do monitorowania, zgodnie z RMKiŚ 2020 poz. 2279.	55
Tabela 13. Współczynniki korelacji dla trzech grup związków, względem formaldehydu dla wybranych przedziałów czasowych.	58
Tabela 14. Średnie stężenia analizowanych związków w poszczególnych zakresach promieniowania.	63
Tabela 15. Średnie stężenia analizowanych związków w poszczególnych zakresach wilgotności.	63
Tabela 16. Średnie stężenia analizowanych związków w poszczególnych zakresach temperatury powietrza.....	63

1. Wprowadzenie.

Lotne związki organiczne¹ (*ang. Volatile Organic Compounds - VOC*) są związkami organicznymi emitowanymi do środowiska, zarówno z procesów związanych z działalnością człowieka – antropogenicznych, jak i również z procesów naturalnych – biogenicznych:

- mogą powstawać w wyniku działalności przemysłu przede wszystkim z wydobywania, obróbki i spalania paliw kopalnych oraz transportu drogowego, powietrznego i morskiego a także z hutnictwa, przemysłu chemii organicznej, produkcji i stosowania rozpuszczalników, przemysłu spożywczego, rolnictwa czy utylizacji odpadów;
- mogą powstawać w procesach naturalnych takich jak: wegetacja wybranych gatunków roślin, pożary lasów, wybuchy wulkanów czy erupcje gejzerów.

W aktach prawnych istnieje kilka definicji lotnych związków organicznych. Definicja zaczerpnięta ze słownika definicji, skrótów i akronimów związanych ze środowiskiem Agencji Ochrony Środowiska (EPA, *Environmental Protection Agency*), definiuje je jako wszelkie związki składające się z węgla, z wyłączeniem tlenku węgla i dwutlenku węgla, uczestniczących w reakcjach fotochemicznych w atmosferze, za wyjątkiem związków niereaktywnych fotochemicznie, wskazanych przez EPA. Lotne związki organiczne są również definiowane jako te, których budowa umożliwia parowanie w normalnych warunkach atmosferycznych temperatury i ciśnienia. Jest to ogólna definicja, którą stosuje się w literaturze naukowej zarówno do substancji w środowisku wewnątrz budynków jak i powietrza atmosferycznego w warunkach zewnętrznych. Unia Europejska formułuje natomiast definicję lotnych związków organicznych, w oparciu o temperaturę wrzenia a nie w oparciu o lotność. Według tego kryterium, LZO stanowi każda substancja organiczna, której temperatura wrzenia jest mniejsza lub równa 250°C, w warunkach standardowych ciśnienia atmosferycznego [1].

Zgodnie Rozporządzeniem Ministra Klimatu i Środowiska z 17 grudnia 2020 roku, w sprawie dokonywania oceny poziomów substancji w powietrzu, definicja lotnych związków organicznych jest następująca: są to związki organiczne pochodzące ze źródeł antropogenicznych i biogenicznych, inne niż metan, które są zdolne do produkowania utleniaczy fotochemicznych w reakcjach z tlenkami azotu przy udziale światła słonecznego.

Dyrektywa 2002/3/WE w sprawie ozonu w otaczającym powietrzu (Dz. Urz. WE L 67 z 9 marca 2002 roku), definiuje prekursorzy ozonu jako „substancje mające udział, w tworzeniu ozonu w warstwie przyziemnej, z których niektóre wymienione są w załączniku VI”. Dodatkowo, posiada ona zapisy mówiące, że każde Państwo Członkowskie zapewnia, że na jego terytorium jest zainstalowana i działa co najmniej jedna stacja pomiarowa, w celu dostarczania danych dotyczących stężeń prekursorów ozonu. Każde Państwo Członkowskie decyduje o liczbie i lokalizacji stacji, w których dokonywane mają być pomiary prekursorów ozonu. Dyrektywa ta znalazła swoje odzwierciedlenie w zapisach Rozporządzenia Ministra Klimatu i Środowiska w sprawie dokonywania oceny poziomów substancji w powietrzu (Dz. U. 2020 poz. 2279). W załączniku nr 5 do Rozporządzenia zostały wymienione związki, które Polska ma obligatoryjny obowiązek badać na jednej stacji w kraju. Węglowodory, których pomiary są zalecane to:

- | | |
|----------|-----------|
| ➤ etan | ➤ i-butan |
| ➤ etylen | ➤ 1-buten |

¹ W odniesieniu do lotnych związków organicznych stosowane są różne skróty oraz akronimy takie jak: LZO, VOC oraz prekursorzy ozonu.

- | | |
|------------|----------------------------------|
| ➤ acetylen | ➤ trans-2-buten |
| ➤ propan | ➤ cis-2-buten |
| ➤ propylen | ➤ 1,3-butadien |
| ➤ n-butan | ➤ n-pentan |
| ➤ i-pentan | ➤ toluen |
| ➤ 1-penten | ➤ etylobenzen |
| ➤ 2-penten | ➤ m+p-ksylen |
| ➤ izopren | ➤ o-ksylen |
| ➤ n-heksan | ➤ 1,2,4-trimetylobenzen |
| ➤ i-heksan | ➤ 1,2,3-trimetylobenzen |
| ➤ n-heptan | ➤ 1,3,5-trimetylobenzen |
| ➤ n-oktan | ➤ formaldehyd |
| ➤ i-oktan | ➤ węglowodory niemetalowe ogółem |
| ➤ benzen | |

Oprócz węglowodorów, w powyższym załączniku wymienione zostały również tlenki azotu oraz tlenek węgla.

Wiele lotnych związków organicznych jest niebezpiecznych dla zdrowia ludzi i może powodować szkody dla środowiska. Ich zdolność do negatywnego oddziaływania na zdrowie ludzi różni się w zależności od stopnia ich toksyczności. Efekt oddziaływania na organizmy żywe może mieć skutki zarówno krótko jak i długoterminowe. Substancje te występują w środowisku w dość niskich stężeniach, dlatego objawy rozwijają się dość wolno, a dla wielu węglowodorów w ogóle nie został poznany wpływ na organizm ludzki. Tak jak w przypadku innych zanieczyszczeń zasięg, jak i charakter wpływu będzie uzależniony od wielu czynników, z uwzględnieniem poziomu i czasu trwania ekspozycji.

Lotne związki organiczne są grupą substancji, która niekorzystnie wpływa na jakość powietrza atmosferycznego. W wyniku reakcji fotochemicznych inicjowanych światłem słonecznym, związki te wytwarzają między innymi ozon troposferyczny, a także mają istotny udział w powstawianiu zjawiska zwanego smogiem fotochemicznym [1]. Ozon troposferyczny powstaje on w wyniku złożonych reakcji fotochemicznych z udziałem prekursorów ozonu, emitowanych do atmosfery ze źródeł antropogenicznych oraz biogennych. Głównymi prekursorami ozonu są tlenki azotu (NO_x) oraz niemetalowe lotne związki organiczne (NMVOC). W skali globalnej również metan (CH_4) oraz tlenek węgla (CO), odrywają rolę w tworzeniu ozonu troposferycznego.

Ze względu na negatywne oddziaływanie LZO wprowadzono szereg przepisów prawnych limitujących ilość tych substancji w gotowych produktach oraz ograniczających ich dopuszczalną emisję do powietrza z instalacji przemysłowych. Ponadto, zobowiązano kraje europejskie do prowadzenia systematycznego monitoringu lotnych związków organicznych na stacjach pomiarów zanieczyszczeń.

2. Emisja prekursorów ozonu.

2.1. Emisja tlenków azotu.

Największym źródłem emisji tlenków azotu w 2019 roku było spalanie paliw w transporcie, które odpowiada za 41% emisji. Kolejnym znaczącym źródłem emisji było spalanie paliw w przemyśle energetycznym, stanowiące w bilansie 20% oraz inne sektory m.in. emisja z gospodarstw domowych - 17% emisji. Udziały sektorów w krajowej emisji NO_x w 2019 roku, pokazano na rycinie 1.

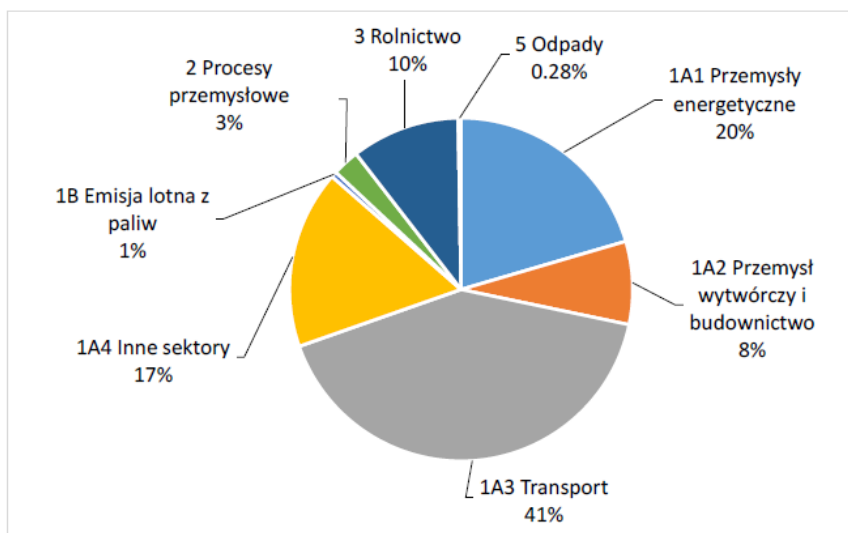
Wielkość emisji tlenków azotu zmniejszyła się od 1990 roku, o 39%. Zmiany zapoczątkowane były przez załamanie się przemysłu ciężkiego w końcu lat 80-tych i na początku lat 90-tych XX w. Od końca lat

90-tych, największym źródłem emisji tlenków azotu jest spalanie paliw w transporcie drogowym, z którego emisja systematycznie rośnie. Spowodowane jest to głównie zwiększeniem liczby pojazdów o 287% od roku 1990 i – co za tym idzie zużycia paliwa (w tym benzyny, oleju napędowego, LPG i CNG), o 248%.

Sumaryczna wielkość emisji tlenków azotu w 2019 roku zmalała o 6% w stosunku do 2018 roku. Największy spadek emisji zaobserwowano w sektorze energetyki zawodowej - o 10%, co wynikało z wdrożenia przez operatorów zaostrożonych standardów emisyjnych. Dane o emisji tlenków azotu przedstawiono w tabeli 1. [2].

Tabela 1. Emisja tlenków azotu w Polsce w wybranych latach [2].

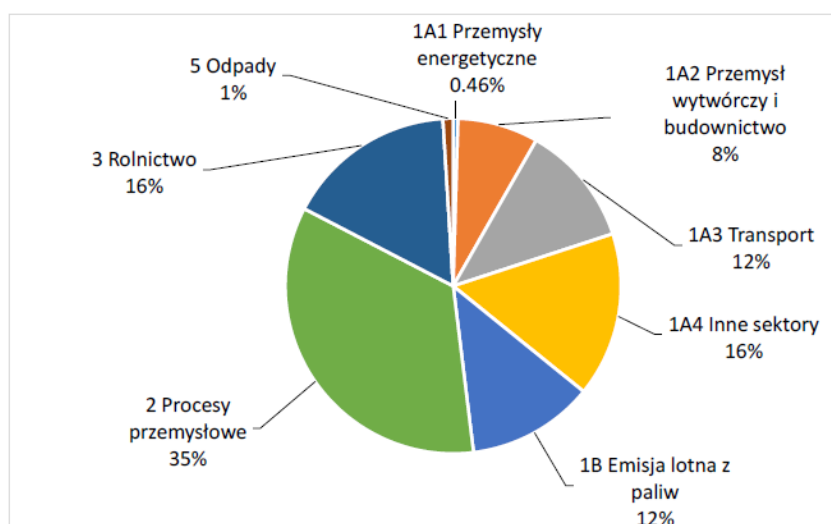
Źródło emisji wg kategorii NFR	1990 Gg	2005 Gg	2010 Gg	2018 Gg	2019 Gg
Ogółem	1116,85	886,20	877,46	725,37	681,52
1. Energia	1001,68	802,97	790,96	628,82	592,77
A. Spalanie paliw	997,78	797,46	786,02	625,02	589,15
1. Przemysły energetyczne	579,02	304,05	280,19	155,60	139,47
2. Przemysł wytwórczy i budownictwo	69,09	64,16	54,08	53,45	53,35
3. Transport	214,62	249,39	295,54	291,25	281,64
4. Inne sektory	135,05	179,85	156,22	124,72	114,69
B. Emisja lotna z paliw	3,90	5,51	4,94	3,80	3,62
1. Lotna emisja z paliw stałych	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
2. Lotna emisja z systemu gazu ziemnego i ropy naftowej	3,89	5,51	4,93	3,79	3,62
2. Procesy przemysłowe	12,93	15,95	15,39	17,53	17,27
A. Produkty mineralne	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
B. Przemysł chemiczny	8,00	13,63	13,04	14,62	14,64
C. Produkcja metali	4,28	1,42	1,39	1,90	1,63
D. Stosowanie rozpuszczalników i innych produktów	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
G. – L. Inne	0,65	0,90	0,97	1,02	1,00
3. Rolnictwo	100,63	65,84	69,57	76,90	69,59
B. Nawozy naturalne	8,46	5,18	4,42	4,89	4,93
D. Gleby rolne	92,09	60,60	65,13	71,98	64,63
F. Spalanie resztek roślinnych	0,08	0,07	0,02	0,02	0,03
5. Odpady	1,62	1,44	1,53	2,12	1,89
A. Składowiska odpadów stałych	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
C. Spopielanie i otwarte spalanie odpadów	1,62	1,44	1,53	2,12	1,89
D. Gospodarka ściekami	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
E. Inne	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00



Ryc.1. Udział poszczególnych sektorów w emisji NO_x w 2019 roku [2].

2.2. Emisja niemetanowych lotnych związków organicznych.

Największy udział w emisji NMLZO ma emisja z procesów przemysłowych, tj. wynosząca 35%, z której większość pochodzi ze stosowania rozpuszczalników i innych produktów. Istotnymi źródłami NMLZO są również sektory rolnictwa oraz inne sektory, z udziałem obu po 16%. Emisje niemetanowych lotnych związków organicznych ze źródeł naturalnych (lasów), szacuje się na rok 2019 na poziomie 279 Gg. Zgodnie zapisami dyrektywy NEC (Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2016/2284 z dnia 14 grudnia 2016 r. w sprawie redukcji krajowych emisji niektórych rodzajów zanieczyszczeń atmosferycznych, zmiany dyrektywy 2003/35/WE oraz uchylecia dyrektywy 2001/81/WE), emisja ta nie jest ani wliczana do sumy krajowej ani uwzględniana przy rozliczaniu celów redukcji emisji, dlatego raportuje się ją osobno. Udziały sektorów w krajowej emisji NMLZO w 2019 roku, pokazano na rycinie 2.



Ryc.2. Udział poszczególnych sektorów w emisji NMLZO w 2019 roku [2].

Emisja NMLZO w 2019 roku zmniejszyła się o 18% w stosunku do 1990 roku i o 5% w stosunku do 2018 roku. Największy spadek emisji (o 14,1 Gg), nastąpił w sektorze stosowania rozpuszczalników i innych produktów. Wynika to głównie ze znacznego spadku zużycia farb na bazie rozpuszczalników. Z kolei w

rolnictwie, nastąpił wzrost emisji o około 2% w stosunku do 2018 roku, związany ze zwiększeniem pogłowia bydła (o 1,5%) i drobiu (o 2%) oraz powierzchni upraw zbóż o blisko 3%. Dane o emisji niemetanowych lotnych związków organicznych przedstawiono w tabeli 2. [2].

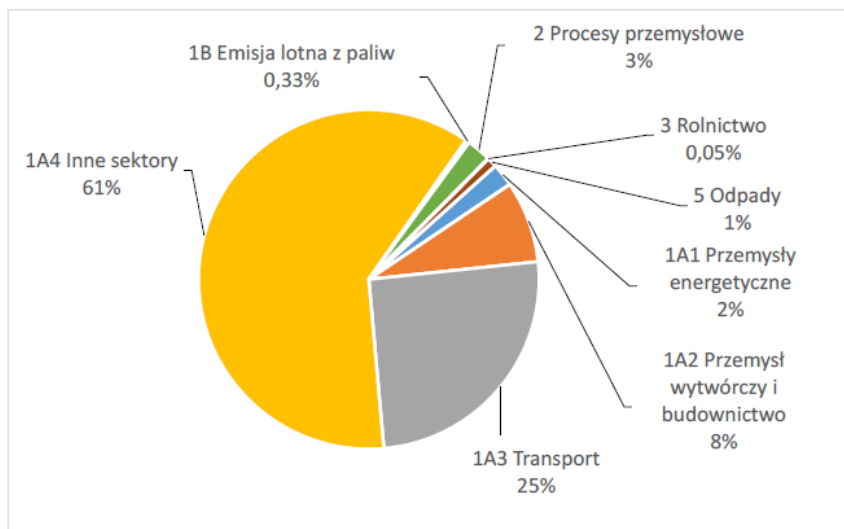
Tabela 2. Emisja NMLZO w Polsce w wybranych latach [2].

Źródło emisji wg kategorii NFR	1990	2005	2010	2018	2019
	Gg	Gg	Gg	Gg	Gg
Ogółem	791,70	765,80	738,14	679,77	647,07
1. Energia	501,23	411,71	388,59	333,05	311,00
A. Spalanie paliw	355,05	304,92	293,84	244,49	231,91
1. Przemysły energetyczne	5,10	2,73	3,00	3,01	3,00
2. Przemysł wytwórczy i budownictwo	34,07	31,75	33,36	48,37	50,31
3. Transport	161,34	112,49	96,58	77,58	75,82
4. Inne sektory	154,54	157,94	160,90	115,52	102,79
B. Emisja lotna z paliw	146,18	106,79	94,75	88,57	79,09
1. Lotna emisja z paliw stałych	131,62	90,08	72,32	62,49	52,66
2. Lotna emisja z systemu gazu ziemnego i ropy naftowej	14,57	16,71	22,43	26,07	26,43
2. Procesy przemysłowe	120,37	247,26	248,22	236,24	223,68
A. Produkty mineralne	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
B. Przemysł chemiczny	1,49	2,84	2,98	4,01	5,87
C. Produkcja metali	1,89	1,07	1,04	1,23	1,15
D. Stosowanie rozpuszczalników i innych produktów	73,66	202,03	203,07	180,20	166,13
G. – L. Inne	43,33	41,33	41,13	50,80	50,54
3. Rolnictwo	162,32	98,95	93,69	103,79	106,05
B. Nawozy naturalne	153,86	92,88	87,57	97,95	99,58
D. Gleby rolne	8,44	6,05	6,12	5,84	6,47
F. Spalanie resztek roślinnych	0,02	0,01	0,00	0,01	0,01
5. Odpady	7,78	7,88	7,65	6,68	6,33
A. Składowiska odpadów stałych	5,41	5,25	4,94	4,00	3,91
C. Spopielanie i otwarte spalanie odpadów	2,33	2,60	2,67	2,66	2,40
D. Gospodarka ściekami	0,04	0,03	0,03	0,03	0,03
E. Inne	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
11. Źródła naturalne*	228,31	243,17	266,36	276,86	278,59

*Emisja nie wliczana do sumy krajowej

2.3. Emisja tlenku węgla.

W 2019 roku największym źródłem emisji tlenku węgla było spalanie paliw w innych sektorach, do których należą małe źródła spalania, takie jak gospodarstwa domowe, które odpowiadają za 61% krajowej emisji tlenku węgla. Innym znaczącym źródłem emisji tlenku węgla jest transport, który odpowiada za 25% emisji krajowej. Na rycinie 3. przedstawiono udziały sektorów w krajowej emisji CO w 2019 roku.



Ryc. 3. Udział poszczególnych sektorów w emisji CO w 2019 roku [2].

Emisja tlenku węgla w 2019 roku zmniejszyła się o 39% od 1990 roku, a w stosunku do roku 2018 o 9%. Spadek emisji tlenku węgla o 12% z innych sektorów, w stosunku do 2018 roku, wynika z mniejszego zużycia węgla kamiennego i drewna w gospodarstwach domowych. W tabeli 3. przedstawiono wielkości emisji CO w wybranych latach [2].

Tabela 3. Emisja tlenu węgla w Polsce w wybranych latach [2].

Źródło emisji wg kategorii NFR	1990 Gg	2005 Gg	2010 Gg	2018 Gg	2019 Gg
Ogółem	3459,78	2960,93	2980,42	2318,29	2111,95
1. Energia	3386,04	2894,06	2922,71	2246,84	2042,27
A. Spalanie paliw	3378,49	2888,31	2915,81	2239,67	2035,34
1. Przemysły energetyczne	45,79	42,42	45,85	55,46	46,69
2. Przemysł wytwórczy i budownictwo	198,42	178,76	157,54	168,21	164,44
3. Transport	1232,26	788,91	701,80	549,22	533,43
4. Inne sektory	1902,02	1878,21	2010,62	1466,78	1290,77
B. Emisja lotna z paliw	7,55	5,76	6,90	7,16	6,93
1. Lotna emisja z paliw stałych	6,22	3,87	4,53	4,36	4,10
2. Lotna emisja z systemu gazu ziemnego i ropy naftowej	1,34	1,89	2,37	2,81	2,83
2. Procesy przemysłowe	54,54	48,72	39,29	50,07	49,36
A. Produkty mineralne	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
B. Przemysł chemiczny	12,86	11,96	10,94	15,67	17,86
C. Produkcja metali	34,91	29,41	20,78	27,32	24,40
D. Stosowanie rozpuszczalników i innych produktów	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
G. – L. Inne	6,77	7,36	7,57	7,08	7,10
3. Rolnictwo	2,30	1,93	0,53	0,69	1,01
B. Nawozy naturalne	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
D. Gleby rolne	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
F. Spalanie resztek roślinnych	2,30	1,93	0,53	0,69	1,01
5. Odpady	16,91	16,21	17,89	20,70	19,31
A. Składowiska odpadów stałych	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
C. Spopielanie i otwarte spalanie odpadów	16,91	16,21	17,89	20,70	19,31
D. Gospodarka ściekami	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
E. Inne	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

3. Ozon.

W atmosferze, wśród wszystkich zanieczyszczeń o charakterze utleniaczy, najważniejszy jest ozon ze względu na swoje właściwości toksyczne, powszechne występowanie i zwiększający się zasięg. W naturalnych warunkach, wysoka koncentracja ozonu występuje w warstwie atmosfery noszącej nazwę stratosfery. Na wysokości 25 km nad powierzchnią Ziemi jego stężenie jest największe i warstwa ta nosi nazwę ozonosfery. Ozon w stratosferze spełnia rolę niezwykle skutecznego filtra, zatrzymującego nadfioletową część widma absorpcyjnego promieniowania słonecznego. Natomiast ozon w troposferze, tj. ozon przyziemny, jest traktowany jako zanieczyszczenie wtórne, będące jednym z efektów zanieczyszczenia atmosfery [3].

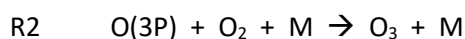
3.1. Tworzenie i transport ozonu w stratosferze

W stratosferze znajdują się dwie formy tlenu, zwykły tlen O_2 oraz ozon O_3 . W celu przekształcenia się jednej formy w drugą niezbędne jest promieniowanie UV. Podstawą tworzenia ozonu w stratosferze jest fotodysocjacja cząsteczki tlenu po absorpcji fotonu. Analogicznie, niszczenie ozonu O_3 następuje w wyniku fotolizy, warunkowanej promieniowaniem słonecznym. Energia promieniowania słonecznego potrzebna do rozbicia wiązania O_2 musi być wyższa (długość fali poniżej 240 nm) niż w przypadku tworzenia ozonu O_3 (długość fali poniżej 315 nm). Rozpad O_3 pod wpływem promieniowania o długości fali powyżej 315 nm prowadzi do powstania tlenu atomowego w stanie

podstawowym. Rozpad O_3 pod wpływem promieniowania krótkofalowego, o długości fali poniżej 315 nm, daje tlen w stanie wzbudzonym [3,4]. Powstający w reakcjach tlen atomowy przyczynia się do powstawania rodników hydroksylowych.

3.2. Lokalne tworzenie ozonu w troposferze

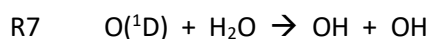
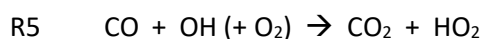
Mechanizm tworzenia ozonu w troposferze, chociaż bardzo dobrze znany, w praktyce pozostaje wyzwaniem, które bez wątpienia będzie wymagać jeszcze wielu lat badań, w celu jego dokładnego zrozumienia. Tworzenie fotochemiczne ozonu w atmosferze następuje w wyniku utleniania rodników hydroksylowych tlenku węgla (CO), metanu (CH_4) i węglowodorów niemietanowych (NMHC), w obecności tlenków azotów. Czas trwania procesów fotochemicznych w atmosferze jest dość krótki, rzędu od kilku do kilkudziesięciu minut [5]. Krótko mówiąc produkcja ozonu w troposferze opiera się zasadniczo na fotolizie NO_2 (reakcja R1) i późniejszej reakcji (R2) fotoproduktu $O(^1D)$ (atom tlenu w podstawowym stanie elektronowym) z O_2 , poprzez reakcję z udziałem fotoreagenta M:



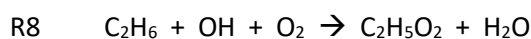
Trudność ze zrozumieniem produkcji O_3 w atmosferze wynika z wielu możliwości przekształcenia NO i NO_2 . Szybka konwersja między tymi dwoma związkami, pozwala traktować je jako mieszaninę chemiczną NO_x . Przykładowe reakcje przekształcenia NO do NO_2 :



Biorąc pod uwagę reakcje R1, R2 i R4, można obliczyć stosunek $[NO]/[NO_2]$, który jest zależny od lokalnego stężenia O_3 , stałej szybkości reakcji R4 oraz częstotliwości fotolizy dla reakcji R1. Stosunek ten umożliwia określenie równowagi dla stężenia O_3 . Powyższe procesy chemiczne są ważne, w szczególności w obszarach miejskich, jednakże nie stanowią one mechanizmu produkcji netto O_3 w troposferze. Po dodaniu tlenek węgla, który jest prekursorem ozonu, można napisać mechanizm tworzenia O_3 , zależny od prekursorów ozonu i NO_x (reakcje R5, R3, R2 i R1).



W tych reakcjach O_3 jest używany jako źródło rodnika hydroksylowego (OH), gdzie $O(^1D)$ jest tlenem w stanie wzbudzonym, powstałym w wyniku fotolizy przy długości fali < 320 nm. Obecność LZO (CO) i NO_x umożliwia regenerację OH i tworzenie O_3 , za pomocą fotolizy NO_2 . Ogólny mechanizm powstawania O_3 inicjowanego przez OH, może się również odnosić do reakcji z bardziej złożonymi związkami LZO, takimi jak alkanany.

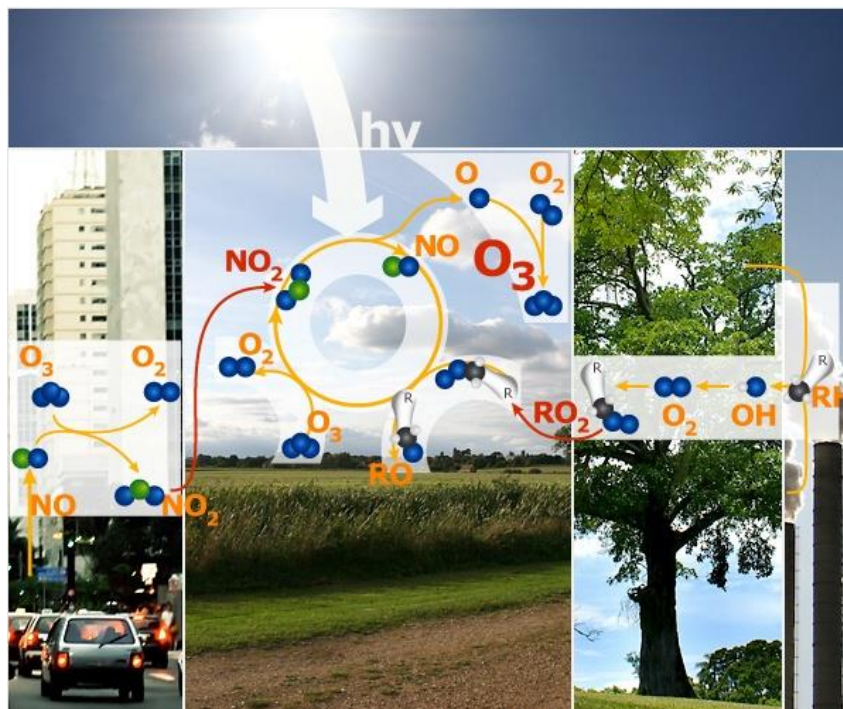


W tym przypadku $C_2H_5O_2$ reprezentuje członka grupy rodników, określanych jako organiczne rodniki peroksy RO_2 (R - grupa alikowa, allowa lub arylowa), z których wszystkie posiadają zdolność do konwersji NO do NO_2 . Organiczna chemia atmosfery pozostaje ogromnym wyzwaniem, do zrozumienia produkcji O_3 w troposferze [6].

Roczna zmienność stężenia ozonu w danym obszarze, zależy od wielu czynników, takich jak bliskość dużych źródeł emisji prekursorów ozonu, położenie geograficzne i panujące warunki meteorologiczne [7]. Budżet ozonu troposferycznego w danej lokalizacji, zależy zarówno od procesów fotochemicznych, jak i procesów fizycznych, w tym wytwarzania i niszczenia fotochemicznego ozonu, transportu z innych źródeł i usuwania z powierzchni ziemi [8,9].

Stężenie ozonu w powierzchniowej warstwie granicznej jest regulowane trzema procesami: transportem atmosferycznym, chemicznym wytwarzaniem i niszczeniem ozonu oraz osadzaniem na powierzchni w wyniku depozycji suchej i mokrej. Ozon jest fizycznie transportowany z otaczającego powietrza na powierzchnię, za pomocą turbulencji atmosferycznych. Procesy depozycji suchej ozonu w warstwach powierzchniowych i mieszania z wyższych warstw w atmosferze, odgrywają ważną rolę w regulacji ekspozycji ozonu na ekosystem i populację ludzką. Mieszanie w warstwach powierzchniowych jest napędzane przez wiatr oraz jego opór, natomiast głównymi czynnikami wpływającymi na depozycję na powierzchni są: absorpcja przez aparaty szparkowe roślin, absorpcja na powierzchni roślin bez aparatu szparkowego, promieniowanie słoneczne, temperatura powierzchni, procesy chemiczne wewnątrz korony drzew i roślin oraz osadzanie mokre [6].

Nie należy mylić różnych ról jakie pełni ozon w stratosferze i troposferze. W stratosferze chroni on przed szkodliwym promieniowaniem UV, natomiast w troposferze jest szkodliwy i wywołuje problemy zdrowotne [3]. Ozon troposferyczny jest uznawany za zagrażający ludzkiemu zdrowiu [10, 11]. Szacuje się, że liczba zgonów, związanych z ozonem stanowi 5-20% wszystkich zgonów związanych z zanieczyszczeniem powietrza [11, 18, 19, 20]. Ma on także szkodliwy wpływ na roślinność, powodując ich uszkodzenia, utrudnia pochłanianie dwutlenku węgla z atmosfery, a także wpływa na ich budowę [12, 13, 14]. Jest to również ważny gaz cieplarniany, określany jako trwały czynnik zanieczyszczający klimat [15, 16, 17]. Ozon ma stosunkowo krótki czas rozkładu w atmosferze, liczony w godzinach w zanieczyszczonych regionach miejskich, w których występują wysokie stężenia jego prekursorów. Natomiast czas rozkładu w troposferze wolnej od jego prekursorów, wynosi około kilka tygodni, tj. wystarczająco długo, aby można go było przetransportować w skali międzykontynentalnej [21, 22]. Tak więc oprócz jego roli, jako priorytetowego zanieczyszczenia w środowisku miejskim, może mieć wpływ na jakość powietrza w skali kontynentalnej (globalnej) [23, 24]. Rycina 4. pokazuje reakcje, które zwiększają stężenie ozonu w troposferze. Uważa się, że wiedza na temat procesów regulacji stężeń ozonu w skali od regionalnej do globalnej, jest ważna z uwagi na rozwiązanie problemu zanieczyszczenia powietrza i zmian klimatu w sposób synergistyczny.



Ryc. 4. Pełny cykl powstawania ozonu [4].

3.3. Zagrożenia zdrowotne oraz wpływ na roślinność.

Ozon jest gazem reaktywnym i drażniącym, w wysokich stężeniach może prowadzić do problemów z układem oddechowym. Charakteryzuje się on silnym działaniem utleniającym. W reakcjach zachodzących w atmosferze z jego udziałem powstają tak zwane wolne rodniki, niebezpieczne dla organizmu ludzkiego ze względu na własności rakotwórcze. Jego silnie właściwości utleniające powodują także niszczenie materiałów, zwłaszcza gumy czy tekstyliów [4].

Ekspozycja na ozon powoduje powstanie licznych zmian u roślinności, w zależności od czasu i wielkości tej ekspozycji. Ze względu na różnice w oddziaływaniu na rośliny, wyróżnia się dwa rodzaje ekspozycji: ostrą oraz chroniczną. Ekspozycja ostra może powodować niekontrolowaną śmierć komórek, najczęściej mezofilu liścia. Może także przyczyniać się do zmian długotrwałych obejmujących między innymi śmierć komórki, przyspieszone starzenie oraz zmiany w obrębie ściany komórkowej. Ekspozycja chroniczna może powodować te same widoczne zmiany, włączając w to również niewielkie zmiany nekrotyczne i chlorotyczne. Uszkodzenia wywołane ozonem objawiają się małymi plamkami lub kropkami nekrotycznymi na wierzchniej stronie liścia, które mogą przybierać barwę brązową, białą lub czarną [25].

3.4. Smog fotochemiczny.

Smog fotochemiczny jest jednym z rodzajów zanieczyszczenia powietrza w dużych miastach. Tworzy się w czasie silnego nasłonecznienia, w wyniku fotochemicznych przemian występujących w dużym stężeniu tlenków azotu oraz węglowodorów. W powietrzu, które jest bogate w NO pierwszą zachodzącą reakcją nie jest tworzenie a zużycie ozonu, ponieważ NO jest utleniane przez cząsteczki ozonu, wskutek czego powstaje dwutlenek azotu NO_2 . Związki organiczne ulegają reakcjom pod wpływem światła i przy udziale rodników hydroksylowych, w wyniku których powstają reaktywne rodniki nadtlenowe. Rodniki te ulegając przemianom chemicznym tworzą toksyczne związki, groźne

dla zdrowia ludzi. Składnikami smogu fotochemicznego są między innymi nadtlenki, ozon, tlenek węgla (czad), tlenki azotu, aldehydy i węglowodory aromatyczne [4].

4. Prekursory ozonu.

4.1. Formaldehyd.

Formaldehyd (HCHO) jest ważnym zanieczyszczeniem powietrza, zarówno w pomieszczeniach jak i na zewnątrz. Niekorzystnie wpływa na zdrowie człowieka i gra kluczową rolę jako półprodukt w fotochemii troposferycznej utleniania węglowodorów [26, 27]. Wpływa na fotochemię rodników hydroksylowych (OH) i hydroperoksydowych (HOx) oraz tworzenie ozonu [28, 29]. HCHO jest wszechobecny w całej troposferze na poziomie od kilku ppt, w czystych warunkach otoczenia do kilkudziesięciu ppb, w zanieczyszczonej atmosferze, takiej jak obszary metropolitalne [30, 31].

Opracowanych zostało wiele technik do pomiaru HCHO, w tym między innymi: metoda spektroskopii in situ, metody derywatyzacji związków w chromatografii gazowej, takie jak derywatyzacja DNPH, w połączeniu z chromatografią gazową (GC) lub chromatografią cieczową (HPLC), metody oparte na technikach fluorymetrycznych, metody jonizacji chemicznej oraz metody zdalnej spektroskopii [32].

Źródła naturalne i antropogeniczne

Najważniejszym naturalnym źródłem formaldehydu jest fotoutlenianie metanu, choć pewne znaczenie mają też pożary oraz aktywność biogenna, której produkty takie jak izopren i monoterpény stanowią prekursory aldehydów w powietrzu [33]. Formaldehyd jest produktem metabolizmu niektórych roślin wyższych naczyniowych, glonów i bakterii, jednak ilości emitowane tą drogą są niewielkie.

Źródła antropogeniczne formaldehydu to:

- procesy spalania,
- emisja z produkcji, przetwórstwa i wykorzystania formaldehydu.

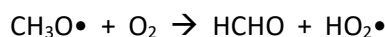
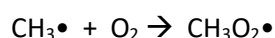
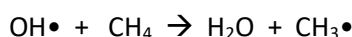
Największy udział w dostarczaniu formaldehydu do atmosfery ma motoryzacja. Emitowane przez motoryzację ilości formaldehydu, zależą od rodzaju i jakości paliwa, stanu technicznego silników oraz stosowania katalizatorów samochodowych. Samochody wyposażone w silnik diesla emitują mniej formaldehydu, w porównaniu z samochodami benzynowymi. Spalanie specjalnego paliwa zawierającego 85% metanolu i 15% benzyny, powoduje pięciokrotnie wyższą emisję formaldehydu, w porównaniu ze zwykłą benzyną [34, 35]. Zawartość w paliwie silnikowym eteru tert-butyloowo-metylowego (MTBE) w ilości 15% lub etanolu w ilości 10%, powoduje wzrost emisji formaldehydu odpowiednio, o 16% i 19% [36, 37]. Dzięki zastosowaniu katalizatorów samochodowych możliwe jest dziesięciokrotne obniżenie emisji tego związku. Najwyższe stężenia formaldehydu osiągane są podczas początkowej pracy, kiedy silnik jest jeszcze zimny, wówczas temperatura jest zbyt niska żeby katalizator mógł efektywnie pracować.

Formaldehyd jako produkt procesu spalania jest też emitowany z obiektów energetycznych (elektrowni, elektrociepłowni, palenisk domowych) oraz spalarni odpadów. Przemysłowa emisja formaldehydu odbywa się na etapach jego produkcji, przetwarzania i wykorzystania. Większość formaldehydu wyemitowanego ze źródeł antropogenicznych przedostaje się do atmosfery [38].

Emisja wtórna

Substancje organiczne obecne w atmosferze ulegają wielokierunkowym przemianom, a aldehydy najczęściej są pierwszymi trwałymi produktami tych reakcji. Prekursory formaldehydu mogą mieć pochodzenie naturalne jak i antropogeniczne. Najważniejsze z nich to: alkanany (metan), alkeny (eten, propen), aldehydy (akroleina, aldehyd octowy) i alkohole (metanol, etanol), a także izopren oraz monoterpény. Duża liczba prekursorów formaldehydu powoduje, że emisja wtórna często przekracza emisję bezpośrednią tego związku [38].

W czystym powietrzu spośród lotnych związków organicznych najwyższe stężenie osiąga metan. Utlenianie tego związku będzie miało zasadniczy wpływ na stężenie formaldehydu w powietrzu i jego przebieg opisany jest przez reakcje [39]:



Inne reakcje odpowiedzialne za wtórne tworzenie formaldehydu, zostały podzielone na cztery grupy:

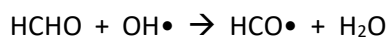
1. $\text{NO} + \text{CH}_3\text{O}\cdot$
2. $\text{NO} + \text{RO}_2\cdot$, ($\text{RO}_2\cdot$ = rodniki nadtlenu alkali)
3. alkeny + O_3 , (alkeny + $\text{OH}\cdot$ oraz alkeny + $\text{NO}_3\cdot$ [39])
4. pozostałe reakcje: izopren + O_3 , $\text{RO}_2\cdot + \text{RO}_2\cdot$, nadtlenuki + $\text{OH}\cdot$, nadtlenuki + $h\nu$, glioksal + $h\nu$.

Udział poszczególnych reakcji i ilości wytworzonego w troposferze formaldehydu zależy od wielu czynników. Najważniejszymi są wielkość promieniowania słonecznego, stężenie prekursorów formaldehydu oraz temperatura. Latem dominuje emisja wtórna, sprzyja jej dłuższy dzień, słoneczna, sucha pogoda oraz aktywność biogenna, z którą wiąże się wzmożona produkcja naturalnych węglowodorów. Zimą, w nocy i wcześniej rano produkcja formaldehydu wyraźnie spada [38]. Wysokie stężenia formaldehydu w powietrzu na obrzeżach miejskich/w aglomeracjach, nie zawsze wynikają z obecności jego emisyjnych źródeł stacjonarnych lub wzmożonego ruchu samochodowego. Przyczyną może być także transport związków organicznych i ich fotoutlenianie poza centrum miasta [37].

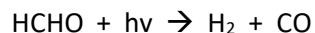
Przemiany

Wprowadzony do atmosfery formaldehyd, pochodzący ze źródeł pierwotnych jak i powstający w reakcjach wtórnych, nie kumuluje się w niej, lecz ulega dość szybkiemu rozpadowi. Z tego powodu nie obserwuje się transportu tego związku na duże odległości.

Głównymi reakcjami odpowiedzialnymi za rozkład formaldehydu w troposferze są: reakcja z rodnikami hydroksylowymi:

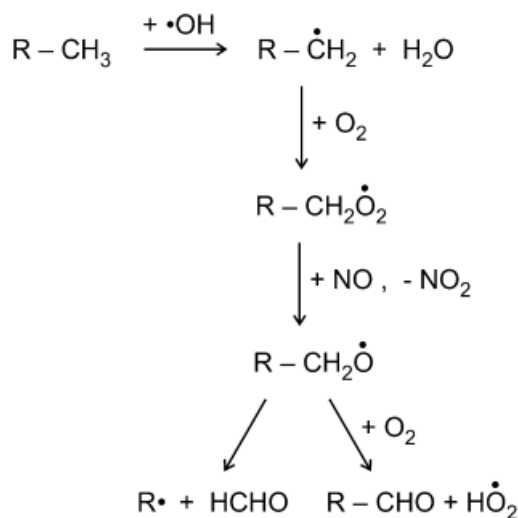


oraz fotoliza pod wpływem promieniowania słonecznego w zakresie nadfioletu, która może przebiegać w dwojaki sposób:

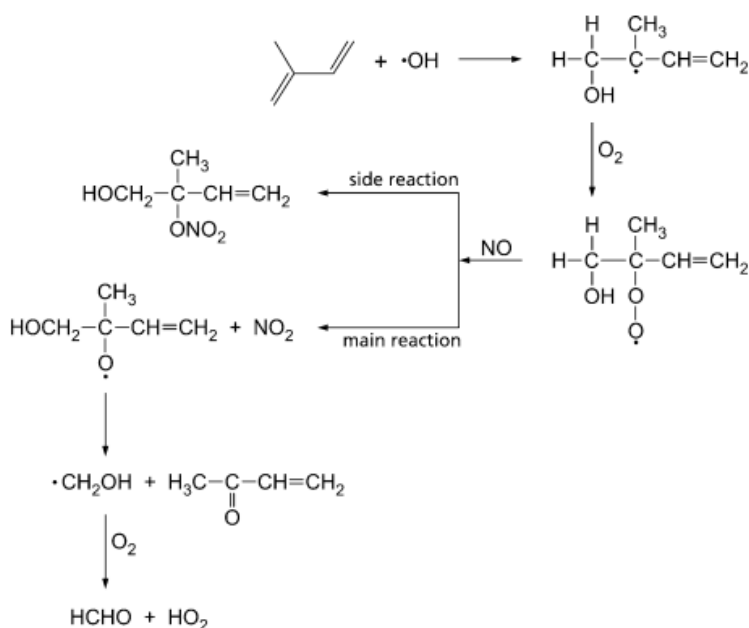


Tak więc rozkład formaldehydu zależy głównie od intensywności nasłonecznienia, pory dnia, temperatury oraz stężenia rodników hydroksylowych [38]. W powietrzu kilku badanych europejskich miast reakcja z rodnikami hydroksylowymi odpowiadała za usuwanie formaldehydu w około 50% latem, natomiast zimą w 10% [40]. Ponadto, formaldehyd z troposfery usuwany jest w reakcji z rodnikami azotanowymi. Rodniki te tworzą się w nocy, dlatego wtedy reakcja z formaldehydem przebiega najintensywniej. Produktem wymienionych przemian jest szczególnie niekorzystny rodnik formylowy, który w reakcji z tlenem, daje tlenek węgla i rodnik nadtlenkowy, ten ostatni znacznie podwyższa reaktywność atmosfery. Rodniki powstające w powyższych reakcjach, są ważnymi czynnikami odpowiedzialnymi za tworzenie smogu fotochemicznego [41].

Na rycinie poniżej zaprezentowano reakcje tworzenia formaldehydu w atmosferze z udziałem związków pochodzenia antropogenicznego tj. alkanów i biogenego, tj. izoprenu oraz rodników hydroksylowych i tlenku azotu.



Ryc. 5. Tworzenie formaldehydu w reakcji z udziałem alkanów/OH/NO [42, 43].



Ryc. 6. Tworzenie formaldehydu w reakcji z udziałem izoprenu/OH/NO [42, 43].

Formaldehyd z atmosfery usuwany jest również na drodze suchej i mokrej depozycji. Procesy te nabierają znaczenia w nocy, głównie za sprawą wyhamowania reakcji fotochemicznych. Z tego samego powodu wzrasta znaczenie depozycji w okresie zimowym.

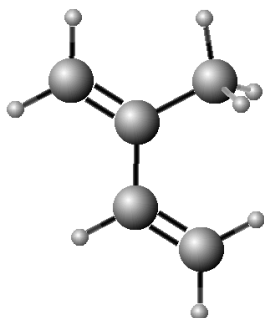
Chemia formaldehydu w powietrzu zależy od tak wielu czynników, w tym między innymi klimatu, nasłonecznienia, opadów, kierunku wiatrów, lokalnych źródeł tego związku i jego prekursorów, że udziały poszczególnych procesów tworzenia i degradacji tego związku, w różnych regionach świata należy rozpatrywać indywidualnie [38].

Stężenia formaldehydu w powietrzu.

Stężenie formaldehydu w czystym powietrzu atmosferycznym wynosi średnio 1–1,5 µg/m³. Powietrze morskie jest zazwyczaj czystsze od powietrza kontynentalnego. W powietrzu miejskim formaldehyd osiąga stężenia rzędu 20 µg/m³ [44]. Latem jego stężenie jest wyższe niż zimą, na skutek zwiększonej wtórnej emisji i intensywnej biogennej produkcji związków organicznych. Wahania stężeń widoczne są również w dzień i w nocy. Przyczyną różnic może być duży ruch samochodowy w ciągu dnia i promieniowanie słoneczne niezbędne w procesach fotochemicznego tworzenia formaldehydu [38].

4.2. Związki pochodzenia biogenego.

Izopren.



Nazwany także 2-metylo-1,3-butadienem, jest rozgałęzionym węglowodorem nienasyconym o wzorze sumarycznym C_5H_8 , uzyskiwanym w przetwórstwie ropy naftowej i smoły węglowej oraz wykorzystywanym jako surowiec chemiczny. Izopren samodzielnie lub w połączeniu z innym związkami nienasyconymi, może być wykorzystywany do wytwarzania materiałów polimerowych o szerokich właściwościach, zależnych od proporcji składników oraz jako inicjator reakcji polimeryzacji. Wiele substancji roślinnych składa się z wielokrotności struktury C_5H_8 , która jest podstawową jednostką tworzącą grupę substancji naturalnych nazywanych

Ryc. 7. Struktura 3D izoprenu [45]. izoprenoidami lub terpenami [46].

Izoprenoidy to organiczne związki chemiczne o wzorze ogólnym $(C_5H_8)_n$, których główny szkielet powstaje w wyniku połączenia dwóch lub więcej jednostek węglowodorów, składających się z pięciu atomów węgla, ułożonych w określony wzór. Znanych jest wiele tysięcy naturalnie występujących tego typu związków chemicznych. Niektóre z nich są zbudowane z jednostek izoprenowych, inne zawierają natomiast dodatkowe grupy funkcyjne, najczęściej hydroksylowe i ketonowe oraz pierścienie heterocykliczne. W niektórych przypadkach struktura izoprenoidów jest zmodyfikowana do tego stopnia, że tylko znajomość przebiegu ich biosyntezy pozwala zaliczyć je do tej grupy.

Mogą one brać udział w wielu różnych procesach fizjologicznych roślin i zwierząt. Są najliczniejszą grupą związków organicznych, występujących powszechnie w całym świecie ożywionym. W świecie roślin pełnią szereg różnorodnych funkcji, od barwników i substancji zapachowych do witamin i prekursorów hormonów. Mogą występować w olejkach eterycznych, w żywicy wydzielanej przez wiele drzew i krzewów. U zwierząt izoprenoidy wchodziły w skład różnych substancji oleistych, takich jak tran czy lanolina. Ponadto, znajdują się również w żółtku jaj jako pigment, w maśle, w piórach i łuskach ryb.

Izoprenoidy mają również szereg zastosowań komercyjnych. Terpentyna stosowana zazwyczaj jako rozpuszczalnik, wykorzystywana jest również jako surowiec dla innych substancji, po poddaniu procesom obróbki chemicznej. Produkty pochodzące z terpentyny mogą wchodzić w skład perfum, witaminy A, dodatków smarnych, insektycydów oraz żywic stosowanych w klejach i chemikaliach przemysłowych. Jednym z takich produktów jest kałafonia, powszechnie stosowana jako dodatek do mydła i materiałów powłokowych. Innymi izoprenoidami znanymi i cenionymi powszechnie w przemyśle są m. in. kamfora, mentol czy kauczuk naturalny.

Nazwa terpeny oznacza naturalnie występującą grupę związków, które są pochodnymi jednej jednostki izoprenu. Współczesne użycie słowa terpeny stało się jednak mniej dokładne, a sam termin terpeny i izoprenoidy są stosowane zamiennie. Słowo terpen odnosiło się niegdyś do terpentyny, środka czyszczącego, który jest mieszaniną izoprenoidów [46].

Terpeny możemy podzielić na:

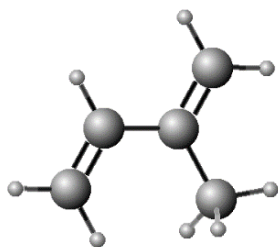
- ✓ monoterpeny (C_{10})
- ✓ sekwiterpeny (C_{15})
- ✓ diterpeny (C_{20})

- ✓ triterpeny (C_{30})
- ✓ tetraterpeny (C_{40})
- ✓ politerpeny (C_{5n})

Monoterpeny są liczną grupą lotnych związków organicznych, występującą głównie w olejkach lotnych, o zasadniczym wzorze sumarycznym $C_{10}H_{16}$. Częsteczki monoterpenów powstają z połączenia dwóch jednostek aktywnego izoprenu o wzorze C_5 . Monoterpeny charakteryzują się właściwościami smakowo-zapachowymi i zróżnicowaną aktywnością biologiczną. Powstają one z przemian metabolicznych zachodzących w komórkach roślinnych. W wyniku tych reakcji powstają dwie izomeryczne formy cis i trans, składające się z dziesięciu atomów węgla i będące prekursorami dla wszystkich mono-, seskwi- oraz wyższych terpenów. Najbardziej rozpowszechnionymi w przyrodzie monoterpenami są limonen oraz α - i β -pinen [47].

Limonen.

Jest to bezbarwny ciekły węglowodór, o zapachu pomarańczy. Należy do grupy monoterpenów monocyklicznych i jest stosowany jako rozpuszczalnik, substancja zapachowa i smakowa oraz jako środek czyszczący i odtłuszczający w przemyśle. Limonen występuje w dwóch formach izomerycznych l-limonen oraz d-limonen. Mieszanina obu par izomerów nazywana jest zwyczajowo dipentenem. W atmosferze limonen i inne monoterpeny reagują gwałtownie z powstałymi w wyniku reakcji

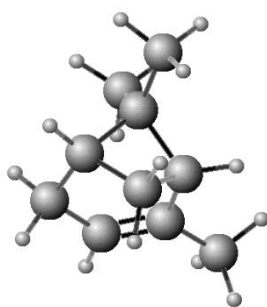


fotocemicznych rodnikami hydroksylowymi i nitrowymi oraz ozonem. Utlenione formy limonenu i innych monoterpenów, przyczyniają się do tworzenia aerozolu i formowania smogu fotochemicznego. Poziom limonenu i innych monoterpenów w powietrzu jest uzależniony od wielu czynników, takich jak typ roślinności, temperatura, pora dnia i pora roku. Emisja terpenów z roślin żywych oraz podczas ich rozkładu jest znacznie większa latem, natomiast mniejsza późną jesienią [46].

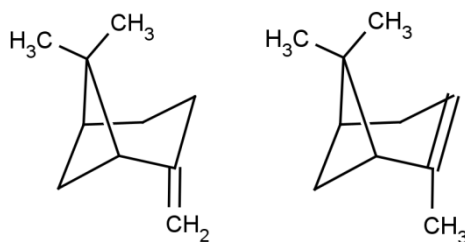
Ryc. 8. Struktura 3D limonenu [45].

Pinen (α -, β -).

Są to bezbarwne ciekłe węglowodory, należące do grupy monoterpenów dicyklicznych. Występują jako główny składnik olejku z drzewa sosnowego i są wykorzystywane jako surowiec chemiczny. Z węglowodorów tych uzyskiwana jest między innymi kamfora oraz insektycyd-toksafen. Pineny są emitowane w znaczących ilościach przez rośliny, a ich emisja jest uzależniona od temperatury oraz dostępu światła. W atmosferze α -pinen ulega reakcjom z ozonem, rodnikami OH oraz NO_3 . W wyniku tych reakcji powstają związki o niskiej lotności, które częściowo kondensują się w istniejących aerozolach i tym samym powodują powstanie wtórnych aerozoli organicznych [46].



Ryc. 9. Struktura 3D α -pinenu [45].



Ryc. 10. Porównanie struktur α -pinenu (po lewej stronie) i β -pinenu (po prawej stronie) [46].

4.3. Emisja związków pochodzenia biogenego.

Rośliny emitują szerokie spektrum lotnych związków organicznych o różnym składzie oraz w różnych ilościach, co jest bezpośrednio związane ze stresem biotycznym i abiotycznym. Stresorami biotycznymi są żywe elementy ekosystemu takie jak patogeny, szkodniki czy rośliny konkurencyjne. Czynniki abiotyczne to warunki atmosferyczne, w tym zbyt wysoka lub niska temperatura, susza lub nadmiar wody, brak lub nadmiar składników mineralnych, zasolenie, intensywne promieniowanie słoneczne, stężenie jonów. W skali globalnej emisja biogenna, znacznie przewyższa emisję ze źródeł antropogenicznych. Emisja roślinna znacząco wpływa na reaktywność atmosfery, w szczególności na reakcje tworzenia ozonu oraz na reakcje tworzenia i wzrostu aerozoli [48].

Lotne związki organiczne są ważnymi substancjami infochemicznymi, których rola w kształtowaniu interakcji biotycznych została dobrze poznana. Wiele roślin zawiera duże ilości zmagazynowanych lotnych związków organicznych, natomiast inne ich nie syntetyzują i nie emitują, dopóki nie zostanie zauważony bodziec środowiskowy [49]. Indukowane LZO (IVOC) mogą być emitowane do kilku godzin lub dni po stresie, zarówno z uszkodzonych jak i z nieuszkodzonych elementów roślin [50]. Indukowalne LZO są emitowane w odpowiedzi na percepcję stresu i mogą odgrywać rolę w adaptacji lub odpowiedzi na stres. Stres w roślinach, można zdefiniować jako każdą zmianę warunków wzrostu, która zaburza homeostazę metaboliczną i wymaga dostosowania szlaków metabolicznych w procesie, który zwykle określa się mianem aklimatyzacji [51]. Najczęstszą reakcją na stres jest nadmierne wytwarzanie reaktywnych form tlenu (ROS), substancji stale wytwarzanych w roślinach w normalnych warunkach [52].

4.3.1. Stres biotyczny – biologiczna rola terpenów.

Rośliny mogą produkować różne typy wtórnych metabolitów w wyniku syntezy naturalnej lub syntezy indukowanej. Duża ilość lotnych związków, w szczególności monotereny, są syntezowane i przechowywane w specjalnych tkankach wydzielniczych, które występują w większości roślin naczyniowych. Wydzielany materiał jest usuwany z komórek wydzielniczych na zewnątrz rośliny lub do specyficznych przestrzeni międzykomórkowych. Niektóre rośliny akumulują węglowodory w kanałach żywicznych lub gruczołach włoskowatych. Związki te mogą być uwalniane w dużych ilościach, w momencie gdy struktury te zostają naruszone, np. podczas żerowania zwierząt lub podczas ruchów na powierzchni liścia. Wiele związków obronnych pochodzących z syntezy, może być toksycznych w dużych stężeniach dla samej rośliny, tak więc roślina musi być zdolna do wytwarzania tych substancji, bez zatrucia samej siebie. Naturalną strategią pozwalającą ominąć ten problem, jest przechowywanie tego typów związków jako nieaktywnych prekursorów w przedziałach zewnątrzkomórkowych [53]. Brak konkretnych struktur do przechowywania w roślinach nie oznacza jednak, że związki te nie są magazynowane. Substancje lipofilowe, np. utlenione terpeny, mogą być

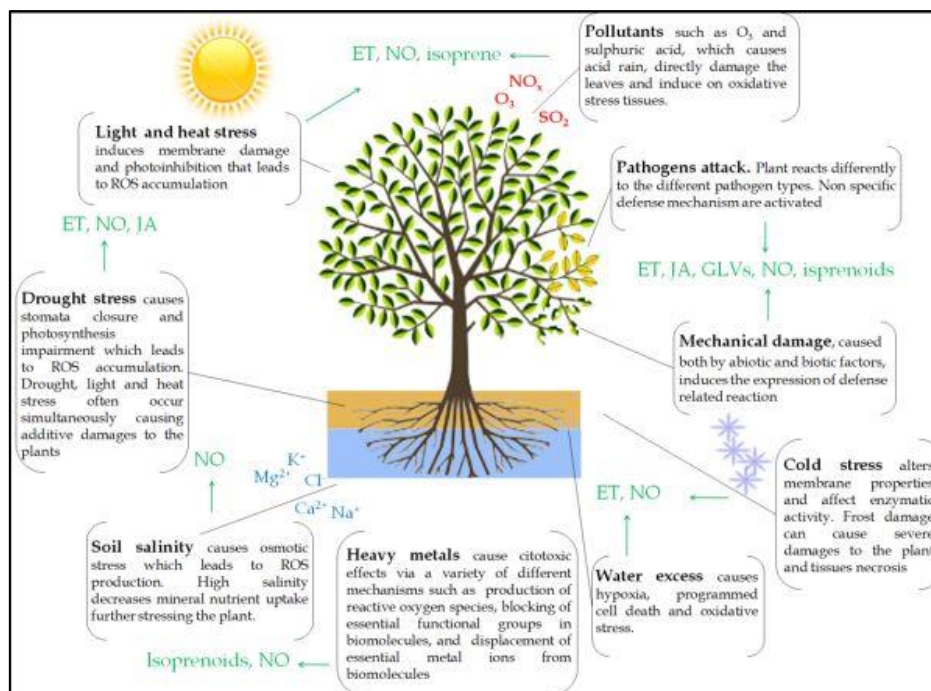
przechowywane, w znacznych ilościach w fazie lipidowej liścia, natomiast związki hydrofilowe, np. utlenione monotерpeny, mogą być przechowywane w fazie wodnej liścia. Istnienie wewnętrznych zasobów lotnych związków organicznych, u gatunków nieposiadających charakterystycznych struktur do magazynowania, może wyjaśniać pozornie nietypową emisję w zmiennych warunkach środowiskowych [48].

4.3.2. Stres abiotyczny – wpływ warunków środowiskowych.

Niezależnie od uszkodzenia tkanek przez inne organizmy, rośliny emitują liczne lotne związki organiczne w reakcji na światło, zmiany temperatury lub inne bodźce abiotyczne.

Temperatura wpływa na aktywność enzymów, poprzez to kontrolując syntezę większości izoprenoidów. Wpływa ona również na oddychanie i może pośrednio regulować ilość dostępnych substancji, potrzebnych do wytwarzania półproduktów izoprenoidowych w chloroplastach. Z kolei dostępność światła, determinuje ilość produkowanych podczas fotosyntezy prekursorów izoprenoidów oraz kontroluje dostępność nukleotydu adeninowego ATP i dinukleotydu NADPH, które są niezbędne do syntezy niektórych węglowodorów. Kompozycja emitowanych mieszanin lotnych związków organicznych, jest silnie uzależniona od czynników takich jak: dostępność azotu i fosforu, zasolenia gleby i pH oraz wilgotności powietrza. Ograniczona ilość wody może ograniczyć syntezę węglowodorów. Ekspozycja roślin na działanie metali ciężkich, takich jak rtęć, miedź czy żelazo, może powodować powstawanie mieszanin o charakterystycznym składzie. Podwyższone stężenia dwutlenku węgla w atmosferze, powodują ocieplenie niższych części atmosfery, co z kolei może prowadzić do zwiększonej emisji związków lotnych z roślin. Fitotoksyczny wpływ ozonu na rośliny, został dobrze udokumentowany. Chroniczna ekspozycja na zwiększone stężenia O₃ aktywuje obronę chemiczną niektórych roślin, powodując powstanie zmienionych profili emisji lotnych związków organicznych [48, 53].

Rozwój i przetrwanie wszystkich żywych istot, zależy od zdolności organizmów do postrzegania otoczenia i reagowania na nie. Rycina 9. podsumowuje emisję lotnych związków organicznych, w odpowiedzi na różne stresy biotyczne i abiotyczne [52].



Ryc. 11. Emisja lotnych związków organicznych, w odpowiedzi na stres biotyczny i abiotyczny [52].

Różnego rodzaju stresy, które oddziałują na roślinę wywołują reakcje kompleksowe, których celem jest zwiększenie tolerancji. Wytworzone w odpowiedzi na stres lotne związki organiczne, na powyższej rycinie oznaczono kolorem zielonym. Złożona sieć reakcji, jest ściśle powiązana z reakcją na stres oksydacyjny. Niektóre substancje lotne, takie jak etylen i NO, działają przede wszystkim jako przekaźniki stresu, które umożliwiają roślinie wywołanie mechanizmów obronnych natomiast inne substancje lotne, takie jak izopren i izoprenoidy, a także NO, odgrywają ważną rolę w ochronie bezpośredniej. Wspólnym mechanizmem leżącym u podstaw działania ochronnego LZO, jest ich rola przeciwutleniająca [54].

4.4. Związki pochodzenia antropogenicznego oraz ich emisja.

Do prekursorów ozonu, generowanych w wyniku działalności człowieka, możemy zaliczyć niemetanowe lotne związki organiczne, tlenek węgla, metan i tlenki azotu, które w obecności promieniowania słonecznego reagują z innymi związkami zawartymi w powietrzu, w konsekwencji powodując powstawanie ozonu.

Tlenki azotu.

W atmosferze występuje wiele związków azotu: tlenek azotu (NO), dwutlenek azotu (NO₂), podtlenek azotu (N₂O), nadutlenek azotu (NO₃), trójtlenek azotu (N₂O₃), pięciotlenek azotu (N₂O₅), amoniak (NH₃) oraz kwasy: azotawy (HNO₂) i azotowy (HNO₃). Wiele z nich, głównie tlenki azotu (NO_x), to naturalne składniki atmosfery, tworzące się w efekcie np. wybuchów wulkanów. W niewielkich ilościach nie są substancjami toksycznymi, jednak ich nadmiar powstający podczas procesów produkcyjnych (obróbka wysoko termiczna, komory paleniskowe elektrowni) oraz w silnikach spalinowych powoduje, że stają się one niebezpiecznymi zanieczyszczeniami atmosfery [55].

Tlenki azotu biorą udział w bardzo wielu reakcjach chemicznych zachodzących w atmosferze. Pełnią istotną rolę w tworzeniu się i rozpadzie ozonu w troposferze, ponieważ uczestniczą w cyklach katalitycznych. Powstawanie ozonu troposferycznego jest silnie uzależnione od wzajemnego stosunku tlenków azotu NO_x i lotnych związków organicznych w powietrzu. Ozon nie powstanie w sytuacji, gdy w powietrzu jest dużo tlenków azotu, natomiast niewiele lotnych związków organicznych oraz w sytuacji odwrotnej. Gdy wzajemny stosunek zawartości tych związków jest zrównoważony i oba występują w dużych ilościach, wówczas poziom ozonu ulega zwiększeniu [4].

Tlenek węgla.

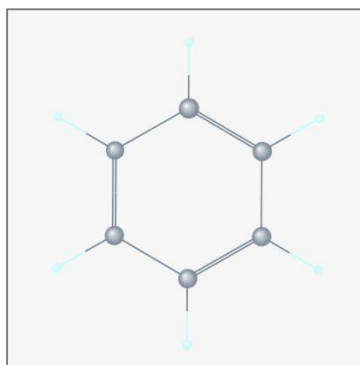
Jest to nieorganiczny związek chemiczny, który powstaje w wyniku niepełnego spalania węgla lub jego związków. W temperaturze pokojowej jest bezbarwnym, bezwonnym i niedrażniącym gazem. Głównym jego źródłem są:

- spaliny z silników pojazdów mechanicznych, w szczególności benzynowych (70-80% ogólnej emisji CO),
- przemysł metalurgiczny, elektromaszynowy i materiałów budowlanych,
- elektrociepłownie, elektrownie ciepłne,
- koksownie, gazownie,
- paleniska domowe.

Jest to gaz silnie toksyczny i ze względu na mały ciężar właściwy, łatwo rozprzestrzenia się w powietrzu atmosferycznym. Jego emisja jest niepożądana ze względu na środowisko oraz również z uwagi na wzmożenie efektu cieplarnianego [55]. Związek ten uczestniczy w reakcjach, które prowadzą do tworzenia się ozonu troposferycznego oraz dwutlenku węgla, dlatego też nazywany jest on prekursorem ozonu.

Benzen.

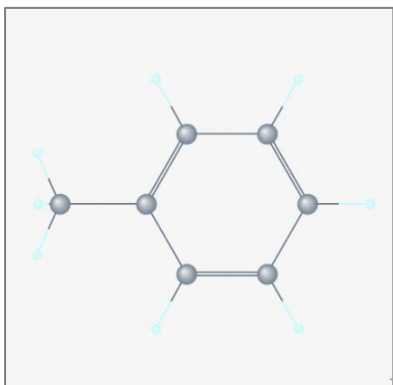
Jest to najprostszy węglowodór aromatyczny, jeden z najbardziej rozpowszechnionych związków organicznych. Występuje w postaci bezbarwnej cieczy o charakterystycznym zapachu. Jest to związek toksyczny i wysoce łatwopalny. Pary tworzą mieszaniny wybuchowe z powietrzem i gromadzą się przy powierzchni ziemi i w dolnych częściach pomieszczeń. Benzen otrzymywany jest z ropy naftowej, podczas katalitycznego reformingu, w procesach alkalizacji i odwodnienia jego pochodnych, a także podczas cyklizacji i aromatyzacji węglowodorów parafinowych. Znajduje on zastosowanie w przemyśle



chemicznym jako produkt wyjściowy do dalszej syntezy organicznej lub jako rozpuszczalnik. W syntezie organicznej jest wykorzystywany przy produkcji tworzyw sztucznych, włókien syntetycznych, barwników, leków, detergentów i pestycydów. Jako rozpuszczalnik nadaje się do wosków, tłuszczów, naftalenu i innych niepolarnych związków chemicznych. Stanowi on również wysokoenergetyczny składnik benzyny silnikowej. Jest jedną z najgroźniejszych trucizn przemysłowych, ze względu na lotność i możliwość tworzenia dużych stężeń w powietrzu. Szczególnie niebezpieczne są wszelkie procesy o dużej powierzchni parowania a niewielkiej możliwości hermetyzacji [56, 57].

Ryc. 12. Struktura benzenu [58].

Toluen.

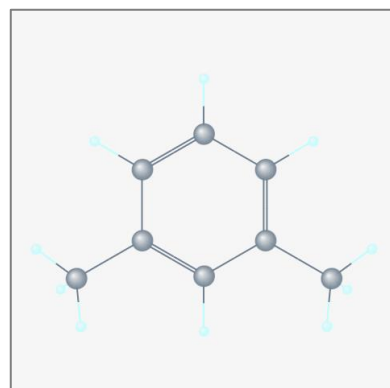


Ryc. 13. Struktura tolenu [58].

Jest to organiczny związek chemiczny z grupy węglowodorów aromatycznych, homolog benzenu. Występuje w postaci bezbarwnej, lotnej, łatwopalnej i wybuchowej cieczy. Podobnie jak benzen, posiada charakterystyczny zapach. Znajduje zastosowanie jako surowiec i rozpuszczalnik w wielu dziedzinach przemysłu organicznego, farmaceutycznego, tworzyw sztucznych, materiałów wybuchowych oraz jako składnik wysokooktanowych paliw lotniczych. Toluen jest składnikiem takich produktów rynkowych jak farby, szelak, inhibitory korozji, rozcieńczalniki oraz środki czyszczące i sanitarne, zawierające rozpuszczalniki organiczne [57, 59].

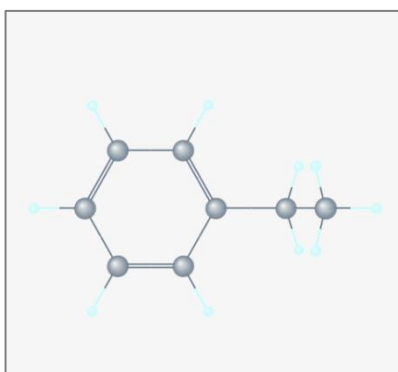
Ksyleny (m-, p-, o-).

Są to węglowodory aromatyczne, homologi benzenu, które występują jako trzy izomery, różniące się pozycją dwóch grup metylowych w stosunku do siebie w pierścieniu benzenowym: 1,2 (orto), 1,3 (meta) i 1,4 (para). Wszystkie trzy izomery otrzymywane są podczas destylacji mieszaniny smoły węglowej i ropy naftowej. Występują w postaci łatwopalnej, bezbarwnej cieczy, której pary są cięższe od powietrza. Z powietrzem tworzą mieszaniny wybuchowe. Mieszanina wszystkich izomerów wykorzystywana jest jako rozpuszczalnik i rozcieńczalnik farb i lakierów. Ortoksylen stosowany jest do syntezy bezwodnika ftalowego, metaksylen do otrzymywania tworzyw sztucznych i barwników, natomiast paraksylen do syntezy kwasu tereftalowego [46, 56].



Ryc. 14. Struktura ksylenu [58].

Etylobenzen.



Ryc. 15. Struktura etylobenzenu [58].

Podobnie jak pozostałe związki, etylobenzen jest węglowodorem aromatycznym. Występuje w postaci łatwopalnej, bezbarwnej cieczy o charakterystycznym zapachu. Stosowany jest głównie do produkcji styrenu jako półprodukt do dalszej syntezy, jako rozpuszczalnik oraz jako składnik asfaltu i benzyny [57, 59].

5. Wpływ warunków meteorologicznych na rozprzestrzenianie się zanieczyszczeń.

Rozprzestrzenianie się zanieczyszczeń powietrza w przyziemnej warstwie atmosfery uwarunkowane jest takimi czynnikami meteorologicznymi jak prędkość i kierunek wiatru, opad atmosferyczny, temperatura powietrza oraz pionowa struktura termiczna warstwy granicznej atmosfery. Cisze wiatrowe i małe prędkości wiatru pogarszają poziomą wentylację powietrza, co przyczynia się do wzrostu stężeń zanieczyszczeń. Prędkość wiatru wpływa na szybkość przemieszczania się zanieczyszczeń powietrza, natomiast kierunek wiatru decyduje o kierunku ich transportu. Opady atmosferyczne wymywają zanieczyszczenia powietrza. Temperatura wpływa pośrednio na jakość powietrza. W sezonie zimowym przy niskich temperaturach powietrza, zwiększa się m. in. niska emisja z systemów ogrzewania. W sezonie letnim, na skutek zmniejszenia pionowego gradientu, może ona sprzyjać powstawaniu sytuacji smogowych. Struktura termiczna warstwy granicznej atmosfery (konwekcyjna, inwersyjna), determinuje stan równowagi atmosfery. Chwiejna równowaga, związana ze strukturą konwekcyjną, intensyfikuje procesy pionowego mieszania. Równowaga stała, towarzysząca strukturze inwersji termicznej, hamuje ruchy pionowe w warstwie granicznej atmosfery. Obojętną równowagę, występującą przy zerowym pionowym gradiencie temperatury, m. in. przy silnym wietrze lub opadzie, traktuje się jako stan pośredni pomiędzy równowagą chwiejną i stałą [60].

6. Wpływ warunków meteorologicznych na przemiany fotochemiczne.

Znajdujące się w atmosferze zanieczyszczania podlegają przemianom fotochemicznym. Przemiany te można w sposób bardzo ogólny podzielić na dwie kategorie: reakcje fotochemiczne pomiędzy różnymi substancjami, znajdującymi się w atmosferze oraz przechodzenie substancji, znajdujących się w atmosferze do fazy ciekłej – kropelek mgły i opadów. Przebieg reakcji w dużym stopniu zależy od warunków meteorologicznych, takich jak np. podwyższona temperatura i promieniowanie słoneczne, które intensyfikują przebieg szeregu reakcji. Ozon jest typowym przykładem zanieczyszczenia, które nie pochodzi bezpośrednio ze źródeł emisji, ale powstaje w atmosferze z prekursorów ozonu, czyli innych rodzajów substancji. Katalizatorem reakcji fotochemicznych ozonu jest promieniowanie słoneczne. Zależność procesu powstawania i zaniku ozonu jest uzależniona od warunków meteorologicznych, warunkujących intensywność dopływu promieniowania słonecznego. W związku z powyższym obserwowana jest cykliczność dobową procesu, w rezultacie której w dzień stężenia ozonu wzrastają, natomiast w nocy spadają [60].

7. Stacja Bory Tucholskie.

Bory Tucholskie wg Kondrackiego [61], to mezoregion obejmujący część województwa pomorskiego i kujawsko-pomorskiego, w dorzeczu Brdy i Wdy. Zajmuje około 2.4 tys. km² i w większej części pokryty jest kompleksem leśnym o tej samej nazwie. Znaczną powierzchnię Borów Tucholskich zajmują różne formy ochrony przyrody, np. obszar Natura 2000 Bory Tucholskie (PLB220009), Wielki Sandr Brdy (PLB220001), rezerwat biosfery Bory Tucholskie. W obrębie Borów funkcjonuje Tucholski Park Krajobrazowy. W północno-wschodniej części kompleksu w 1996 r. utworzono Park Narodowy Bory Tucholskie, o powierzchni 4613,05 ha.



Ryc. 16. Widok stacji Bory Tucholskie (fot. Joanna Kozakiewicz).

Automatyczna stacja monitoringu powietrza Bory Tucholskie zlokalizowana w osadzie Zielonka, na terenie nadleśnictwa Woziwoda, jest jedną ze stacji prowadzących badania na terenie województwa kujawsko-pomorskiego, w ramach Państwowego Programu Monitoringu Środowiska. Została ona uruchomiona w 2004 roku i pełni rolę stacji tła regionalnego dla województwa oraz tła krajowego dla Polski. W styczniu 2009 roku, została wyposażona w system monitoringu węglowodorowych prekursorów ozonu troposferycznego, który został wymieniony oraz doposażony o nowy chromatograf do pomiaru formaldehydu w 2019 roku. W stacji mierzone jest również stężenie szeregu zanieczyszczeń gazowych, pyłu zawieszonego, depozycja atmosferyczna oraz parametry meteorologiczne.

Informacje podstawowe

Krajowy kod stacji:	KpZielBoryTu
Kod UE:	PL 0077A
Strefa:	kujawsko-pomorska
Kod strefy:	PL.0404
Cel pomiarowy:	ocena roczna – ochrona roślin, ocena roczna – ochrona zdrowia
Rodzaj stacji:	stacjonarna, kontenerowa
Typ stacji:	tła
Typ obszaru:	pozamiejski
Pomiary:	pomiary automatyczne (zanieczyszczenia gazowe, PM ₁₀ , PM _{2,5} , parametry meteorologiczne) i manualne (oznaczenia składu chemicznego PM ₁₀ i PM _{2,5} i wielkości depozycji)

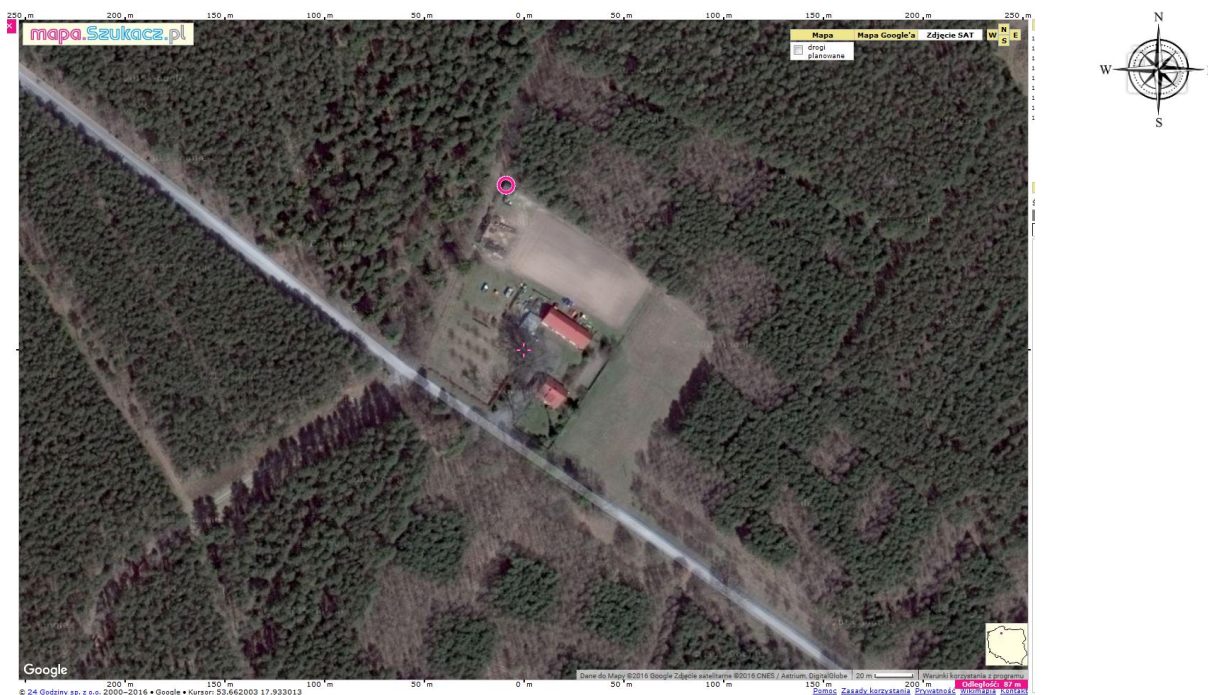
Położenie geograficzne i otoczenie stacji

Typ obszaru:	pozamiejski
Typ ochrony obszaru:	zwykły
Szerokość geograficzna:	N 17,933986
Długość geograficzna:	E 53,662136
Współrzędne (PUWG 1992):	X=429583; Y=644673

Mierzone parametry

Zanieczyszczenia gazowe:	dwutlenek siarki, tlenek i dwutlenek azotu, tlenki azotu, tlenek węgla, ozon, węglowodorowe prekursory ozonu C2-C12, formaldehyd, acetaldehyd, metanol, rtęć całkowita
Zanieczyszczenia pyłowe:	pył zawieszony PM10, PM2,5, metale w PM10 (Cd, Ni, Pb, As), WWA w PM10 (benzo(a)piren, benzo(a)antracen, benzo(b)fluoranten, benzo(j)fluoranten, benzo(k)fluoranten, indeno(1,2,3-cd)piren, dibenzo(a,h)antracen), kationy w PM2,5 (NH_4^+ , Na^+ , Ca^{2+} , K^+ , Mg^{2+}), aniony w PM2,5 (SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^-), węgiel organiczny i elementarny w PM2,5
Depozycja całkowita:	metale (Cd, Ni, As, Hg) i WWA (benzo(a)piren, benzo(a)antracen, benzo(b)fluoranten, benzo(j)fluoranten, benzo(k)fluoranten, indeno(1,2,3-cd)piren, dibenzo(a,h)antracen)
Parametry meteorologiczne:	temperatura powietrza, wilgotność względna, ciśnienie atmosferyczne, promieniowanie całkowite, opad

Stacja położona jest na polanie otoczonej lasem, w kompleksie Borów Tucholskich. Zgodnie z informacją dostarczoną przez Leśnictwo Zielonka, w jej otoczeniu znajdują się drzewostany sosnowe z niewielką domieszką brzozy i świerka, w podszycie występuje czeremcha, dąb, świerk i jałowiec. Siedliska stanowi bór mieszany świeży. Wiek drzewostanu – bliskorębny, powyżej 80 lat. Ponadto, znajdują się tam również zalesienia porolne, tj. pierwsze pokolenie lasu. W młodszych drzewostanach ok. 20% stanowią drzewa liściaste, w starszych dominuje sosna (90%). W najbliższym otoczeniu stacji, w promieniu do 100 m, występuje sosna i w podszycie czeremcha, poza tym dąb, lipa, leszczyna i świerk. W bezpośrednim sąsiedztwie stacji, znajdują się budynki leśniczówki, wykorzystującej do ogrzewania drewno oraz działka uprawna.



Ryc. 17. Lokalizacja szczegółowa stacji Bory Tucholskie, na podkładzie satelitarnym [62].

W otoczeniu stacji znajdują się:

- od strony zachodniej, w odległości ok. 1 km – leśniczówka - Leśnictwo Zielonka;
- w kierunku północno-zachodnim, w odległości ok. 2 km - Nadleśnictwo Woziwoda;
- od strony północnej, w odległości ok. 4 km - wieś Kłoczek i dalej w odległości ok. 6 km miejscowość Legbąd;
- w kierunku północno-wschodnim, w odległości ok. 4 km - wieś Biała;
- od wschodu, w odległości ok. 3 km - miejscowość Bielska Struga;
- od południa, w odległości ok. 800-900 m - osada mieszkalna i dalej w odległości ok. 10 km miejscowość Tuchola [63].

8. Metodyka badań.

W stacji Bory Tucholskie do pomiarów prekursorów ozonu wykorzystywany jest system AirmoOzone firmy Chromatotec. System ma charakter modułowy, jego główne elementy składowe przedstawiono na rycinie poniżej. Składa się on z: trzech chromatografów gazowych (AirmoVOC C2-C6, AirmoVOC C6-C12 i AirmoHCHO) z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym FID, generatora wodoru (Hydroxychrom), generatora azotu (Nitroxychrom), generatora powietrza zerowego (AirmoPURE), generatora pomp, zestawu kalibracyjnego (AirmoCAL) oraz komputera z oprogramowaniem do sterowania pracą chromatografów (Supervisor), wbudowanego w chromatograf AirmoVOC C6-C12.



Ryc. 18. Budowa systemu monitoringu prekursorów ozonu AirmoOzone.

Widok 3-modułowego systemu monitoringu węglowodorowych prekursorów ozonu AirmoOzone, zainstalowanego w stacji „Bory Tucholskie” w 2019 r. (od góry: chromatograf AirmoVOC C6-C12 zintegrowany z Supervisorem, kalibrator AirmoCal, chromatograf AirmoHCHO, chromatograf AirmoVOC C2-C6, wytwornice H₂ i N₂ – Hydroxychrom, Nitroxychrom, układ 3 pomp do poszczególnych chromatografów i generator powietrza zerowego AirmoPURE) [fot.: J. Kozakiewicz]

Podstawowymi modułami są trzy automatyczne chromatografy gazowe z detektorami płomieniowo-jonizacyjnymi (GC-FID), z których pierwszy AirmoVOC C2-C6 przeznaczony jest do identyfikacji związków zawierających od 2 do 6 atomów węgla, drugi AirmoVOC C6-C12 – do identyfikacji związków z grupy C₆ – C₁₂, natomiast AirmoHCHO identyfikuje formaldehyd oraz aldehydy.

Gazem nośnym dla chromatografów jest wodór, produkowany przez generator wodoru (Hydroxychrom). Detektory FID zasilane są wodorem i powietrzem. System posiada wbudowany generator powietrza zerowego (AirmoPURE), zapewniający wysoki stopień czystości, dzięki układowi katalitycznego dopalania węglowodorów. Powietrze zerowe jest między innymi wykorzystywane w układzie pneumatycznego sterowania elektrozaworami dla każdego chromatografu.

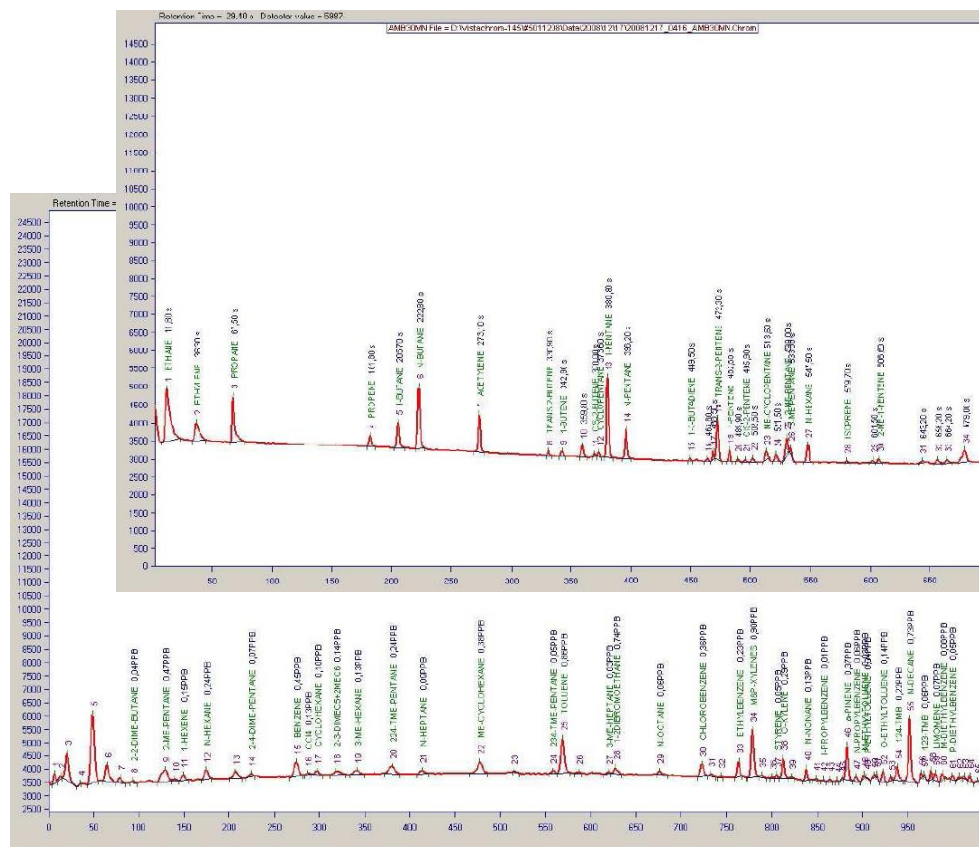
Pracą chromatografów i urządzeń peryferyjnych steruje komputer (Supervisor) wbudowany w chromatograf AirmoVOC C6-C12, który pełni również rolę wewnętrznego loggera i umożliwia obróbkę danych. Supervisor współpracuje z zewnętrznym (stacyjnym) loggerem i systemem akwizycji danych, dzięki czemu możliwa jest transmisja wyników pomiarów do bazy danych sieci monitoringu powietrza, dla województwa kujawsko-pomorskiego.

W systemie AirmoOzone znajduje się moduł automatycznej kalibracji (AirmoCAL). Jest to piec permeacyjny, w którym utrzymuje się w stałej temperaturze ($40^{\circ}\text{C} \pm 10\%$) 3 rurki zawierające butan, heksan i benzen, z których uwalniany jest stały strumień analitu. Rurki przemywane są ściśle określoną objętością powietrza zerowego, a rozcieńczone gazy permeacyjne podawane są z zadaną częstością, do układu detekcji. Chromatograf gazowy AirmoHCHO, posiada osobny wbudowany piec permeacyjny, zawierający rurkę permeacyjną ze znanym stężeniem formaldehydu. Temperatura pieca permeacyjnego w AirmoHCHO wynosi $90^{\circ}\text{C} \pm 10\%$.

System podłączony jest do stacyjnego układu czerpni gazowej. W celu ochrony chromatografów przed zanieczyszczeniem cząstkami stałymi i wilgocią, powietrze przed podziałem próbki poddaje się filtracji. Próbkę powietrza jest niezależnie zasysana przez chromatografy. W celu wytworzenia odpowiedniego podciśnienia (800 hPa), każdy z chromatografów posiada własną pompę [64, 65].

Zasada działania chromatografów AirmoVOC C2-C6 i AirmoVOC C6-C12

Pobrana próbka powietrza atmosferycznego przechodzi przez pułapkę, którą stanowi rurka, zawierająca substancje porowate, powodujące ekstrakcję związków, zgodnie z ich powinowatością do pułapki. Wypełnienie pułapki dobrano w taki sposób, żeby zaabsorbowane zostały związki z zawartością atomów węgla od 5 do 12 lub od 2 do 6. W przypadku AirmoVOC C6-C12, zastosowano pułapkę 1-fazową, z wypełnieniem Carbotrap B. Natomiast dla AirmoVOC C2-C6, zastosowano pułapkę 3-fazową, z wypełnieniem Carboxen C, Carboxen B i Carboxen. Wypełnienie Carboxen umożliwia absorpcję związków zawierających 2 atomy węgla, jednak absorpcja ta wymaga temperatury niższej niż temperatura otoczenia. Obniżenie temperatury pułapki jest możliwe z użyciem ogniwa Peltiera. Na końcu etapu pobierania próby następuje przełączenie zaworu, który powoduje zmianę kierunku przepływu próby przez pułapkę, w kierunku odwrotnym do kierunku poboru próby. Pneumatyczny zawór 6-drożny, który znajdował się w pozycji pobierania próby, zostaje przełączony w pozycję nasykiwania próby. W ten sposób pułapka zostaje włączona w obwód przepływu gazu nośnego. W tym samym czasie następuje desorpcja związków z pułapki. Temperatura desorpcji związków wynosi dla AirmoVOC C6-C12 - 380°C , natomiast dla AirmoVOC C2-C6 - 220°C . W kolejnym etapie próbka gazu kierowana jest na kolumnę analityczną. Dla chromatografu AirmoVOC C6-C12 zastosowano kolumnę kapilarną PLOT $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{SO}_4$ o średnicy wewnętrznej 0,53 mm i długości 25 m, natomiast dla chromatografu AirmoVOC C2-C6 jest to kolumna MXT30 CE o średnicy wewnętrznej 0,28 mm i długości 30 m. Kolumny chromatograficzne zostały umieszczone na piecach, które mają możliwość regulacji temperatury. Moment rozpoczęcia programu temperaturowego, został skorelowany z zakończeniem etapu termodesorpcji związków z pułapki. Związki zawarte w próbce gazu są wymywane z kolumny, w różnym charakterystycznym dla danego związku czasie retencji, który zależy między innymi od jego temperatury wrzenia oraz interakcji z wypełnieniem kolumny. Na końcu kolumny chromatograficznej umieszczony został detektor płomieniowo-jonizacyjny FID, który generuje sygnał elektryczny, proporcjonalny do przepływu poszczególnych związków zawartych w próbce gazu, wymywanych z kolumny chromatograficznej. Sygnał elektryczny jest przesyłany do mikroprocesora, który dokonuje procesu przetwarzania danych – integruje dane, wykonuje obliczenia masy związków lub ich stężenia czy też identyfikuje uzyskane na chromatogramach piki. Wszystkie parametry, takie jak wyniki czy chromatogramy są następnie przekazywane do komputera centralnego, gdzie można je przeglądać za pomocą oprogramowania VistaCHROM.



Ryc. 19. Przykładowy chromatogram - moduł AirmoVOC C2-C6 (górny wykres) i AirmoVOC C6-C12.

Kompletny cykl analizy od momentu poboru próby aż do momentu detekcji jest powtarzany wielokrotnie w ciągu doby. Mikroprocesor zbiera dane, przetwarza je oraz przechowuje. Identyfikacja związków jest dokonywana na podstawie ich czasów retencji, a stężenia są obliczane w stosunku do związku referencyjnego. Ogólnie ujmując, czasy retencji związków wydłużają się wraz ze wzrostem ich masy cząsteczkowej i tym samym temperatury wrzenia [64].

Substances table information

Substances table name

VC2ST20

Author

CHROMATO-SUD

For the analyzer serial number

#54690519

Analyzer type

aimoVOC C2-C6

Substances

#	Name	RT Min	RT Max	Select Peak	GC Result formula	With X=
1	ETHANE	0	10	Middle	1,1 *X	Area/BS
2	ETHYLENE	21	31	Middle	1,1 *X	Area/BS
3	PROPANE	61	71	Middle	1,05 *X	Area/BS
4	FREON-12	154	164	Middle	12,5 *X	Area/BS
5	PROPENE	174	184	Middle	1,1 *X	Area/BS
6	I-BUTANE	214	224	Middle	X	Area/BS
7	N-BUTANE	234	244	Middle	X	Area/BS
8	ACETYLENE	271	287	Middle	0,72 *X	Area/BS
9	TRANS-2-BUTENE	336	344	Middle	0,98 *X	Area/BS
10	FREON-114	344	350	Middle	7 *X	Area/BS
11	I-BUTENE	348	355	Max	0,98 *X	Area/BS
12	VINYLCALORIDE	366	370	Middle	2,05 *X	Area/BS
13	I-BUTENE	370	375	Middle	0,98 *X	Area/BS
14	CIS-2-BUTENE	374	385	Max	0,98 *X	Area/BS
15	CYCLOPENTANE	392	399	Middle	X	Area/BS
16	FREON-11	398	402	Middle	12,5 *X	Area/BS
17	I-PENTANE	402	410	Max	X	Area/BS
18	N-PENTANE	415	425	Max	X	Area/BS
19	1-3-BUTADIENE	458	466	Max	0,93 *X	Area/BS
20	1,1-DICHLOROETHENE	467	475	Middle	3 *X	Area/BS
21	TRANS-2-PENTENE	485	492	Max	0,98 *X	Area/BS
22	1-PENTENE	508	516	Middle	0,98 *X	Area/BS
23	CIS-2-PENTENE	521	529	Max	0,98 *X	Area/BS
24	ME-CYCLOPENTANE	547	553	Middle	X	Area/BS
25	FREON-113	557	562	Middle	6 *X	Area/BS
26	2-3-DIME BUTANE	562	565	Middle	X	Area/BS
27	2-ME-PENTANE	564	568	Middle	X	Area/BS
28	3-ME-PENTANE	568	574	Middle	X	Area/BS
29	N-HEXANE	580	590	Max	X	Area/BS
30	ISOPRENE	600	610	Max	X	Area/BS
31	2-ME-1-PENTENE	631	639	Middle	0,98 *X	Area/BS
32	1-HEXENE	663	671	Middle	0,98 *X	Area/BS
33	2-4-DIME-PENTANE	708	716	Middle	X	Area/BS

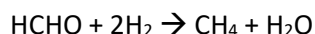
Substances table information						
Substances table name		VC6ST20		Author		
For the analyzer serial number		R24650519		Analyzer type		
				aimoVOC C6-C12		
Substances						
#	Name	RT Min	RT Max	Select Peak	GC Result formula	With X=
1	3-CHLORO1-PROPENE	62	70	Middle	2* ^x	Area/BS
2	2-2-DIME-BUTANE	66	74	Middle	1,1* ^x	Area/BS
3	1-1-DICHLOROETHANE	94	102	Middle	3,32* ^x	Area/BS
4	C-1-2-DICL-ETHENE	134	140	Middle	3* ^x	Area/BS
5	N-HEXANE	150	160	Middle	x	Area/BS
6	CHLOROFORME	158	168	Middle	10* ^x	Area/BS
7	1-2DICHLOROETHANE	188	194	Middle	3,32* ^x	Area/BS
8	111-TRICL-ETHANE	202	210	Middle	8* ^x	Area/BS
9	BENZENE	240	250	Middle	x	Area/BS
10	CC4	250	260	Middle	16* ^x	Area/BS
11	CYCLOHEXANE	260	270	Max	1,1* ^x	Area/BS
12	2-3-DIMEC5+2MEC6	278	286	Middle	1,1* ^x	Area/BS
13	3ME-HEXANE	294	306	Max	1,15* ^x	Area/BS
14	1-2-DICL-PROPANE	306	313	Middle	4* ^x	Area/BS
15	TRICHLOROETHENE	329	335	Max	4,31* ^x	Area/BS
16	224-TME-PENTANE	333	339	Max	1,1* ^x	Area/BS
17	N-HEPTANE	365	375	Middle	1,12* ^x	Area/BS
18	T-1-3-DICL-PROPEN	423	431	Middle	4,19* ^x	Area/BS
19	ME-CYCLOHEXANE	429	437	Middle	1,1* ^x	Area/BS
20	C-1-3-DICL-PROPEN	482	490	Middle	5,54* ^x	Area/BS
21	112-TRICL-ETHANE	495	503	Middle	5,41* ^x	Area/BS
22	234-TME-PENTANE	507	517	Middle	1,1* ^x	Area/BS
23	TOLUENE	518	528	Middle	1,05* ^x	Area/BS
24	2ME-HEPTANE	548	558	Middle	1,1* ^x	Area/BS
25	3ME-HEPTANE	567	577	Middle	1,1* ^x	Area/BS
26	1-2DIBROMOETHANE	584	592	Middle	9,15* ^x	Area/BS
27	N-OCTANE	627	631	Max	1,12* ^x	Area/BS
28	TETRACHLOROETHENE	631	633	Middle	5,6* ^x	Area/BS
29	CHLOROBENZENE	686	696	Middle	1,47* ^x	Area/BS
30	ETHYLBENZENE	720	730	Middle	1,1* ^x	Area/BS
31	MIXXYLENES	734	744	Middle	1,1* ^x	Area/BS
32	STYRENE	762	770	Middle	1,1* ^x	Area/BS
33	O-XYLENE	769	777	Middle	1,1* ^x	Area/BS
34	N-NONANE	791	801	Middle	1,14* ^x	Area/BS
35	I-PROPYLBENZENE	812	822	Middle	1,15* ^x	Area/BS
36	a-PINENE	837	845	Middle	x	Area/BS
37	N-PROPYLBENZENE	848	856	Middle	1,1* ^x	Area/BS
38	M-ETHYLTOLUENE	856	862	Middle	1,15* ^x	Area/BS
39	P-ETHYLTOLUENE	861	865	Middle	1,15* ^x	Area/BS
40	123-TMB	864	872	Middle	1,15* ^x	Area/BS
41	O-ETHYLTOLUENE	879	885	Middle	1,1* ^x	Area/BS
42	b-PINENE	885	893	Middle	x	Area/BS
43	124-TMB	894	902	Middle	1,15* ^x	Area/BS
44	1-3-DICL-BENZENE	902	908	Max	2,3* ^x	Area/BS
45	N-DECANE	908	912	Max	1,2* ^x	Area/BS
46	1-4-DICL-BENZENE	910	915	Middle	2,3* ^x	Area/BS
47	LIMONENE	916	924	Middle	x	Area/BS
48	135-TMB	922	930	Middle	1,15* ^x	Area/BS
49	1-2-DICL-BENZENE	930	938	Middle	2,3* ^x	Area/BS
50	M-DIETHYLBENZENE	947	955	Middle	1,22* ^x	Area/BS
51	P-DIETHYLBENZENE	954	962	Middle	1,24* ^x	Area/BS
52	N-UNDECANE	996	1006	Middle	1,3* ^x	Area/BS
53	124-TRICL-BENZENE	1064	1072	Middle	4,1* ^x	Area/BS
54	N-DODECANE	1080	1088	Middle	1,3* ^x	Area/BS
55	HexCL-1-3BUTADIEN	1104	1114	Middle	6,9* ^x	Area/BS

Ryc. 20. Przykładowe tablice czasów retencji dla modułu AirmoVOC C2-C6 i AirmoVOC C6-C12.

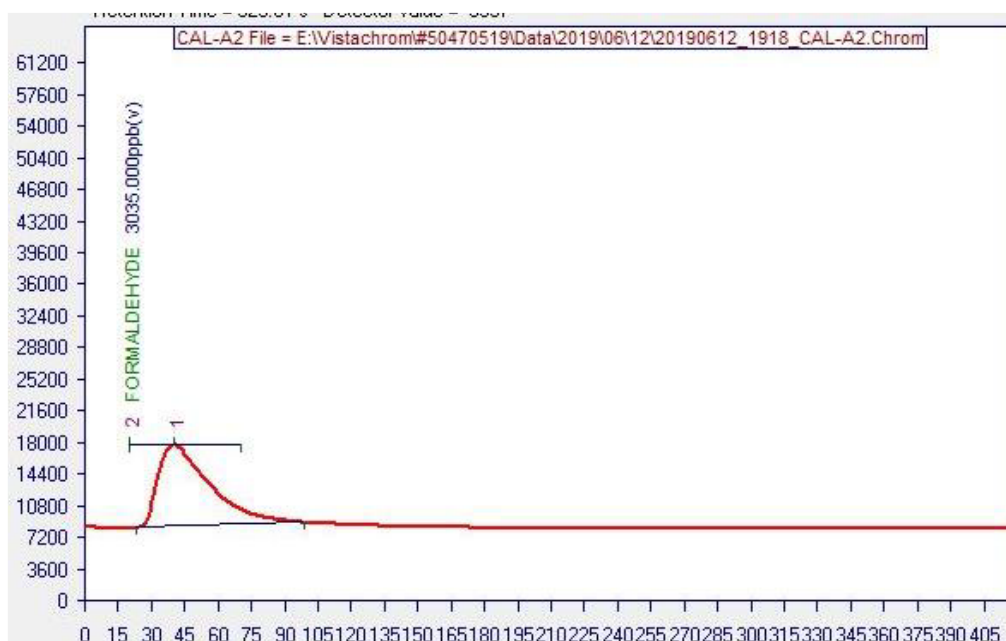
Zasada działania chromatografu AirmoHCHO

Pobrana próbka powietrza atmosferycznego przechodzi przez pułapkę. Pułapkę stanowi rurka, zawierająca substancje porowate, które powodują ekstrakcję związków, zgodnie z ich powinowatością do pułapki. W chromatografii AirmoHCHO zastosowano pułapkę 3-fazową. Na końcu etapu pobierania próby następuje przełączenie zaworu, który powoduje zmianę kierunku przepływu próby przez pułapkę, w kierunku odwrotnym do kierunku poboru próby. Pneumatyczny zawór 6-drożny, który znajdował się w pozycji pobierania próby, zostaje przełączony w pozycję nastrzykiwania próby. W ten sposób pułapka zostaje włączona w obwód przepływu gazu nośnego. W tym samym czasie następuje desorpcja związków z pułapki. Temperatura desorpcji związków wynosi 220°C. W kolejnym etapie próbka gazu kierowana jest najpierw na kolumnę wstępną a następnie na właściwą kolumnę analityczną. Kolumna wstępna to kolumna MXTU Bond o średnicy wewnętrznej 0,53 mm i długości 2 x 15 m, natomiast kolumna właściwa to kolumna MXT 624 o średnicy wewnętrznej 0,53 mm i długości 30 m. Kolumny chromatograficzne zostały umieszczone w piecach, które mają możliwość regulacji temperatury. W momencie, gdy wszystkie związki zostają wymyte z pułapki, zawór 6-drożny ponownie przełącza się w pozycję pobierania próby, żeby uniknąć wtórnego wymycia związków ciężkich,

znajdujących się już w kolumnie wstępnej, ponownie do pułapki. Z kolumny wstępnej, po oddzieleniu związków ciężkich, próba jest kierowana na kolumnę właściwą. W tym czasie, azot znajdujący się w układzie, przepłukuje jeszcze ciepłą pułapkę po procesie termodesorpcji, w celu usunięcia pozostałych związków ciężkich z układu. Związki zawarte w próbce gazu są wymywane z kolumn, w różnych charakterystycznych dla danego związku czasach retencji, który zależy między innymi od temperatury wrzenia oraz interakcji z wypełnieniem kolumny. Na końcu właściwej kolumny chromatograficznej umieszczony został metanizer, który umożliwia redukcję węglowodorów nasyconych, takich jak np. aldehydy do metanu. Temperatura pracy metanizera została ustawiona na 350°C, a zawarty w nim katalizator umożliwia przeprowadzenie reakcji redukcji w wodorem:



Analizowana próba po wyjściu z kolumny jest dzielona na dwie części przez elektrozawór odcinający przepływ, po upływie określonego czasu. Próba zawierająca związki takie jak metan, tlen i CO₂ omija metanizer, natomiast pozostała część próby przechodzi przez metanizer, redukując zawarte w próbce związki do metanu. Na końcu układu umieszczony został detektor płomieniowo-jonizacyjny FID, który generuje sygnał elektryczny, proporcjonalny do przepływu metanu w próbce gazu. Sygnał elektryczny jest przesyłany do mikroprocesora, który dokonuje procesu przetwarzania danych – integruje dane, wykonuje obliczenia dla metanu i przekształca je na stężenia formaldehydu. Wszystkie parametry, takie jak wyniki czy chromatogramy, są następnie przekazywane do komputera centralnego, gdzie można je przeglądać za pomocą oprogramowania VistaCHROM [65].



Ryc. 21. Przykładowy chromatogram kalibracyjny - moduł AirmoHCHO.

Substances table information						
Substances table name		Author				
For the analyzer serial number		Analyzer type				
#50470518		FID				
Substances						
#	Name	RT Min	RT Max	Select Peak	GC Result formula	With X=
1	FORMALDEHYDE	38	78	Sum	3.5 * X	Area/BS
2	METHANOL	103	114	Middle	X	Area/BS
3	ACETALDEHYDE	227	239	Middle	X	Area/BS

Ryc. 22. Tablica substancji nowego modułu AirmoHCHO.

9. Wyniki.

W 2020 roku na stacji Bory Tucholskie prowadzone były badania jakości powietrza atmosferycznego, w podstawowym zakresie oraz wykonywano również oznaczenia dla prekursorów ozonu. W Polsce jakość powietrza normowana jest przez Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 24 sierpnia 2012 roku w sprawie poziomów niektórych substancji w powietrzu (tekst jednolity Dz. U. 2021 poz. 845), które określa poziomy dopuszczalne i docelowe dla podstawowych substancji zanieczyszczających powietrze atmosferyczne. Powyższe rozporządzenie nie obejmuje jednakże prekursorów ozonu. Zapisy dotyczące prekursorów ozonu znajdują się w Rozporządzeniu Ministra Klimatu i Środowiska z dnia 17 grudnia 2020 roku w sprawie dokonywania oceny poziomów substancji w powietrzu (Dz. U. 2020 poz. 2279), zawierające w Załączniku 5 wykaz substancji, które przyczyniają się do tworzenia ozonu przyziemnego w powietrzu.

Podstawowe substancje pomiarowe oznaczane automatycznie na stacji Bory Tucholskie to dwutlenek siarki, tlenki azotu, tlenek węgla oraz ozon. W 2020 roku dla wyżej wymienionych substancji uzyskano następujące stężenia średnie roczne: SO_2 – $1,70 \mu\text{g}/\text{m}^3$, NO – $0,49 \mu\text{g}/\text{m}^3$, NO_2 – $4,75 \mu\text{g}/\text{m}^3$, NO_x – $5,51 \mu\text{g}/\text{m}^3$, CO – $256 \mu\text{g}/\text{m}^3$ i O_3 – $49,52 \mu\text{g}/\text{m}^3$. W ciągu roku zanotowano również następujące maksymalne stężenia jednogodzinne dla dwutlenku azotu – $27,4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ i dla ozonu $143,4 \mu\text{g}/\text{m}^3$. W tabeli 4. przedstawiono porównanie norm, ze względu na ochronę roślin wraz z wartościami zarejestrowanymi na stacji w 2019 i 2020 roku, natomiast w tabeli 5. ze względu na ochronę zdrowia ludzi. Tabela 6. przedstawia normy dla poziomu informowania społeczeństwa oraz poziomu alarmowego.

Tabela 4. Normy zanieczyszczenia powietrza ze względu na ochronę roślin.

L.p.	Nazwa substancji	Okres uśredniania wyników pomiarów	Norma	Wartość normy	Wartość zarejestrowana na stacji w 2019 roku	Wartość zarejestrowana na stacji w 2020 roku
1.	Ozon	okres wegetacyjny (1 V-31 VIII)	poziom docelowy (wyrażony jako AOT40 ^{a,b})	$18000 \mu\text{g}/\text{m}^3 \cdot \text{h}$	$14293 \mu\text{g}/\text{m}^3 \cdot \text{h}$	$13318 \mu\text{g}/\text{m}^3 \cdot \text{h}$
		okres wegetacyjny (1 V-31 VIII)	poziom celu długoterminowego (wyrażony jako AOT40 ^a)	$6000 \mu\text{g}/\text{m}^3 \cdot \text{h}$	$14409 \mu\text{g}/\text{m}^3 \cdot \text{h}$	$5982,5 \mu\text{g}/\text{m}^3 \cdot \text{h}$
2.	Tlenki azotu	rok kalendarzowy	poziom dopuszczalny	$30 \mu\text{g}/\text{m}^3$	$5,2 \mu\text{g}/\text{m}^3$	$5,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$

Tabela 5. Normy zanieczyszczenia powietrza ze względu na ochronę zdrowia ludzi.

L.p.	Nazwa substancji	Okres uśredniania wyników pomiarów	Norma	Wartość normy/dopuszczalna częstość przekraczania	Wartość zarejestrowana na stacji w 2019 roku	Wartość zarejestrowana na stacji w 2020 roku
1.	Ozon	osiem godzin	poziom docelowy (wyrażony jako max 8h ^c)	120 µg/m ³ /25 dni ^d	162,7 µg/m ³ /16 dni	136,1 µg/m ³ /17 dni
		osiem godzin	poziom celu długoterminowego (wyrażony jako max 8h ^c)	120 µg/m ³	162,7 µg/m ³ /29 dni	136,1 µg/m ³ /5 dni
2.	Dwutlenek azotu	jedna godzina	poziom dopuszczalny (wyrażony jako max 1h)	200 µg/m ³ /18 razy	25 µg/m ³	27,4 µg/m ³
		rok kalendarzowy	poziom dopuszczalny	40 µg/m ³	4,5 µg/m ³	4,7 µg/m ³
3.	Tlenek węgla	osiem godzin	poziom dopuszczalny (wyrażony jako max 8h ^c)	10000 µg/m ³	668 µg/m ³	609 µg/m ³

Objaśnienia do tabeli: a-wyrażony jako AOT40, które oznacza sumę różnic pomiędzy stężeniem średnim jednogodzinnym wyrażonym w µg/m³ a wartością 80 µg/m³, dla każdej godziny w ciągu doby pomiędzy 8:00 a 20:00 czasu środkowoeuropejskiego CET, dla której stężenie większe niż 80 µg/m³, w przypadku gdy w serii występują braki, obliczaną wartość AOT40 należy pomnożyć przez iloraz liczby możliwych terminów pomiarowych do liczby wykonanych w tym okresie pomiarów.; b- wartość uśredniona dla kolejnych 5 lat, w przypadku braku danych pomiarowych dotrzymanie dopuszczalnej częstości przekroczeń sprawdza się na podstawie danych pomiarowych z co najmniej 3 lat; c- maksymalna średnia ośmiogodzinna spośród średnich krocących, obliczanych ze średnich jednogodzinnych w ciągu doby, każdą taką średnią ośmiogodzinną przypisuje się dobie, w której ona się kończy, pierwszym okresem rozliczeniowym jest okres od godziny 17:00 dnia poprzedniego do godziny 1:00 danego dnia, ostatnim okresem rozliczeniowym dla każdej doby jest okres od godziny 16:00 do 24:00 tego dnia czasu środkowoeuropejskiego CET; d- liczba dni z przekroczeniem poziomu docelowego w roku kalendarzowym uśredniona w ciągu 3 ostatnich lat, w przypadku braku danych pomiarowych z trzech lat dotrzymanie dopuszczalnej częstości przekroczeń sprawdza się na podstawie danych pomiarowych z co najmniej 1 roku.

Tabela 6. Poziomy informowania społeczeństwa oraz alarmowy dla ozonu.

L.p.	Nazwa substancji	Okres uśredniania wyników pomiarów	Norma	Wartość normy	Wartość odczytana na stacji w 2019 roku	Wartość odczytana na stacji w 2020 roku
1.	Ozon	jedna godzina	poziom informowania dla niektórych substancji w powietrzu	180 µg/m ³ ^a	179,4 µg/m ³	143,4 µg/m ³
2.	Ozon	jedna godzina	poziom alarmowy dla niektórych substancji w powietrzu	240 µg/m ³ ^b		

Objaśnienia do tabeli: a-wartość progowa informowania społeczeństwa o ryzyku wystąpienia przekroczenia poziomu alarmowego dla ozonu; b-wartość występująca przez trzy kolejne godziny w punktach pomiarowych reprezentujących jakość powietrza na obszarze powierzchni co najmniej 100 km² albo na obszarze strefy zależnie od tego, który z tych obszarów jest mniejszy.

W przypadku prekursorów ozonu w 2020 roku na stacji Bory Tucholskie uzyskano łącznie 183289 wyników stężeń jednogodzinnych dla 89 związków, oznaczonych przez trzy moduły AirmoVOC C2-C6 (33 związków), AirmoVOC C6-C12 (55 związków) i Airmo HCHO (1 związek). Liczba oznaczeń zawierała 108481 wyników stężeń jednogodzinnych dla związków zalecanych do monitorowania, zgodnie z RMKiŚ 2020 poz. 2279. W rozbiu na poszczególne moduły uzyskano 67214 wyników dla 19 związków z AirmoVOC C2-C6, 39549 wyników dla 11 związków z AirmoVOC C6-C12 i 1748 wyników z chromatografu Airmo HCHO. W tabelach 7. – 11., przedstawione zostały stężenia średnie roczne wraz z danymi statystycznymi dla wszystkich badanych substancji, w tym dla związków zalecanych do monitorowania.

Graficzne przedstawienie wyników pomiarów, zarówno dla podstawowych zanieczyszczeń jak i węglowodorowych prekursorów ozonu zawarto na rycinach 1.1. – 1.20., znajdujących się w załączniku 1.

Tabela 7. Parametry statystyczne dla wszystkich 33 związków, oznaczonych przez moduł AirmoVOC C2-C6, na stacji Bory Tucholskie w 2020 roku.

	Rok							Zima				Lato			
	Liczba pom.	Pok. pom. w roku [%]	Stęż. średnie roczne [ug/m³]	Odch. stand.	Min [ug/m³]	Max [ug/m³]	Mediana roczna	Liczba pom.	Stęż. średnie [ug/m³]	Odch. stand.	Pok. pom. w sezonie [%]	Liczba pom.	Stęż. średnie [ug/m³]	Odch. stand.	Pok. pom. w sezonie [%]
ETAN	5262	59,9	1,88	1,02	0,18	5,73	1,82	4024	2,03	0,99	76,5	1238	1,39	0,94	23,5
ETYLEN	5323	60,6	0,98	0,75	0,1	6,15	0,76	3872	1,10	0,80	72,7	1451	0,65	0,44	27,3
PROPAN	6530	74,3	0,79	0,72	0,05	7,065	0,575	4143	1,09	0,75	63,4	2387	0,27	0,18	36,6
FREON-12	585	6,7	1,31	0,91	0,53	6,89	0,97	473	1,26	0,89	80,9	112	1,53	0,96	19,1
PROPEN	6878	78,3	0,46	0,36	0,06	7,285	0,375	4185	0,51	0,39	60,8	2693	0,37	0,30	39,2
I-BUTAN	4984	56,7	0,36	0,28	0,05	3	0,2775	3679	0,43	0,29	73,8	1305	0,17	0,11	26,2
N-BUTAN	5625	64,0	0,57	0,39	0,05	2,385	0,49	3896	0,70	0,37	69,3	1729	0,28	0,25	30,7
ACETYLEN	5919	67,4	0,76	0,44	0,12	3	0,625	3834	0,92	0,46	64,8	2085	0,46	0,18	35,2
TRANS-2-BUTEN	3066	34,9	0,79	1,15	0,05	13,185	0,265	2108	1,06	1,29	68,8	958	0,20	0,12	31,2
FREON-114	2710	30,8	4,80	4,86	0,32	27,495	2,8875	705	1,90	1,05	26,0	2005	5,82	5,25	74,0
1-BUTEN	1962	22,3	0,17	0,20	0,04	1,65	0,1	1601	0,13	0,14	81,6	361	0,34	0,33	18,4
CHLOREK WINYLU	1032	11,7	0,24	0,16	0,05	1,24	0,19	381	0,26	0,20	36,9	651	0,23	0,14	63,1
I-BUTEN	3437	39,1	0,15	0,28	0,04	6,18	0,11	2690	0,13	0,12	78,3	747	0,19	0,55	21,7
CIS-2-BUTEN	767	8,7	0,16	0,17	0,04	1,91	0,12	663	0,15	0,14	86,4	104	0,23	0,26	13,6
CYKLOPENTAN	1279	14,6	0,11	0,09	0,05	0,71	0,08	846	0,10	0,08	66,1	433	0,15	0,11	33,9
FREON-11	1133	12,9	3,20	1,99	0,53	9,7	2,86	481	4,17	2,12	42,5	652	2,48	1,53	57,5
I-PENTAN	5132	58,4	0,35	0,23	0,04	2,37	0,285	3769	0,39	0,23	73,4	1363	0,23	0,19	26,6
N-PENTAN	5766	65,6	0,33	0,25	0,04	2,46	0,26	4121	0,38	0,26	71,5	1645	0,21	0,16	28,5
1,3-BUTADIEN	1456	16,6	0,32	0,72	0,04	5,89	0,1	1355	0,30	0,69	93,1	101	0,58	1,02	6,9
1,1-DICHLOROETEN	639	7,3	0,46	0,43	0,12	4,32	0,35	568	0,43	0,38	88,9	71	0,67	0,65	11,1
TRANS-2-PENTEN	297	3,4	0,26	0,37	0,04	1,89	0,11	213	0,23	0,34	71,7	84	0,32	0,43	28,3
1-PENTEN	671	7,6	0,23	0,24	0,04	1,71	0,15	449	0,21	0,21	66,9	222	0,26	0,28	33,1
CIS-2-PENTEN	230	2,6	0,16	0,16	0,04	0,87	0,09	157	0,14	0,14	68,3	73	0,20	0,21	31,7
METYLOCYKLOPENTAN	1708	19,4	0,10	0,10	0,04	1,495	0,08	1462	0,10	0,09	85,6	246	0,12	0,14	14,4
FREON-113	748	8,5	0,61	0,31	0,23	2,19	0,5375	574	0,63	0,31	76,7	174	0,54	0,29	23,3
2,3-DIMETYLOBUTAN	238	2,7	0,15	0,12	0,04	0,84	0,1	223	0,15	0,12	93,7	15	0,15	0,18	6,3
I-HEKSAN	1847	21,0	0,16	0,15	0,04	1,28	0,11	1673	0,16	0,13	90,6	174	0,22	0,24	9,4
3-METYLOPENTAN	869	9,9	0,15	0,12	0,04	0,79	0,11	729	0,14	0,10	83,9	140	0,20	0,20	16,1
N-HEKSAN	3153	35,9	0,13	0,09	0,04	0,92	0,105	2796	0,13	0,08	88,7	357	0,15	0,12	11,3
IZOPREN	3324	37,8	0,37	0,29	0,04	2,47	0,285	1229	0,32	0,37	37,0	2095	0,39	0,22	63,0
2-METYLO-1-PENTAN	436	5,0	0,32	0,44	0,04	2,86	0,15	305	0,36	0,51	70,0	131	0,21	0,19	30,0
1-HEKSEN	644	7,3	0,29	0,52	0,03	3,41	0,09	449	0,28	0,52	69,7	195	0,33	0,52	30,3
2,4-DIMETYLOPENTAN	749	8,5	0,25	0,34	0,04	1,91	0,1	615	0,25	0,34	82,1	134	0,29	0,34	17,9

Tabela 8. Parametry statystyczne dla wszystkich 55 związków, oznaczonych przez moduł AirmoVOC C6-C12, na stacji Bory Tucholskie w 2020 roku.

	Rok							Zima				Lato			
	Liczba pom.	Pok. pom. w roku [%]	Stęż. średnie roczne [ug/m³]	Odch. stand .	Min [ug/m³]	Max [ug/m³]	Mediana roczna	Liczba pom.	Stęż. średnie [ug/m³]	Odch. stand .	Pok. pom. w sezonie [%]	Liczba pom.	Stęż. średnie [ug/m³]	Odch. stand .	Pok. pom. w sezonie [%]
3-CHLORO-1-PROPEN	1090	12,4	0,68	0,58	0,1	4,54	0,47	976	0,69	0,58	89,5	114	0,54	0,48	10,5
2,2-DIMETYLOBUTAN	739	8,4	0,74	0,90	0,05	5,2	0,38	523	0,87	1,00	70,8	216	0,44	0,42	29,2
1,1-DICHLOROETEN	759	8,6	0,49	0,52	0,16	4,45	0,29	537	0,55	0,58	70,8	222	0,36	0,30	29,2
CIS-1,2-DICHLOROETEN	623	7,1	0,28	0,18	0,14	1,54	0,22	573	0,28	0,18	92,0	50	0,34	0,17	8,0
CHLOROFORM	1014	11,5	1,06	0,55	0,47	4,35	0,88	793	1,07	0,57	78,2	221	1,02	0,49	21,8
1,2-DICHLOROETAN	588	6,7	0,97	0,70	0,16	3,65	0,795	565	0,99	0,70	96,1	23	0,39	0,19	3,9
1,1,1-TRICHLOROETAN	2413	27,5	2,82	2,40	0,39	14,91	1,94	1035	2,76	2,46	42,9	1378	2,86	2,35	57,1
BENZEN	6282	71,5	0,56	0,60	0,05	4,115	0,325	3909	0,78	0,65	62,2	2373	0,20	0,19	37,8
CZTEROCHŁOREK WĘGLA	1150	13,1	3,47	4,85	0,18	40,7	1,52	985	3,69	5,16	85,7	165	2,15	1,84	14,3
CYKLOHEKSAN	1169	13,3	1,74	4,03	0,05	28,86	0,1	983	2,01	4,34	84,1	186	0,32	0,72	15,9
2,3-DIMETYLOCS + 2-METYLOC6	1730	19,7	0,19	0,51	0,05	6,49	0,09	1167	0,12	0,13	67,5	563	0,35	0,86	32,5
3-METYLOHEKSAN	1866	21,2	0,40	0,99	0,05	11,13	0,11	1329	0,16	0,20	71,2	537	0,99	1,67	28,8
1,2-DICHLOROPROPAN	1753	20,0	0,80	1,53	0,06	17,1	0,37	1109	0,50	0,53	63,3	644	1,31	2,34	36,7
TRICHLOROETEN	260	3,0	0,75	1,11	0,2	6,98	0,34	172	0,36	0,27	66,2	88	1,52	1,63	33,8
2,2,4-TRIMETYLOPENTAN	1210	13,8	0,54	1,07	0,05	7,46	0,1	652	0,10	0,09	53,9	558	1,05	1,41	46,1
N-HEPTAN	1668	19,0	0,45	0,92	0,05	6,84	0,11	1171	0,11	0,11	70,2	497	1,24	1,39	29,8
TRANS-1,3-DICHLOROPROPEN	607	6,9	0,57	0,75	0,11	4,77	0,33	525	0,36	0,23	86,5	82	1,88	1,38	13,5
METYLOCYKLOHEKSAN	387	4,4	0,42	0,66	0,05	3,41	0,105	234	0,10	0,10	60,5	153	0,91	0,84	39,5
CIS-1,3-DICHLOROPROPEN	288	3,3	0,56	0,50	0,26	5,16	0,42	240	0,47	0,19	83,3	48	1,00	1,05	16,7
1,1,2-TRICHLOROETAN	268	3,1	0,47	0,23	0,26	2,01	0,38	228	0,44	0,22	85,1	40	0,59	0,28	14,9
2,3,4-TRIMETYLOPENTAN	123	1,4	0,10	0,05	0,05	0,32	0,08	115	0,09	0,05	93,5	8	0,14	0,09	6,5
TOLUEN	5860	66,7	0,42	0,37	0,05	2,97	0,3	3758	0,51	0,40	64,1	2102	0,26	0,22	35,9
I-OKTAN	778	8,9	0,37	0,37	0,05	1,79	0,215	734	0,38	0,38	94,3	44	0,16	0,13	5,7
3-METYLOHEPTAN	229	2,6	0,09	0,03	0,06	0,23	0,08	222	0,09	0,03	96,9	7	0,08	0,02	3,1
1,2-DIBROMOETAN	682	7,8	1,44	1,02	0,45	6,7	1,07	108	0,71	0,21	15,8	574	1,58	1,05	84,2
N-OKTAN	1616	18,4	0,20	0,31	0,05	2,87	0,095	1303	0,15	0,18	80,6	313	0,37	0,58	19,4
TETRACHLOROETEN	169	1,9	0,50	0,24	0,27	1,955	0,41	156	0,50	0,25	92,3	13	0,48	0,20	7,7
CHLOROBENZEN	404	4,6	0,15	0,12	0,07	0,93	0,11	346	0,13	0,10	85,6	58	0,24	0,18	14,4
ETYLOBENZEN	3562	40,5	0,14	0,11	0,05	1,485	0,11	2808	0,15	0,12	78,8	754	0,12	0,06	21,2
M,P-KSYLEN	5523	62,9	0,27	0,31	0,05	5,055	0,18	3964	0,31	0,35	71,8	1559	0,19	0,16	28,2
STYREN	2215	25,2	0,18	0,25	0,05	3,8	0,105	2073	0,19	0,25	93,6	142	0,12	0,10	6,4
O-KSYLEN	4570	52,0	0,18	0,16	0,05	1,605	0,12	3197	0,19	0,17	70,0	1373	0,15	0,13	30,0
N-NONAN	886	10,1	0,11	0,06	0,06	0,36	0,09	781	0,11	0,06	88,1	105	0,14	0,07	11,9
I-PROPYLOBENZEN	324	3,7	0,10	0,05	0,06	0,4	0,08	266	0,09	0,04	82,1	58	0,12	0,07	17,9
α-PINEN	6529	74,3	1,72	2,67	0,05	32,625	0,8	3627	1,28	2,17	55,6	2902	2,27	3,11	44,4
N-PROPYLOBENZEN	2217	25,2	0,22	0,19	0,05	1,97	0,16	1586	0,20	0,18	71,5	631	0,27	0,22	28,5
M-ETYLOTOLUEN	1893	21,5	0,29	0,28	0,05	2,125	0,2	1056	0,25	0,28	55,8	837	0,34	0,27	44,2
P-ETYLOTOLUEN	340	3,9	0,14	0,12	0,06	0,99	0,1	247	0,14	0,11	72,6	93	0,16	0,12	27,4
1,3,5-TMB	4313	49,1	0,36	0,49	0,05	6,24	0,175	2553	0,20	0,25	59,2	1760	0,58	0,65	40,8
O-ETYLOTOLUEN	1513	17,2	0,25	0,29	0,05	2,415	0,135	409	0,17	0,19	27,0	1104	0,28	0,31	73,0
β-PINEN	2282	26,0	0,38	0,52	0,05	3,87	0,175	1413	0,22	0,29	61,9	869	0,63	0,68	38,1
1,2,4-TMB	3281	37,3	0,24	0,65	0,05	21,15	0,14	2058	0,23	0,79	62,7	1223	0,27	0,26	37,3
1,3-DICHLOROBENZEN	1172	13,3	0,35	0,71	0,06	6,145	0,17	1076	0,37	0,74	91,8	96	0,19	0,06	8,2
N-DEKAN	203	2,3	0,35	0,49	0,06	1,8	0,1	65	0,10	0,03	32,0	138	0,47	0,56	68,0
1,4-DICHLOROBENZEN	402	4,6	0,35	1,23	0,06	19,51	0,19	101	0,16	0,06	25,1	301	0,41	1,41	74,9
1,2,3-TMB	2502	28,5	0,24	0,37	0,05	4,4	0,13	1876	0,24	0,40	75,0	626	0,23	0,26	25,0
1,2-DICHLOROBENZEN	2480	28,2	0,45	0,57	0,07	7,355	0,28	1455	0,33	0,38	58,7	1025	0,62	0,73	41,3
M-DIETYLOBENZEN	958	10,9	0,22	0,32	0,05	6,655	0,12	503	0,16	0,32	52,5	455	0,29	0,31	47,5
P-DIETYLOBENZEN	838	9,5	0,37	1,39	0,06	31,365	0,12	665	0,43	1,55	79,4	173	0,16	0,13	20,6
N-UNDEKAN	2064	23,5	0,38	0,67	0,06	7,095	0,15	1344	0,40	0,55	65,1	720	0,33	0,84	34,9
1,2,4-TRICHLOROBENZEN	743	8,5	0,32	0,20	0,2	2,49	0,275	257	0,26	0,08	34,6	486	0,35	0,24	65,4
N-DODEKAN	2436	27,7	0,22	0,27	0,06	3,4	0,14	1917	0,18	0,12	78,7	519	0,34	0,51	21,3
HEKSACHLORO-1,3-BUTADIEN	630	7,2	1,00	1,50	0,2	12,795	0,5	437	0,57	0,96	69,4	193	1,97	1,98	30,6
N-HEKSAN	3720	42,3	0,13	0,08	0,05	0,94	0,105	2594	0,14	0,08	69,7	1126	0,11	0,07	30,3
LIMONEN	3851	43,8	0,98	1,66	0,05	23,93	0,45	2564	0,80	1,39	66,6	1287	1,34	2,04	33,4

Tabela 9. Parametry statystyczne dla związków zalecanych do monitorowania, zgodnie z RMKIŚ 2020 poz. 2279, w rozbiu na 19 związków oznaczonych przez moduł AirmoVOC C2-C6, 11 związków oznaczonych przez moduł AirmoVOC C6-C12 oraz 1 związek oznaczony przez moduł Airmo HCHO, na stacji Bory Tucholskie w 2020 roku.

	Rok							Zima				Lato			
	Liczba pom.	Pok. pom. w roku [%]	Stęż. średnie roczne [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	Odch. stand.	Min [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	Max [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	Mediana roczna	Liczba pom.	Stęż. średnie [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	Odch. stand.	Pok. pom. w sezonie [%]	Liczba pom.	Stęż. średnie [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	Odch. stand.	Pok. pom. w sezonie [%]
ETAN	5262	59,9	1,88	1,02	0,18	5,73	1,82	4024	2,03	0,99	76,5	1238	1,39	0,94	23,5
ETYLEN	5323	60,6	0,98	0,75	0,1	6,15	0,76	3872	1,10	0,80	72,7	1451	0,65	0,44	27,3
PROPAN	6530	74,3	0,79	0,72	0,05	7,065	0,575	4143	1,09	0,75	63,4	2387	0,27	0,18	36,6
PROPEN	6878	78,3	0,46	0,36	0,06	7,285	0,375	4185	0,51	0,39	60,8	2693	0,37	0,30	39,2
I-BUTAN	4984	56,7	0,36	0,28	0,05	3	0,2775	3679	0,43	0,29	73,8	1305	0,17	0,11	26,2
N-BUTAN	5625	64,0	0,57	0,39	0,05	2,385	0,49	3896	0,70	0,37	69,3	1729	0,28	0,25	30,7
ACETYLEN	5919	67,4	0,76	0,44	0,12	3	0,625	3834	0,92	0,46	64,8	2085	0,46	0,18	35,2
1-BUTENE	1962	22,3	0,17	0,20	0,04	1,65	0,1	1601	0,13	0,14	81,6	361	0,34	0,33	18,4
TRANS-2-BUTEN	3066	34,9	0,79	1,15	0,05	13,185	0,265	2108	1,06	1,29	68,8	958	0,20	0,12	31,2
CIS-2-BUTEN	767	8,7	0,16	0,17	0,04	1,91	0,12	663	0,15	0,14	86,4	104	0,23	0,26	13,6
I-PENTAN	5132	58,4	0,35	0,23	0,04	2,37	0,285	3769	0,39	0,23	73,4	1363	0,23	0,19	26,6
N-PENTAN	5766	65,6	0,33	0,25	0,04	2,46	0,26	4121	0,38	0,26	71,5	1645	0,21	0,16	28,5
1,3-BUTADIEN	1456	16,6	0,32	0,72	0,04	5,89	0,1	1355	0,30	0,69	93,1	101	0,58	1,02	6,9
TRANS-2-PENTEN	297	3,4	0,26	0,37	0,04	1,89	0,11	213	0,23	0,34	71,7	84	0,32	0,43	28,3
1-PENTEN	671	7,6	0,23	0,24	0,04	1,71	0,15	449	0,21	0,21	66,9	222	0,26	0,28	33,1
CIS-2-PENTEN	230	2,6	0,16	0,16	0,04	0,87	0,09	157	0,14	0,14	68,3	73	0,20	0,21	31,7
I-HEKSAN	869	9,9	0,15	0,12	0,04	0,79	0,11	729	0,14	0,10	83,9	140	0,20	0,20	16,1
N-HEKSAN	3153	35,9	0,13	0,09	0,04	0,92	0,105	2796	0,13	0,08	88,7	357	0,15	0,12	11,3
IZOPREN	3324	37,8	0,37	0,29	0,04	2,47	0,285	1229	0,32	0,37	37,0	2095	0,39	0,22	63,0
I-OKTAN	1210	13,8	0,54	1,07	0,05	7,46	0,1	652	0,10	0,09	53,9	558	1,05	1,41	46,1
TOLUEN	5860	66,7	0,42	0,37	0,05	2,97	0,3	3758	0,51	0,40	64,1	2102	0,26	0,22	35,9
N-OKTAN	778	8,9	0,37	0,37	0,05	1,79	0,215	734	0,38	0,38	94,3	44	0,16	0,13	5,7
ETYLOBENZEN	3562	40,5	0,14	0,11	0,05	1,485	0,11	2808	0,15	0,12	78,8	754	0,12	0,06	21,2
M,P-KSYLEN	5523	62,9	0,27	0,31	0,05	5,055	0,18	3964	0,31	0,35	71,8	1559	0,19	0,16	28,2
O-KSYLEN	4570	52,0	0,18	0,16	0,05	1,605	0,12	3197	0,19	0,17	70,0	1373	0,15	0,13	30,0
135-TMB	4313	49,1	0,36	0,49	0,05	6,24	0,175	2553	0,20	0,25	59,2	1760	0,58	0,65	40,8
124-TMB	3281	37,3	0,24	0,65	0,05	21,15	0,14	2058	0,23	0,79	62,7	1223	0,27	0,26	37,3
123-TMB	2502	28,5	0,24	0,37	0,05	4,4	0,13	1876	0,24	0,40	75,0	626	0,23	0,26	25,0
N-HEPTAN	1668	19,0	0,45	0,92	0,05	6,84	0,11	1171	0,11	0,11	70,2	497	1,24	1,39	29,8
BENZEN	6282	71,5	0,56	0,60	0,05	4,115	0,325	3909	0,78	0,65	62,2	2373	0,20	0,19	37,8
FORMALDEHYD	1718	19,6	4,94	6,86	0,1	38	1,9925	823	2,98	4,91	47,9	895	6,75	7,84	52,1

Tabela 10. Podsumowanie parametrów statystycznych dla wszystkich związków oznaczonych przez zestaw do pomiarów prekursorów ozonu, związków zalecanych do monitorowania, zgodnie z RMKIŚ 2020 poz. 2279 oraz związków z grupy BTX i związków biogenych, na stacji Bory Tucholskie, w 2020 roku.

	Rok							Zima				Lato			
	Liczba pom.	Pok. pom. w roku [%]	Stęż. średnie roczne [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	Odch. stand.	Min [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	Max [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	Mediana roczna	Liczba pom.	Stęż. średnie [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	Odch. stand.	Pok. pom. w sezonie [%]	Liczba pom.	Stęż. średnie [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	Odch. stand.	Pok. pom. w sezonie [%]
SUMA C2-C6	7364	83,8	8,43	5,08	0,05	32,9	7,37	4227	9,44	4,36	57,4	3137	7,07	5,64	42,6
SUMA C6-C12	7531	85,7	7,63	6,93	0,11	71,955	5,775	4591	7,28	6,89	61,0	2940	8,17	6,94	39,0
SUMA C2-C12	8000	91,1	14,94	9,30	0,095	78,235	12,84	4719	15,53	9,45	59,0	3281	14,08	9,02	41,0
SUMA C2-C6 NORMOWANE	7364	83,8	5,70	4,28	0,05	22,915	4,7775	4227	8,04	4,10	57,4	3137	2,56	1,76	42,6
SUMA C6-C12 NORMOWANE	7509	85,5	1,79	1,66	0,05	23,62	1,26	4585	1,99	1,78	61,1	2924	1,48	1,39	38,9
SUMA C2-C12 NORMOWANE	7998	91,0	6,93	5,35	0,05	33,54	5,59	4718	9,13	5,74	59,0	3280	3,76	2,34	41,0
ZWIĄZKI BTX	7287	82,9	1,21	1,31	0,05	11,915	0,75	4481	1,61	1,49	61,5	2806	0,58	0,52	38,5
ZWIĄZKI BIOGENNE	7069	80,5	2,41	3,82	0,05	51,72	1,135	3822	1,93	3,41	54,1	3247	2,98	4,18	45,9

Tabela 11. Parametry statystyczne dla podstawowych zanieczyszczeń gazowych oraz danych meteorologicznych, oznaczonych na stacji Bory Tucholskie w 2020 roku.

	Rok							Zima				Lato			
	Liczba pom.	Pok. pom. w roku [%]	Stęż. średnie roczne [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	Odch. stand.	Min [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	Max [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	Mediana roczna	Liczba pom.	Stęż. średnie [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	Odch. stand.	Pok. pom. w sezonie [%]	Liczba pom.	Stęż. średnie [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	Odch. stand.	Pok. pom. w sezonie [%]
SO ₂ -S1 [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	8456	96,2	1,70	0,89	0	8,5	1,5	4798	1,96	0,95	56,7	3658	1,35	0,68	43,3
NO-S1 [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	8583	97,7	0,49	0,56	0	8,7	0,3	4913	0,60	0,66	57,2	3670	0,34	0,35	42,8
NO ₂ -S1 [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	8583	97,7	4,75	3,19	0,3	27,4	3,8	4913	5,79	3,63	57,2	3670	3,35	1,67	42,8
NO _x -S1 [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	8583	97,7	5,51	3,64	0,5	31,3	4,4	4913	6,72	4,12	57,2	3670	3,88	1,89	42,8
CO-S1 [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	8494	96,7	256,38	82,56	102	676	241	4919	298,74	78,91	57,9	3575	198,10	42,00	42,1
O ₃ -S1 [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	8443	96,1	49,52	28,44	0	143,4	49,5	4772	38,22	24,77	56,5	3671	64,20	26,10	43,5
Temp.-S1 [°C]	7105	80,9	14,60	8,09	-6	37,4	14	4020	10,59	6,19	56,6	3085	19,83	7,24	43,4
Ciśn.-S1 [hPa]	8605	97,9	997,08	9,16	965	1025	997	4934	996,97	10,49	57,3	3671	997,22	6,97	42,7
Wilg.-S1 [%]	8141	92,7	65,76	25,80	0	100	70	4859	73,04	20,80	59,7	3282	54,99	28,58	40,3
Prom.-S1 [W/m ²]	8605	97,9	106,52	192,31	0	919	2	4934	53,27	119,50	57,3	3671	178,08	242,02	42,7

10. Omówienie wyników.

10.1. Ocena jakości powietrza w Borach Tucholskich.

Analiza wyników zawartych w tabeli 4. wskazuje, że z uwagi na ochronę roślin, nie zarejestrowano przekroczenia poziomu docelowego dla ozonu zarówno w 2019 jak i w 2020 roku. Dla terenów pozamiejskich normowany jest wskaźnik AOT40, obliczony dla okresu wegetacyjnego z pięciu ostatnich lat. Na stacji w Borach Tucholskich wskaźnik ten z pięciu lat, tj. 2016-2020 stanowił 74% wartości poziomu docelowego i w 2020 roku obniżył się w stosunku do poprzedniego roku. W 2019 roku zanotowano natomiast przekroczenie poziomu celu długoterminowego dla ozonu, który wyniósł 240,15% normowanej wartości AOT40 równej $6000 \mu\text{g}/\text{m}^3 \cdot \text{h}$. Wskaźnik AOT40 w 2020 roku stanowił 99,7% ww. poziomu celu długoterminowego.

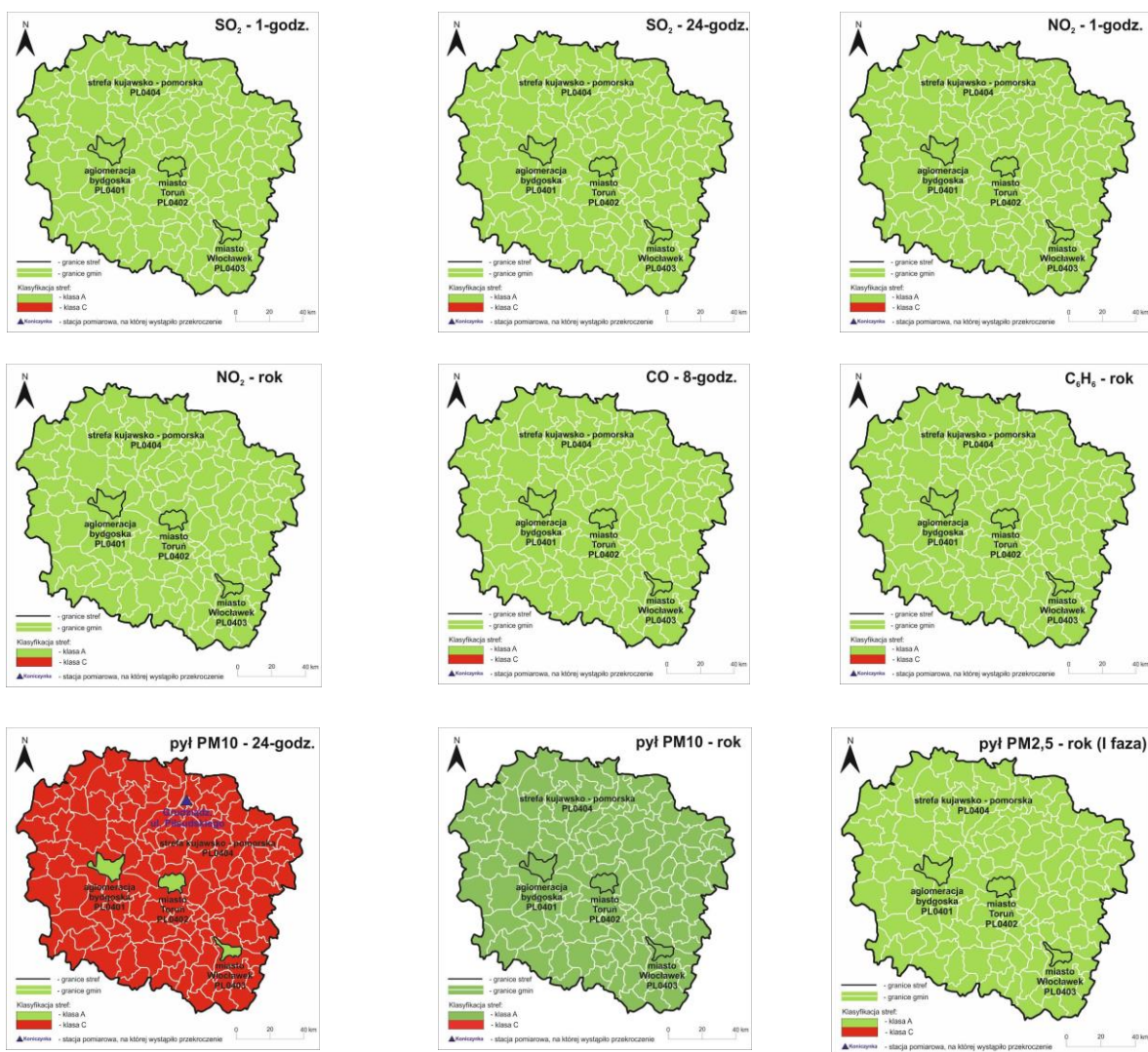
Wyniki zawarte w tabeli 5. wskazują, że z uwagi na ochronę zdrowia ludzi, zarejestrowano przekroczenie poziomu celu długoterminowego, natomiast nie zarejestrowano przekroczenia poziomu docelowego dla ozonu. Maksymalne stężenie 8-godzinne, zanotowane na stacji wyniosło $169,9 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Dopuszcza się, żeby liczba dni z przekroczeniem poziomu docelowego w roku kalendarzowym, uśredniona w ciągu kolejnych trzech lat nie była wyższa niż 25 dni. Średnia dla stacji w Borach Tucholskich w latach 2018-2020 wyniosła 17 dni, co w skali województwa stanowiło najwyższą wartość z spośród stacji rejestrujących stężenia ozonu, jednakże nie stanowiło przekroczenia poziomu docelowego. Poziom celu długoterminowego dla ozonu posiada taką samą wartość jak poziom docelowy. Normę uznaje się za niedotrzymaną, gdy maksymalna wartość 8-godzinna przekroczy wartość $120 \mu\text{g}/\text{m}^3$, minimum raz w roku. W 2020 roku wartość ta była przekraczana na wszystkich stacjach województwa: w Bydgoszczy przez 2 dni, w Toruniu przez 9 dni, w Zielonce przez 5 dni, w Koniczynie (powiat toruński) przez 4 dni, w Ciechocinku przez 6 dni i we Włocławku przez 7 dni. Zarówno z uwagi na stężenia dwutlenku azotu, jak i tlenu węgla dla stacji Bory Tucholskie odnotowane zostały najniższe stężenia, w stosunku do pozostałych stacji w województwie. Maksymalne stężenie 1-godzinne NO₂ stanowiło 13,7% normowanego poziomu dopuszczalnego wynoszącego $200 \mu\text{g}/\text{m}^3$, natomiast odnotowane stężenie średnie roczne w stosunku do normy wynoszącej $40 \mu\text{g}/\text{m}^3$ stanowiło 11,75%. Średnie stężenie roczne dwutlenku azotu utrzymuje się na stałym poziomie. Maksymalne stężenie 8-godzinne CO wyniosło $609 \mu\text{g}/\text{m}^3$, przy określonym poziomie dopuszczalnym $10000 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

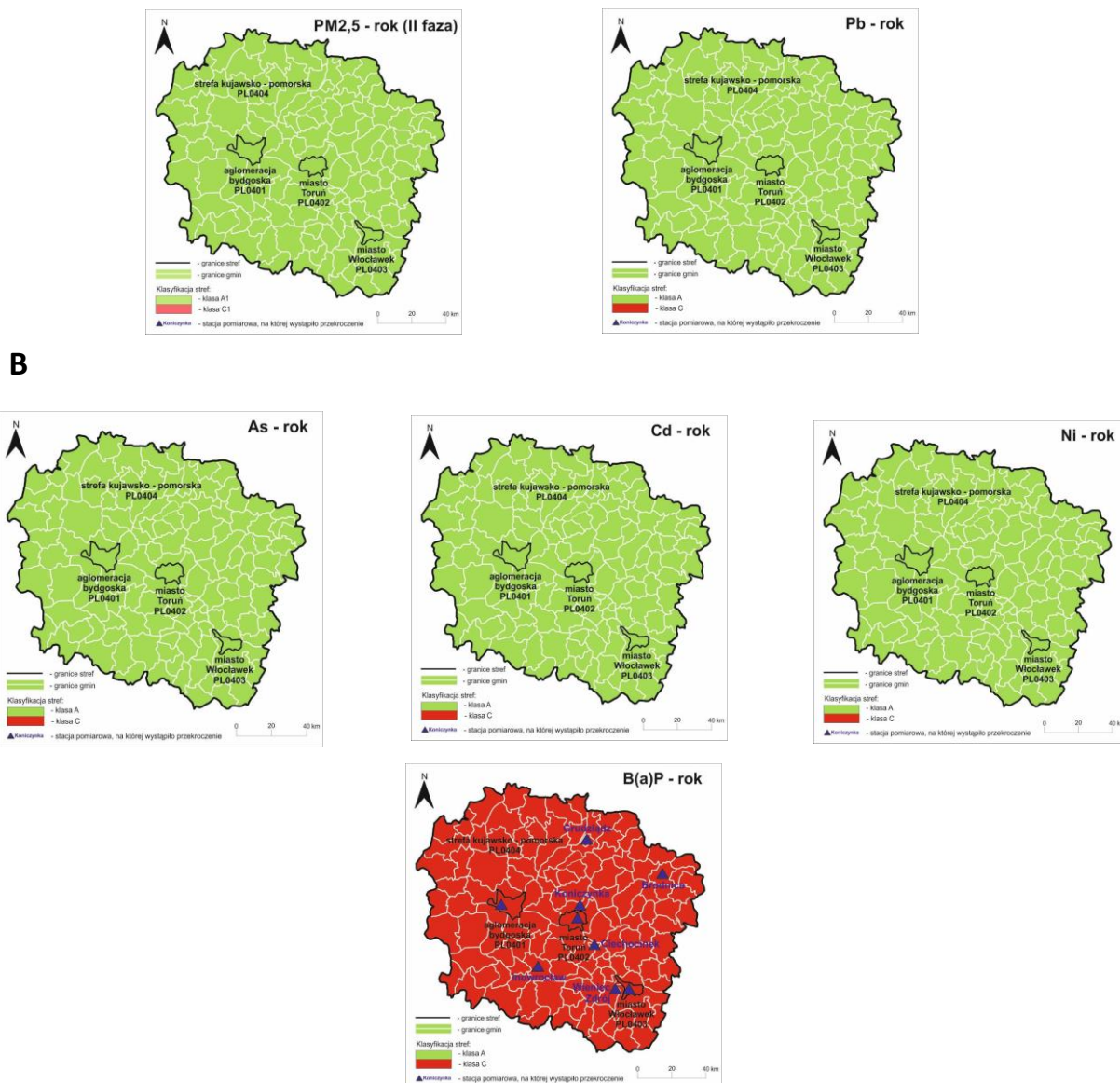
Tabela 11. zawiera parametry statystyczne dla monitorowanych gazów oraz wskaźników meteorologicznych. Pokrycie czasu pomiarami w roku dla analizowanych zanieczyszczeń przedstawiało

się następująco: SO_2 – 96,2%, NO , NO_2 i NO_x – 97,7%, CO – 96,7% i dla O_3 – 96,1%. Wszystkie wskaźniki meteorologiczne również uzyskały pokrycie czasu pomiarami w roku ponad 90%, za wyjątkiem temperatury powietrza.

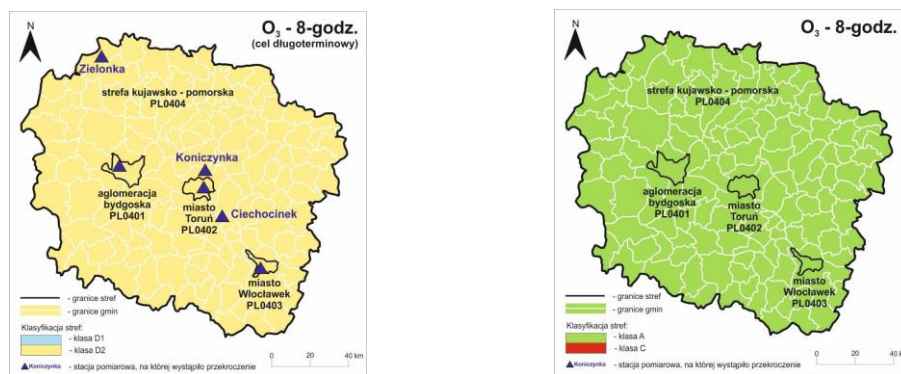
Stężenie średnie roczne dla ozonu było równe $49,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$, przy czym średnia wartość w sezonie letnim, była wyższa w stosunku do zimowej o $25,98 \mu\text{g}/\text{m}^3$ i wyniosła $64,2 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Dla NO_2 odnotowano stężenie średnioroczne równe $4,75 \mu\text{g}/\text{m}^3$, dla CO – $256 \mu\text{g}/\text{m}^3$ i SO_2 – $1,70 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Dla ww. zanieczyszczeń, zarejestrowano tendencję wzrostu stężeń w sezonie zimowym i spadku w sezonie letnim.

A

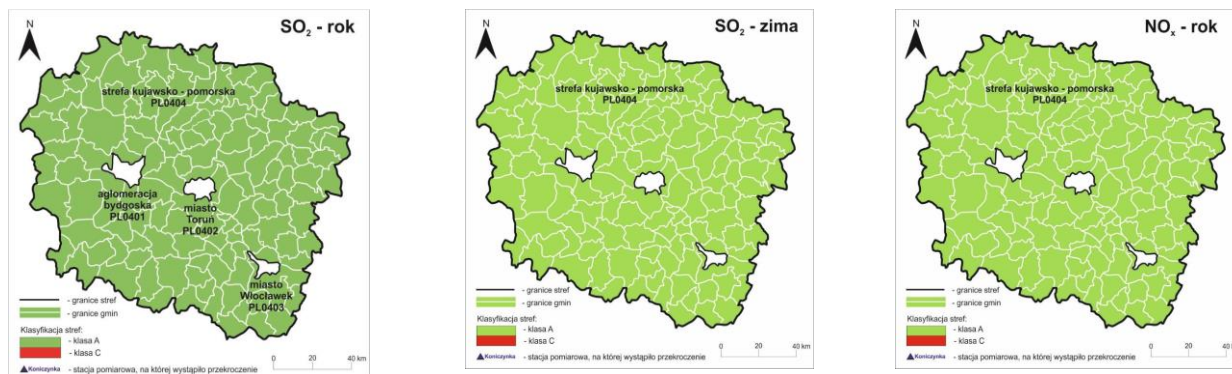




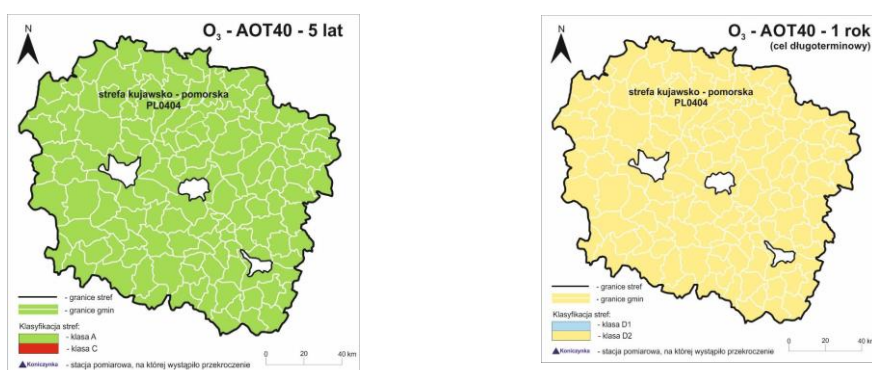
Ryc. 23. Klasy stref w województwie kujawsko-pomorskim, uzyskane w wyniku rocznej oceny jakości powietrza za rok 2020, określone dla ochrony zdrowia według poziomów dopuszczalnych (A) i poziomów docelowych (B) [66].



Ryc. 24. Klasy stref w województwie kujawsko-pomorskim, uzyskane w wyniku rocznej oceny jakości powietrza za rok 2020, określone dla ochrony zdrowia według poziomu celu długoterminowego i poziomu docelowego [66].



Ryc. 25. Klasy stref w województwie kujawsko-pomorskim, uzyskane w wyniku rocznej oceny jakości powietrza za rok 2020, określone dla ochrony roślin według poziomów dopuszczalnych [66].



Ryc. 26. Klasy stref w województwie kujawsko-pomorskim, uzyskane w wyniku rocznej oceny jakości powietrza za rok 2020, określone dla ochrony roślin według poziomu celu długoterminowego i poziomu docelowego [66].

10.2. Stężenia średnioroczne prekursorów ozonu.

10.2.1. Związki oznaczane przez system AirmoOzone.

W tabeli 7., 8. i 9. przedstawione zostały podstawowe dane statystyczne, dla związków oznaczonych przez trzy moduły systemu AirmoOzone. Seria pomiarowa objęła rok kalendarzowy, tj. od początku stycznia do końca grudnia 2020 roku. Pokrycie czasu pomiarami w roku dla wszystkich 88 związków $C_2 - C_{12}$ wyniosło 91,1% a dla HCHO 19,6%, przy czym w rozbiu dla 33 związków $C_2 - C_6$ uzyskano pokrycie równe 83,8%, natomiast dla 55 związków $C_6 - C_{12}$ pokrycie to wyniosło 85,7%. Udział procentowy wyników w roku dla poszczególnych sezonów przedstawiał się następująco: dla 88 związków $C_2 - C_{12}$ w okresie zimowym 53,7%, w okresie letnim tylko 37,3%; dla 33 związków $C_2 - C_6$ w okresie zimowym 48,1%, w okresie letnim 35,7%, dla 55 związków $C_6 - C_{12}$ w okresie zimowym 52,2%, w okresie letnim 33,4%, natomiast dla HCHO w okresie zimowym 9,3% oraz w okresie letnim 10,2%. Jak wynika z powyższego, w okresie letnim uzyskano znacząco mniejszą liczbę wyników dla związków $C_2 - C_{12}$, natomiast w okresie zimowym dla HCHO. Wyrażnie widoczna jest również znacząco mniejsza liczba wyników HCHO, w stosunku $C_2 - C_{12}$. Przyczyną braku danych były w przypadku chromatografu $C_2 - C_6$ problemy z wilgotnością w zaworze piezoelektrycznym, sterującym ciśnieniem na kolumnę chromatograficzną, dla chromatografu $C_6 - C_{12}$ występował problem z detektorem FID, natomiast w odniesieniu do chromatografu HCHO, to został on odesłany do naprawy gwarancyjnej na początku roku

i uruchomiony ponownie 26 marca 2020 roku oraz wytwornica azotu Nitroxychrom nie uzyskiwała odpowiedniego ciśnienia na wejściu i tym samym AirmoHCHO nie działał prawidłowo.

W 2020 roku uzyskano stężenie średnie roczne dla sumy związków $C_2 - C_{12}$, równe $14,94 \mu\text{g}/\text{m}^3$. W okresie letnim dla $C_2 - C_{12}$ stężenie to wyniosło $14,08 \mu\text{g}/\text{m}^3$, a w okresie zimowym $15,43 \mu\text{g}/\text{m}^3$, natomiast dla HCHO w okresie letnim uzyskano stężenie równe $6,75 \mu\text{g}/\text{m}^3$ i w zimowym $2,98 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Maksymalne stężenie jednogodzinne dla 2020 roku wyniosło $40,70 \mu\text{g}/\text{m}^3$ i odnotowano je dla czterochloru węgla w dniu 5 października, o godzinie 17:00. Stężenia średnie roczne dla związków $C_2 - C_{12}$ wyznaczają tendencję wzrostu stężeń w okresie zimowym oraz spadku w okresie letnim, z różnicą stężeń wynoszącą $1,45 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Odwrotna tendencja obserwowana jest w przypadku formaldehydu, gdzie stężenia w lecie są wyższe w stosunku do zimy o $3,77 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

Dla 33 związków $C_2 - C_6$ stężenie średnie roczne wyniosło $8,43 \mu\text{g}/\text{m}^3$, co stanowiło 56,4% stężenia średniego rocznego dla wszystkich 88 związków. W okresie letnim stężenie to wyniosło $9,44 \mu\text{g}/\text{m}^3$ i w okresie zimowym $7,07 \mu\text{g}/\text{m}^3$, co daje różnicę stężeń równą $2,37 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Maksymalne stężenie jednogodzinne zanotowano dla trans-2-butenu z wartością $13,2 \mu\text{g}/\text{m}^3$, natomiast minimalne stężenie było równe $0,03 \mu\text{g}/\text{m}^3$ i zostało oznaczone dla 1-heksenu.

Stężenie średnie roczne oznaczone dla 55 związków $C_6 - C_{12}$ było równe $7,63 \mu\text{g}/\text{m}^3$, co stanowiło 51,1% stężenia średniego rocznego dla wszystkich 88 związków. Okres letni zaznaczył się stężeniem $8,17 \mu\text{g}/\text{m}^3$, natomiast zimowy stężeniem $7,28 \mu\text{g}/\text{m}^3$; tj. osiągnięto różnicę stężeń pomiędzy sezonami równą $0,89 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Maksymalne stężenie jednogodzinne było równe $40,70 \mu\text{g}/\text{m}^3$ i zanotowano je dla czterochloru węgla, natomiast minimalne stężenie wyniosło $0,05 \mu\text{g}/\text{m}^3$ i zostało osiągnięte dla 26 związków oznaczanych przez moduł AirmoVOC C6-C12.

Analiza powyższych wyników wykazała następujący przebieg stężeń jednogodzinnych w ciągu roku, dla związków z grupy $C_2 - C_6$ wzrost stężeń w okresie zimowym i spadek w okresie letnim, natomiast dla związków z grupy $C_6 - C_{12}$ oraz formaldehydu widoczny był wzrost stężeń w okresie letnim i spadek w zimowym. Różnica stężeń między sezonami dla grupy $C_6 - C_{12}$ była niewielka $0,9 \mu\text{g}/\text{m}^3$, natomiast znacząca w przypadku HCHO – $3,8 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Grupa $C_2 - C_6$ wykazała różnicę stężeń równą $2,4 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Udział w stężeniu średnim rocznym obliczonym dla wszystkich związków był równy dla obu grup związków $C_2 - C_6$ (56,4%) i $C_6 - C_{12}$ (51,1%), z niewielką przewagą grupy $C_2 - C_6$. Rycina 1.1. przedstawia stężenia jednogodzinne sumy wszystkich 88 związków oznaczonych w 2020 roku w Borach Tucholskich, natomiast rycina 1.2. pokazuje stężenia jednogodzinne sumy związków, w rozbiciu na moduły AirmoVOC C2-C6 i AirmoVOC C6-C12, a rycina 1.10. stężenia jednogodzinne formaldehydu, oznaczone przez moduł AirmoHCHO.

10.2.2. Związki zalecane do monitorowania.

Tabela 9. przedstawia parametry statystyczne dla 31 związków $C_2 - C_{12}$ zalecanych do monitorowania, zgodnie z RMiKŚ 2020 poz. 2279 w tym 19 związków z grupy $C_2 - C_6$, 11 związków z grupy $C_6 - C_{12}$ i formaldehydu. Pokrycie czasu pomiarami w roku dla sumy związków $C_2 - C_{12}$ wyniosło 91,1%. Dla sumy 19 związków $C_2 - C_6$ uzyskano 7364 wyników, co dało pokrycie czasu pomiarami w roku 83,8%, natomiast dla sumy 11 związków $C_6 - C_{12}$ oznaczono 7509 wyników, uzyskując tym samym pokrycie równe 85,5%. Udziały procentowe wyników w roku dla poszczególnych sezonów zima-lato, przedstawiały się w następujący sposób:

- 30 związków $C_2 - C_{12}$: zima – 53,7%, lato – 37,3%
- 19 związków $C_2 - C_6$: zima – 48,1%, lato – 35,7%
- 11 związków $C_6 - C_{12}$: zima – 52,2%, lato 33,3%
- formaldehyd: zima – 9,4%, lato 10,2%

W 2020 roku dla sumy 30 węglowodorów zalecanych do monitorowania, uzyskano stężenie średnie roczne równe $6,93 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Stężenie to stanowiło 46,4%, stężenia dla sumy 88 związków $C_2 - C_{12}$. Okres letni zaznaczył się stężeniem równym $3,76 \mu\text{g}/\text{m}^3$, natomiast w okresie zimowym odnotowano stężenie równe $9,13 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Stężenie zimowe stanowiło ok. 59% adekwatnego stężenia obliczonego dla okresu zimowego dla sumy 88 związków, natomiast dla okresu letniego 26,7%. Różnica pomiędzy sezonami okazała się znacząco wyższa niż w przypadku wszystkich 88 związków i wyniosła $5,37 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Najwyższe stężenie jednogodzinne zanotowano dla 1,2,4-TMB w dniu 11 stycznia 2020 roku.

19 związków zalecanych do monitorowania z grupy $C_2 - C_6$ osiągnęło stężenie średnie roczne równe $5,70 \mu\text{g}/\text{m}^3$, przy adekwatnym stężeniu dla 33 związków $C_2 - C_6$ równym $8,93 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Stężenie średnie roczne dla 19 związków $C_2 - C_6$, stanowiło 83,5% stężenia średniego rocznego dla 30 związków $C_2 - C_{12}$. W okresie letnim stężenie to wyniosło $2,56 \mu\text{g}/\text{m}^3$ i w okresie zimowym $8,04 \mu\text{g}/\text{m}^3$, co daje różnicę stężeń równą $5,48 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Średnia zawartość związków normowanych w stężeniu zimowym stanowiła około 80%, rocznym 68% i letnim 53,2% stężeń dla 33 związków oznaczonych przez system AirmoOzone.

Stężenie średnie roczne oznaczone dla 11 związków $C_6 - C_{12}$ było równe $1,79 \mu\text{g}/\text{m}^3$, co stanowiło 25,8% stężenia średniego rocznego dla wszystkich 30 związków zalecanych do monitorowania. Adekwatne stężenie dla 55 związków dla roku kalendarzowego wyniosło $7,63 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Okres letni zaznaczył się stężeniem równym $1,48 \mu\text{g}/\text{m}^3$, natomiast zimowy stężeniem $1,99 \mu\text{g}/\text{m}^3$; tj. osiągnięto różnicę stężeń pomiędzy sezonami równą $0,51 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Średnia zawartość związków normowanych w stężeniach sezonowych i rocznym, stanowiła około 20% stężeń dla 55 związków oznaczonych przez system AirmoOzone.

Analiza wyników pokazała podobnie jak przy sumie 88 związków, że dla sumy 30 węglowodorowych związków zalecanych do monitorowania, zarysowała się tendencja wzrostu stężeń w okresie grzewczym i spadku w okresie letnim. Różnica pomiędzy sezonami dla obu grup związków wyniosła $5,48 \mu\text{g}/\text{m}^3$ w przypadku grupy $C_2 - C_6$ i $0,51 \mu\text{g}/\text{m}^3$ dla grupy $C_6 - C_{12}$, przy czym normowana grupa $C_6 - C_{12}$ wykazała tendencję odwrotną niż w przypadku wszystkich związków $C_6 - C_{12}$. Wpływ na taki przebieg mają związki biogenne takie jak α -pinen i limonen oraz pozostałe związki takie jak 1,2-dibromoetan, heksachloro-1,3-butadien, trans-1,3-trichloropropen, n-heptan, 1,2-dichloropropan i trichloroetan.

Większy procent ok. 80% i 70% w stężeniach sezonowych i rocznym, zanotowano dla grupy związków $C_2 - C_6$, przy 20% udziale w adekwatnych stężeniach związków z grupy $C_6 - C_{12}$. Rycina 1.3. przedstawia stężenia jednogodzinne sumy 30 związków zalecanych do monitorowania, oznaczonych w 2020 roku w Borach Tucholskich, natomiast rycina 1.4. pokazuje stężenia jednogodzinne sumy związków w rozbiciu na moduły AirmoVOC C2-C6 i AirmoVOC C6-C12. Ryciny 1.5. – 1.7. obrazują stężenia sumy poszczególnych grup związków zalecanych do monitorowania, na tle wszystkich oznaczonych związków przez system AirmoOzone. Rycina 1.8. ilustruje natomiast, stężenie sumy związków z grupy BTX na tle 11 węglowodorowych związków $C_6 - C_{12}$.

W omawianym okresie widoczne były trzy epizody wysokich stężeń. Pierwszy epizod został zanotowany w zimie, w dniu 11.01.2020 r. o godzinie 20:00 dla grupy normowanych związków $C_6 - C_{12}$, z maksymalnym stężeniem $21,615 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Dominującym związkiem podczas epizodu był 1,2,4-TMB, ze stężeniem $21,15 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Grupa normowanych związków $C_2 - C_6$ wykazała natomiast podwyższone stężenia w dniach od 17.01.2020 r. od godziny 5:00 do 18.01.2020 r. do godziny 6:00. Maksymalne stężenie zostało osiągnięte 17.01.2020 r. o godzinie 18:00, ze stężeniem równym $21,47 \mu\text{g}/\text{m}^3$. W stężeniu maksymalnym dominowały takie związki jak etan, etylen i propan.

Drugi epizod wystąpił również w okresie zimowym, w dniu 14.02.2020 r. o godzinie 20:00 dla grupy normowanych związków $C_6 - C_{12}$, z maksymalnym stężeniem, podobnie jak w przypadku pierwszego epizodu dla 1,2,4-TMB, równym $14,78 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Grupa normowanych związków $C_2 - C_6$ wykazała natomiast podwyższone stężenia w dniach od 17.02.2020 r. od godziny 14:00 do 19.02.2020 r. do godziny 19:00. Maksymalne stężenie zostało osiągnięte 17.02.2020 r. o godzinie 23:00, ze stężeniem równym $22,945 \mu\text{g}/\text{m}^3$. W stężeniu maksymalnym dominowały takie związki jak etan, etylen, propan i propen.

Trzeci epizod został zarejestrowany dla grupy związków normowanych $C_6 - C_{12}$ w dniu 22.10.2020 r. o godzinie 22:00, z maksymalnym stężeniem równym $23,62 \mu\text{g}/\text{m}^3$ i dominującymi 1,2,4-TMB oraz toluenem. Grupa normowanych związków $C_2 - C_6$ zarejestrowała podwyższone stężenia w tym samym dniu, w godzinach od 16:00 do 20:00, z maksimum równym $19,47 \mu\text{g}/\text{m}^3$ i dominującymi związkami etylenem i propanem.

W przypadku formaldehydu wyraźnie widoczne są wyższe stężenia $> 30 \mu\text{g}/\text{m}^3$ w okresie od kwietnia do czerwca 2020 roku oraz w dniach od 1 do 5 października 2020 roku.

1,2,4-trimetylobenzen (zwany także TMB lub pseudokumenem) jest bezbarwną, łatwopalną cieczą. Występuje naturalnie w smole węglowej i ropie naftowej. Jest on głównym składnikiem frakcji destylacji rafinerijnej ropy naftowej, znanej jako frakcja aromatyczna C9. Rafinerie ropy naftowej produkują duże ilości frakcji C9 każdego roku. Nieodzyskana frakcja C9 jest zwykle dodawana bezpośrednio do benzyny. Odzyskana frakcja C9 jest dodawana do powłok ochronnych powierzchni i środków czyszczących. Narażenie na 1,2,4-TMB może wystąpić w miejscu pracy lub w środowisku po uwolnieniu do powietrza, wody, ziemi lub wód gruntowych. Uwolnienie związku do środowiska następuje podczas używania benzyny lub niektórych farb i środków czyszczących. 1,2,4-trimetylobenzen odparowuje pod wpływem powietrza, natomiast po zmieszaniu z wodą tylko nieznacznie się rozpuszcza. Jego odparowanie może również następować z wody i gleby, wystawionej na działanie powietrza. W związku z faktem, że jest to ciecz, która nie wiąże się dobrze z glebą, 1,2,4-trimetylobenzen, który przedostaje się do gruntu, może migrować do wód gruntowych. W większości przypadków uwolnienie TMB następuje bezpośrednio do powietrza, gdzie następuje jego rozkład do innych związków. Mikroorganizmy żyjące w wodzie i glebie również mogą rozkładać TMB. [67].

Etylen to organiczny związek chemiczny, najprostszy możliwy węglowodór nienasycony. Związek ten może pochodzić zarówno z emisji antropogenicznej jak i biogennej. Głównym jego źródłem w powietrzu są procesy spalania paliw kopalnych [68]. Związek ten jest hormonem roślinnym, który odgrywa kluczową rolę w wielu procesach fizjologicznych, między innymi takich jak starzenie i opadanie liści, kiełkowanie i wzrost nasion oraz dojrzewanie owoców. Endogenne poziomy etylenu może się wahać wykazując zmienność dobową i fenologiczną. Zarówno rośliny drzewiaste jak i zielne

wytwarzają etylen w odpowiedzi na stres biotyczny i abiotyczny, uwzględniając stany chorobowe, owady, zbyt małą i zbyt dużą ilość opadów, ekstremalne temperatury oraz uszkodzenia mechaniczne [69]. Propen, podobnie jak etylen może pochodzić zarówno z emisji biogennej i antropogenicznej. Badania naukowe dowodzą, że udział emisji biogennej, pochodzącej z procesów wegetacji dla propenu, może przekraczać udział emisji antropogenicznej. Dla etylenu emisja z procesów wegetacji, może natomiast stanowić około 50% emisji ze źródeł antropogenicznych. Tak więc, emisja biogenna może być znaczącym źródłem pochodzenia dla etylenu i propanu [68]. Etan jest związkiem emitowanym z procesów wydobywania, przetwarzania, transportu i zużycia paliw kopalnych, w wyniku stosowania biopaliw oraz spalania biomasy. Stężenia tego związku, wykazują silną zmienność sezonową z wyższymi stężeniami obserwowanymi w okresie jesienno-zimowym [70].

10.3. Stężenia dobowe i sezonowe ozonu prekursorów ozonu.

10.3.1. Stężenia dobowe dla związków oznaczanych przez system AirmoOzone, w tym związków zalecanych do monitorowania.

Ryciny 2.1., 2.2. i 2.3. przedstawione w załączniku 2, pokazują przebiegi dobowe ozonu i jego prekursorów, uśrednione dla roku 2020, w podziale na sezon zimowy oraz letni. Ich analiza wskazała na typowy rozkład przebiegu dobowego dla ozonu, z charakterystycznymi wysokimi stężeniami w ciągu dnia i niskimi stężeniami późną nocą i wczesnym rankiem. Węglowodorowe prekursory ozonu $C_2 - C_{12}$ wykazały odwrotne przebiegi dobowe. Charakteryzowały się one wysokimi stężeniami w nocy i wczesnym rankiem oraz niskimi stężeniami w ciągu dnia, w szczególności w południe i po południu. Formaldehyd wykazał natomiast stężenia zmienne w ciągu dnia, z kilkoma widocznymi maksymalnymi stężeniami i spadkiem stężeń w godzinach nocnych.

Ilość wytwarzanego ozonu jest uzależniona od wielu czynników, wśród których kluczowy jest skład warstwy powietrza, w której zachodzą procesy fotochemiczne. Istotny jest stosunek pomiędzy lotnymi związkami organicznymi i tlenkami azotu (LZO/NO_x). Stosunek równy 8, stwarza warunki idealne do powstawania ozonu. Przesunięcie równowagi któregoś z zanieczyszczeń, może być niekorzystne i będzie istotnie wpływać na ilość wytworzonego ozonu. Zanieczyszczenie to będzie więc substancją limitującą. Zmniejszenie emisji czynnika nielimitującego, może prowadzić do zwiększenia wytworzenia ozonu [71]. Jeśli w powietrzu brak jest obecności LZO, poziomy stężeń ozonu będą determinowane przez tak zwany stan fotostacjonarny NO_x ($NO + NO_2$). Fotoliza ozonu powoduje wytworzenie małych ilości rodników OH. Pierwszą reakcją po dodaniu lotnych związków organicznych do układu, jest ich szybka oksydacja do rodników nadtlenkowych oraz konwersja NO do NO_2 . Innymi produktami tej reakcji są rodniki wodoronadtlenkowe i związki karbonylowe takie jak aldehydy i ketony [72]. Stosunek pomiędzy LZO i NO_x , może determinować powstawanie ozonu, w następujący sposób:

- $LZO/NO_x < 4$ - limitowanie wytwarzania ozonu przez lotne związki organiczne
- $15 > LZO/NO_x > 4$ - optymalne warunki wytwarzania ozonu
- $LZO/NO_x > 15$ - limitowanie wytwarzania ozonu przez NO_x

Warunki limitujące wytwarzanie ozonu przez lotne związki organiczne, są często obserwowane na obszarach miejskich. Warunki limitujące wytwarzanie ozonu przez NO_x , w których wytwarzanie ozonu jest ograniczone przez niskie stężenia NO_x , często występują na obszarach wiejskich. Optymalne warunki do wytwarzania ozonu, bardzo często występują w strefach przejściowych, takich jak strefy okołomiejskie. Stosunek LZO/NO_x , tłumaczy występowanie najwyższych stężeń ozonu poza terenami

miejskimi [73, 74]. Rycina 4.2. w załączniku 4 prezentuje stosunek sumy związków $C_2 - C_{12}$, mierzonych przez system do stężeń tlenków azotu w 2020 roku. Dla większości dni w roku, w szczególności w okresie wiosennym i letnim wystąpiły optymalne warunki do wytwarzania ozonu, z krótkimi epizodami stosunku $LZO/NO_x > 15$. Natomiast pod koniec roku, w miesiącach od października do grudnia, stosunek ten wynosił poniżej 4, co świadczy o limitowaniu stężeń wytwarzanego ozonu, przez lotne związki organiczne.

Uśredniony roczny przebieg dobowy dla ozonu pokazał, że jego minimalne stężenia pojawiły się we wczesnych godzinach porannych koło godziny 05:00 i 6:00 i od tego momentu rosły wraz z dostępem promieniowania słonecznego, osiągając maksimum pomiędzy 14:00 a 16:00. Ozon po osiągnięciu pików maksymalnych zanikał do wieczora. W godzinach nocnych, z uwagi na brak promieniowania słonecznego, zmniejszał on stopniowo stężenie, aż do osiągnięcia minimum.

Przebiegi dobowe uśrednione dla roku dla tlenku węgla, tlenków azotu oraz węglowodorowych prekursorów ozonu $C_2 - C_{12}$ wykazały tendencję odwrotną w stosunku do ozonu.

Tlenek węgla przedstawiony na rycinie 2.7., pokazał wyraźny spadek stężeń w ciągu dnia, z minimalną wartością zarejestrowaną pomiędzy godzinami 14:00 i 15:00. Po tej godzinie wraz z wyhamowaniem reakcji fotochemicznych, stężenia CO stopniowo wzrastały, żeby osiągnąć swoje maksimum o godzinie 22:00.

Maksymalne stężenie tlenku azotu w rocznym rozkładzie przebiegu dobowego, zanotowano o godzinie 22:00, natomiast jego wartość minimalna wystąpiła pomiędzy godzinami 13:00 a 15:00. Dwutlenek azotu pokazał podobnie jak tlenek azotu minimalne stężenia w ciągu dnia pomiędzy godzinami 13:00 a 15:00, natomiast w godzinach nocnych stężenia związku były wyższe, z maksimum uzyskanym o godzinie 23:00. Rozkład przebiegu dobowego stężeń tlenku azotu i dwutlenku azotu zaprezentowano na rycinach 2.5. i 2.6.

W przypadku węglowodorowych prekursorów ozonu, rozkład przebiegu stężeń zarówno dla sumy 88 i 30 związków, charakteryzował się dwoma pikami maksymalnymi, rano około godziny 03:00 i w godzinach nocnych około 24:00 oraz wartościami minimalnymi zarejestrowanymi w ciągu dnia pomiędzy godzinami 13:00 a 17:00. Dla grupy związków $C_2 - C_6$, obserwowany był rozkład przebiegu dobowego zbliżony do opisanego powyżej, natomiast dla związków $C_6 - C_{12}$ piki maksymalne, zaobserwowano pomiędzy godzinami 3:00 a 6:00 i o godzinie 24:00, a piki minimalne odnotowano w godzinach 12:00 i 13:00.

Związki biogenne uwidocznily spójne przebiegi dobowe, w porównaniu z rozkładami przebiegu uzyskanymi dla poszczególnych grup węglowodorów, co zostało przedstawione na rycinie 2.4. Widoczny był wyraźny spadek stężeń w ciągu dnia, z minimum dla średniego przebiegu rocznego, uzyskanym w godzinach pomiędzy 13:00 a 16:00, natomiast w okresie letnim pomiędzy godzinami 10:00 a 18:00. Po godzinie 18:00 następował stopniowy wzrost stężeń do osiągnięcia swojego maksimum w nocy. W godzinach nocnych i porannych, widoczne były najwyższe stężenia w ciągu doby, z maksimum o godzinie 5:00 w okresie letnim.

Uśredniony przebieg roczny, w rozbiciu na okresy rok, zima i lato, dla formaldehydu został przedstawiony na rycinie 2.3. Rozkład stężeń w ciągu doby jest wyraźnie zmienny, z kilkoma widocznymi maksymalnymi stężeniami w godzinach pomiędzy 7:00 a 9:00, następnie pomiędzy 13:00

a 15:00, i kolejno pomiędzy 17:00 a 20:00 i o godzinie 22:00. Pomiedzy wymienionymi godzinami następują spadki stężeń, z minimum uzyskanym o godzinie 23:00. Okres zimowy wskazuje nieco odmienny przebieg stężeń w godzinach nocnych, z maksimum uzyskanym o godzinie 1:00.

Na zmiany dobowe węglowodorowych prekursorów ozonu będą miały wpływ reakcje fotochemiczne uzależnione od promieniowania, czynniki meteorologiczne omówione w dalszej części opracowania oraz procesy zachodzące w warstwie mieszania [75]. Doniesienia literaturowe potwierdzają, że węglowodorowe prekursorzy ozonu wykazują wyższe stężenia w ciągu nocy i niższe w ciągu dnia. Podobne tendencje zostały również zauważone w przypadku monoterpenu, których maksymalne stężenia są mierzone w nocy i minimalne w ciągu dnia [75, 76, 77], co jest sprzeczne z występowaniem ich emisji [78]. Niskie stężenia związków w ciągu dnia, są powiązane z reakcjami pochłaniania fotochemicznego oraz rozcieńczeniem poprzez transport pionowy. Związki wyemitowane w godzinach nocnych, pozostają uwięzione w warstwie przyziemnej i ich stężenia rosną, aż do momentu rozcieńczenia, w wyniku porannego mieszania oraz reakcji fotochemicznych [75]. W godzinach nocnych warstwa mieszania obniża się i pozostaje w tym stanie aż do wczesnego rana, powstają wówczas stabilne warunki atmosferyczne. Powietrze z warstwy przyziemnej, nie miesza się z wyższymi warstwami powietrza. Powstają warunki, w których zanieczyszczenia nie mogą się rozpraszać i są uwięzione w warstwie przyziemnej, wykazując podwyższone stężenie. Po wschodzie słońca warstwa przyziemia ogrzewa się i powietrze wędruje do góry, w skutek czego warstwa mieszania podnosi się. Wraz ze wzrostem wysokości warstwy mieszania i wzrostem prędkości wiatru, zwiększa się dyspersja prekursorów ozonu i coraz szybciej zachodzi wymieszanie niskich stężeń ozonu w warstwie przyziemnej z wyższymi stężeniami ozonu z wyższych warstw powietrza [79]. Konsekwentnie stężenia ozonu wzrastają po wschodzie słońca aż do osiągnięcia maksimum w południe, podczas gdy stężenia prekursorów ozonu spadają, aż do osiągnięcia minimum w południe. Od tego momentu wysokość warstwy mieszania obniża się oraz spada prędkość wiatru. Zwiększa się stabilność warunków atmosferycznych, dyspersja zanieczyszczeń staje się trudniejsza, co skutkuje zwiększeniem stężeń prekursorów ozonu w warstwie przyziemnej [80].

W sytuacji, gdy stężenia formaldehydu determinowane są przez reakcje fotochemiczne, wówczas uśredniony przebieg dobowy dla formaldehydu będzie zbliżony do przebiegu ozonu, z dziennym maksimum widocznym wczesnym popołudniem. Stabilne stężenia formaldehydu będą widoczne w nocy i zaczną wzrastać po wschodzie słońca w godzinach 7:00 do 8:00, do uzyskania maksymalnego stężenia w godzinach popołudniowych pomiędzy 12:00 a 16:00, następnie ponownie widoczny będzie spadek do uzyskania stężenia minimalnego w nocy. Taka tendencja przebiegu, wskazuje na dominację procesów wtórnego wytwarzania formaldehydu. Poza wtórnym wytwarzaniem formaldehydu, jego obecność w atmosferze może być również determinowana przez bezpośrednią emisję antropogeniczną oraz emisję biogenną [81].

10.3.2. Stężenia dobowe w rozbiciu na sezony dla związków oznaczanych przez system AirmoOzone, w tym związków zalecanych do monitorowania.

Analiza rozkładów przebiegów dobowych dla poszczególnych sezonów pokazała, że różniły się one między sobą amplitudami wahań stężeń oraz przesunięciem godzin wystąpienia maksimów i minimów, dla poszczególnych gazów. Rozkłady przebiegów dobowych sumy stężeń poszczególnych grup węglowodorów oraz ozonu i dwutlenku węgla w wybranych dniach okresu letniego i zimowego, zaprezentowano w załączniku 4, na rycinach 4.4. – 4.7.

OKRES LETNI

Rozkład przebiegu dobowego dla okresu letniego przedstawiał się następująco: w godzinach porannych obserwowano stabilne stężenia dla poszczególnych gazów, podwyższone dla węglowodorowych prekursorów ozonu oraz dla tlenków azotu i niższe dla ozonu. Około godziny 06:00 zarejestrowane zostały maksymalne stężenia NO, natomiast około godziny 8:00 widoczny był niewielki wzrost stężeń NO₂, a jego maksimum wystąpiło o północy. Przesunięcie wystąpienia podwyższonych stężeń NO, w stosunku do NO₂ o poranku, wynika z czasu potrzebnego na konwersję NO do NO₂, z użyciem węglowodorów [3]. W tym samym czasie, pomiędzy godzinami 06:00 a 10:00, zarysował się spadek stężeń dla grupy związków C₂ – C₁₂, który jest zdecydowanie bardziej widoczny w przypadku związków C₆ – C₁₂ niż dla drugiej grupy C₂ – C₆. Minimalne stężenie O₃ zanotowano o 05:00, które od tego czasu w wyniku reakcji fotochemicznych rosło, do osiągnięcia swojego maksimum w godzinach pomiędzy 15:00 a 16:00. Osiągnięcie maksimum dla O₃, zbiegło się w czasie z osiągnięciem wartości minimalnych o godzinie 15:00 dla NO₂ oraz o godzinie 16:00 dla grupy węglowodorów C₂ – C₆ i C₆ – C₁₂, oznaczając koniec reakcji chemicznych, zużywających RH na potrzeby wytworzenia rodników RO₂• → NO₂ i dalszej konwersji do O₃, z udziałem promieniowania słonecznego. Od tego momentu wartości stężeń dla węglowodorów i NO₂ rosły do osiągnięcia wartości maksymalnych około północy. Minimalne stężenia NO zanotowano natomiast około godziny 18:00 i 19:00.

OKRES ZIMOWY

Okres zimowy charakteryzował się następującym rozkładem dobowych przebiegów stężeń: w godzinach porannych obserwowano stabilne stężenia gazów, wyższe dla węglowodorów oraz tlenków azotu i niższe dla ozonu. Poranne wartości stężeń poszczególnych gazów były wyższe w stosunku do lata, co można powiązać z lokalnym napływem emisji antropogenicznej. Poranne pierwsze maksimum dla NO₂ było widoczne o godzinie 8:00. W tym czasie nie był natomiast widoczny spadek dla węglowodorowych prekursorów ozonu. Nie zachodziły reakcje z rodnikami hydroksylowymi, warunkowane dopływem światła słonecznego, powodujące powstanie rodników nadtlenowych. Minimalne stężenie O₃ widoczne było o godzinie 07:00, które od tego czasu rosło do osiągnięcia swojego maksimum o godzinie 15:00, równego 44,9 µg/m³. Maksimum to było mniejsze, w porównaniu do okresu letniego o 39,3 µg/m³, wskazując mniejszą intensywność reakcji fotochemicznych w atmosferze. Osiągnięcie maksimum dla O₃, zbiegło się w czasie z osiągnięciem wartości minimalnych dla NO₂, grupy węglowodorów C₂ – C₆ i C₆ – C₁₂. Wartości te zostały zarejestrowane podobnie jak w lecie, w godzinach od 14:00 do 16:00. Po tym czasie, stężenia węglowodorów oraz dwutlenku azotu ponownie rosły, do osiągnięcia swojego drugiego piksu maksymalnego: o godzinie 19:00 dla NO₂ i o północy dla węglowodorowych prekursorów ozonu.

Załącznik 3, ryciny 3.1., 3.2. i 3.3. prezentują rozkłady przebiegów dobowych kolejno dla wszystkich węglowodorów zalecanych do monitorowania, zgodnie z RMiKŚ 2020 poz. 2279.

1. **etan** osiągnął stężenia średniodobowe wyższe w okresie zimy i niższe w lecie. Przebiegi dobowe dla omawianych okresów nie wykazały zmienności przebiegu.
2. **etylen** zaprezentował stężenia średniodobowe wyższe w zimie i niższe w lecie, z widocznym spadkiem około godziny 16:00 w obu sezonach.
3. **propan (propylen)** podobnie jak etan i etylen osiągnął stężenia średniodobowe wyższe w zimie, w stosunku do lata. Wyraźnie widoczna jest różnica stężeń pomiędzy sezonem zimowym i letnim.

4. **propen** pokazał wyraźnie zaznaczoną zmienność przebiegu w obu sezonach. Spadek stężeń zarejestrowany został w godzinach od 11:00 do 18:00, po którym nastąpił wzrost do godzin nocnych. Średnie stężenia dobowe w obu okresach utrzymywały się na podobnym poziomie.
5. **i-butan** wykazał stężenia w zimie wyższe w stosunku do lata i podobną zmienność przebiegu stężeń. Wyraźnie widoczna jest różnica stężeń pomiędzy sezonem zimowym i letnim.
6. **n-butan** podobnie jak i-butan, posiadał wyższe stężenia w zimie. Zarówno okres zimowy jak i letni, charakteryzował się wzrostem stężeń około godziny 8:00 i następnie spadkiem do osiągnięcia minimum o godzinie 15:00.
7. **1-buten** wykazał duże zróżnicowanie przebiegu stężeń w obu analizowanych okresach. Stężenia z okresu zimowego były niższe w stosunku do letniego, a maksimum zostało osiągnięte w okresie letnim około godziny 12:00.
8. **acetylen** zaprezentował stężenia średniodobowe wyższe w okresie zimowym. Jego uśredniony rozkład przebiegu dla zimy pokazał dwa minima około 06:00 i następnie o 15:00, pomiędzy którymi widoczny był wzrost stężeń, z maksimum o godzinie 11:00.
9. **trans-2-buten** wykazał wyraźne zróżnicowanie przebiegu stężeń w obu analizowanych okresach. Stężenia z okresu zimowego, były wyższe w stosunku do letniego.
10. **cis-2-buten** podobnie jak jego izomer, wykazał zróżnicowanie przebiegu wyraźnie widoczne w okresie letnim, które zarysowało się wzrostem stężeń pomiędzy 09:00 a 12:00. O godzinie 19:00 widoczny był spadek i następnie maksimum o godzinie 21:00.
11. **1,3-butadien** uwidocznił wyraźną zmienność stężeń w okresie letnim. Maksima w lecie były znacząco wyższe w stosunku do zimy. Najwyższe stężenie osiągnięte zostało w lecie, około północy.
12. **i-pentan** wykazał zdecydowanie wyższe stężenia w przebiegu średniodobowym w zimie, w stosunku do okresu ciepłego. Rozkład przebiegu średniodobowego w lecie wykazał wzrost stężeń około godziny 10:00 i zaraz potem spadek, z minimum widocznym o godzinie 14:00.
13. **n-pentan** podobnie jak i-pentan wykazał stężenia wyższe w zimie. Rozkład przebiegów w dobie był bardziej zróżnicowany w okresie letnim, z maksimum około godziny 9:00 i minimum pomiędzy godzinami 14:00 i 15:00.
14. **1-penten** zaprezentował dużą zmienność przebiegu stężeń w obu analizowanych okresach, przy czym stężenia maksymalne zostały zanotowane w okresie letnim.
15. **trans-2-penten** wykazał duże zróżnicowanie w przebiegu stężeń dobowych, zarówno w zimie jak i w lecie. Stężenia z obu okresów były na podobnym poziomie.
16. **cis-2-penten** zaprezentował podobne tendencje przebiegu stężeń jak jego izomer trans-2-penten, z dużym zróżnicowaniem przebiegów i podobnymi poziomami stężeń w lecie i w zimie. Maksymalne stężenie dobowe zostało osiągnięte w lecie o godzinie 5:00.
17. **i-heksan** zmienność tego związku wyraźnie zaznaczyła się w okresie letnim, kiedy to widoczne były trzy maksymalne piki w godzinach popołudniowych około 13:00, 17:00 i 21:00. Stężenia z okresu letniego były wyższe, w stosunku do okresu zimowego.
18. **n-heksan** podobnie jak i-heksan pokazał zmienność wyraźnie zaznaczoną w okresie letnim. Wartość maksymalna zaobserwowana została o godzinie 16:00, natomiast minimalna w godzinach 17:00 i 2:00.
19. **izopren** pokazał wartości średniodobowych wyższe w okresie letnim, w stosunku do zimowego. W okresie zimowym wyraźnie zaznaczona była zmienność przebiegu dobowego stężeń, z wartościami maksymalnymi w godzinach około 6:00, 11:00, 18:00 i 20:00.

20. **benzen** jego wartości stężeń były zdecydowanie wyższe w okresie zimowym, w porównaniu do letniego, co wynikało z emisji antropogenicznej. Maksymalne stężenia obserwowano około godzin od 10:00 do 12:00 oraz po godzinie 18:00, natomiast minimum widoczne było o godzinie 14:00.
21. **toluen** podobnie jak w przypadku benzenu, zaprezentował wyższe wartości stężeń w okresie zimowym, z uwagi na emisję antropogeniczną. Zmienność stężeń była mocniej zaznaczona w okresie letnim.
22. **m+p-ksylen** zaprezentował wyższe stężenia w przebiegu średniodobowym z okresu zimowego w stosunku do letniego, jednakże pik maksymalny zaobserwowano w okresie letnim, w godzinach pomiędzy 18:00 a 20:00.
23. **o-ksylen** podobnie jak m+p-ksylen, wykazał stężenia w okresie letnim niższe w porównaniu z zimowym. Zmienność przebiegów w rozkładzie średniodobowym bardziej zaznaczyła się w lecie, z dwoma pikami maksymalnymi około godzin 14:00 i 18:00 oraz pikiem minimalnym o godzinie 8:00.
24. **etylobenzen** pokazał rozkłady przebiegów średniodobowych z widocznymi pikami maksymalnymi i minimalnymi, zarówno w okresie letnim jak i zimowym. Stężenie maksymalne zanotowane zostało w zimie około godziny 21:00. Wartości stężeń średniodobowych były wyższe w okresie zimowym, w stosunku do lata.
25. **n-heptan** pokazał wartości stężeń średniodobowych wyższe w okresie letnim w porównaniu do zimowego. Piki maksymalne zanotowano w okresie letnim, z wyraźnie zaznaczoną zmiennością przebiegu, o godzinie 06:00, 12:00, 15:00 i 18:00.
26. **i-oktan** zaprezentował zróżnicowanie w rozkładzie przebiegu dobowego, wyraźnie widoczne w okresie letnim i zimowym. Jednakże pik maksymalny zaobserwowano w lecie o godzinie 13:00, natomiast okres zimowy pokazał wysokie wartości w godzinach popołudniowych i wieczornych około 19:00.
27. **n-oktan** uwidoczniał podobnie jak i-oktan duże zróżnicowanie w rozkładzie przebiegu dobowego, wyraźnie widoczne w okresie letnim, z pikami maksymalnymi w godzinach 14:00 i 21:00.
28. **1,2,3-TMB** osiągnął stężenia w okresie letnim wyższe w stosunku do zimowego, z zaznaczoną zmiennością przebiegu w tym czasie. Widoczny był również zupełnie inny przebieg stężeń średniodobowych w okresie zimowym, w stosunku do letniego. W lecie widocznych było kilka maksimów o godzinie 4:00, 7:00, 13:00-14:00 i 18:00, natomiast w zimie maksimum zostało osiągnięte o godzinie 7:00, po czym stężenia spadały w ciągu dnia do kolejnego wzrostu w godzinach wieczornych i nocnych.
29. **1,2,4-TMB** odmiennie jak w przypadku 1,2,3-TMB, wykazał wartości stężeń w przebiegu średniodobowym wyższe i bardziej zróżnicowane w okresie zimowym. W okresie tym, widoczny był wzrost stężeń w ciągu dnia, z wartością maksymalną o godzinie 20:00. W sezonie letnim tendencja przebiegu dobowego pokazała spadek stężeń w ciągu dnia.
30. **1,3,5-TMB** dla tego związku zauważalny był zróżnicowany rozkład przebiegu stężeń, zarówno w okresie zimowym jak i letnim, przy czym trend przebiegu był podobny dla obu sezonów. Widoczne były liczne maksima i minima, jednakże obserwowane wartości stężeń były wyższe dla okresu letniego.
31. **formaldehyd** w przypadku tego związku wyraźnie widoczne są wyższe stężenia rejestrowane w okresie letnim w stosunku do zimy, co było spowodowane reakcjami fotochemicznymi w atmosferze. Trend przebiegu jest wyraźnie zróżnicowany i spójny w obu omawianych

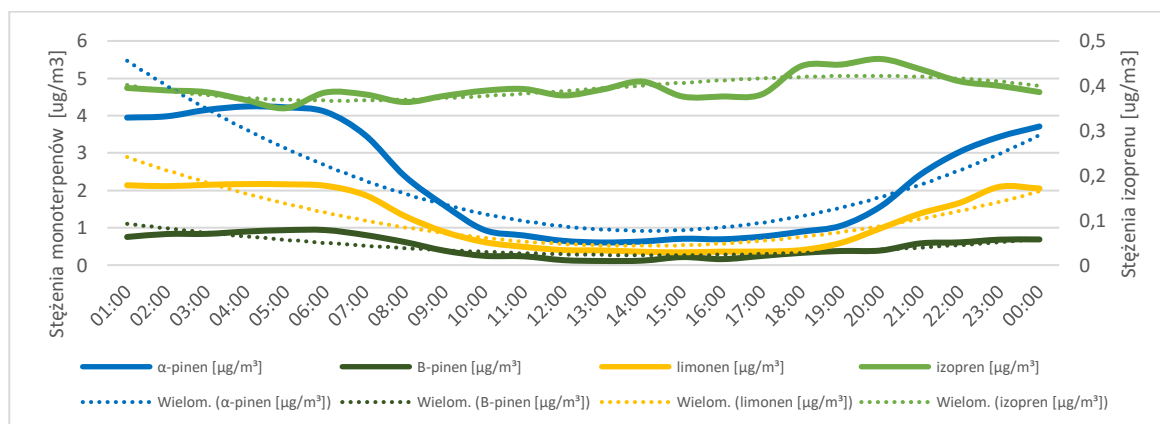
okresach. Widoczne są maksima stężeń w godzinach 5:00, 7:00-9:00, 13:00-15:00, 17:00-20:00 i 22:00.

Reasumując, można zauważyć, że dla alkanów zawierających do 5 atomów węgla, za wyjątkiem trans-2-buteny i propenu, stężenia w rozkładzie przebiegu dobowego były zdecydowanie wyższe w okresie zimowym, w stosunku do letniego. Tendencję taką pokazały również związki z grupy BTX, tj. benzen, toluen, o-ksylen, m+p-ksylen i etylobenzen. Dokładnie odwrotnie zachowały się trimetylobenzeny (1,2,4-TMB, 1,3,5-TMB), izopren, alkeny w tym 1-penten, cis i trans-2-penten, alkany w tym cis-2-buten oraz te o dłuższych łańcuchach węglowych powyżej 6 atomów węgla oraz jeden dien – 1,3-butadien. Ich stężenia w przebiegu średniodobowym były wyższe sezonie letnim, w stosunku do zimowego. Pozostałe dwa związki, tj. 1,2,3-TMB i n-heksan, zaprezentowały stężenia dla obu okresów na zbliżonym poziomie. W tabeli poniżej, przedstawiona została różnica pomiędzy stężeniami średnimi z okresu zimowego i letniego, przesortowana od wartości największej do najmniejszej. Związkami, które osiągnęły największą różnicę stężeń, przy wyższym stężeniu z okresu zimowego były: trans-2-buten, etan, propan i benzen. Wskazuje to, że wpływ na ich stężenia mogła mieć emisja antropogeniczna. Duża różnica pomiędzy sezonami, przy wyższym stężeniu z okresu letniego, została zarejestrowana dla n-oktanu i n-heptanu. Najwyższą różnicę stężeń pomiędzy sezonami, przy wyższym stężeniu letnim odnotowano dla formaldehydu. Wartości stężeń tego związku mogły więc być warunkowane przez emisję biogenną. Wpływ na stężenia pozostałych związków, będzie miała sumaryczna emisja biogenna oraz antropogeniczna.

Tabela 12. Różnica pomiędzy stężeniami z okresu letniego i zimowego dla 31 związków zalecanych do monitorowania, zgodnie z RMiKŚ 2020 poz. 2279.

	Różnica pomiędzy stężeniami zimowym i letnim [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]
trans-2-buten	0,86
propan	0,82
etan	0,64
benzen	0,58
acetylen	0,47
etylen	0,45
n-butan	0,41
i-butan	0,26
toluen	0,24
i-oktan	0,22
n-pentan	0,17
i-pentan	0,16
propen	0,14
m,p-ksylen	0,12
etylobenzen	0,04
o-ksylen	0,03
1,2,3-TMB	0,01
n-heksan	-0,01
1,2,4-TMB	-0,04
1-penten	-0,05
i-heksan	-0,06
cis-2-penten	-0,06
izopren	-0,07
cis-2-buten	-0,08
trans-2-penten	-0,08
1-buten	-0,21
1,3-butadien	-0,28
1,3,5-TMB	-0,37
n-oktan	-0,95
n-heptan	-1,12
HCHO	-3,77

Osobno należy rozpatrzyć przebiegi średniodobowe dla związków biogenych. Związkami biennymi mierzonymi przez system AirMOzone były izopren, zaliczany do grupy związków zawartych w RMiKŚ 2020, poz. 2279 oraz monoterpeny: α -pinen, β -pinen i limonen. Rycina poniżej przedstawia wykres przebiegów średniodobowych izoprenu oraz monoterpenów dla sezonu letniego.



Ryc. 27. Wykresy stężeń średniodobowych dla monoterpenów i izoprenu dla okresu letniego wraz z liniami trendu, na stacji Bory Tucholskie w 2020 r.

Jak można zauważyć stężenia izoprenu w ciągu dnia wzrastały wraz ze stężeniami ozonu, natomiast stężenia monoterpenów spadały, osiągając swoje minimum wraz z maksimum stężeń ozonu. Izopren jest bezpośrednim produktem fotosyntezy oznacza to, że nie jest on produkowany przez rośliny w ciągu nocy. W momencie, gdy rośliny emitują izopren wykładniczo wzrasta stała szybkości emisji wraz ze wzrostem promieniowania i temperatury [82]. Monoterpeny są związkami, przechowywanymi przez rośliny w organach, takich jak gruczoły wydzielnicze i przewody żywiczne [84, 85]. Związki te mogą być emitowane zarówno w nocy, jak i w ciągu dnia, a stała szybkości emisji jest wykładniczo zależna od temperatury [82].

10.3.3. Stężenia sezonowe dla związków oznaczanych przez system AirMOzone, w tym związków zalecanych do monitorowania.

Rycina 4.1 w załączniku 4, przedstawia stężenia średniomiesięczne dla prekursorów ozonu, zarejestrowane w 2020 roku na stacji w Borach Tucholskich. Analiza wyników pokazała spadek stężeń dla tlenków azotu, dwutlenku azotu i tlenku węgla, który rozpoczął się w miesiącu kwietniu i trwał aż do września. W tym samym czasie stężenia sumy związków $C_2 - C_{12}$ również się obniżały. W okresie letnim tendencję odwrotną wykazał natomiast ozon, dla którego stężenia wzrastały wraz ze wzrostem intensywności przemian fotochemicznych. Minimalne stężenia średniomiesięczne dla dwutlenku azotu odnotowano w kwietniu, a dla tlenku węgla w maju 2020 roku, natomiast maksima zostały osiągnięte w grudniu 2020 roku. Dla sumy związków $C_2 - C_{12}$, zalecanych do monitorowania zgodnie z RMiKŚ 2020 poz. 2279, najniższe stężenie średniomiesięczne było widoczne w sierpniu 2020 r., natomiast najwyższe, podobnie jak w przypadku gazów, w grudniu 2020 r. Związki z grupy BTX, wykazały tendencję przebiegu stężeń podobną do sumy związków $C_2 - C_{12}$ oraz do dwutlenku azotu. Ich najniższe stężenia zarejestrowane zostały w maju i sierpniu 2020 r. Związki biogenne uwidoczniły natomiast wzrost stężeń w miesiącu czerwcu 2020 r., kiedy to osiągnęły wysokie stężenie miesięczne, natomiast wartość maksymalna została zanotowana we wrześniu 2020 r. Maksymalne miesięczne stężenie ozonu odnotowane zostało w kwietniu 2020 r. Formaldehyd, podobnie jak ozon swoje maksymalne stężenie średniomiesięczne również pokazał w kwietniu, natomiast minimum widoczne było w lipcu 2020 r.

Na rycinach 4.8. i 4.9. w załączniku 4, przedstawiono wykresy zawartości procentowej dla 30 węglowodorowych prekursorów ozonu w poszczególnych miesiącach w roku. Osobno zaprezentowano także, mierzone przez system AirmOzone związki biogenne. Związkami dominującymi były etan, dla którego widoczny był wyraźny spadek stężeń rozpoczynający się w maju i wykazujący minimum w miesiącach czerwiec i lipiec. Drugi związek to etylen, którego minimalne stężenie odczytano w sierpniu a maksymalne stężenie, podobnie jak w przypadku etanu uwidoczniono się w grudniu. Dla etylenu tendencja przebiegu w ciągu roku była następująca: spadek stężeń w miesiącach od stycznia do kwietnia, kolejno po nim wzrost w maju i wytracenie wartości stężeń do sierpnia, po czym widoczny był kolejny stopniowy wzrost aż do grudnia. Pozostałe dominujące związki to propan, acetylen, 1,3-butadien oraz n-heptan i n-oktan. Propan i acetylen zachowały się podobnie jak etan i etylen, pokazując spadek stężeń rozpoczynający się od maja i minimalne wartości w maju oraz lipcu, natomiast odmienne zachowanie zaprezentowały n-heptan, n-oktan i 1,3-butadien. Ich minimalne stężenie zostało oznaczone w miesiącach zimowych, tj. grudniu oraz styczniu. W okresie wiosennym, od kwietnia stężenia stopniowo wzrastały aż do osiągnięcia maksimum w czerwcu i lipcu, po czym nastąpił ich spadek widoczny aż do końca roku. Nietypowo zachował się 1,3-butadien, którego wysokie stężenie oznaczono w lipcu, podobnie jak dla n-heptanu i n-oktanu, co można wytłumaczyć lokalną emisją antropogeniczną lub napływem zanieczyszczonych mas powietrza nad obszar Borów Tucholskich.

Analizując stężenia związków biogennych zaprezentowanych na rycinie 4.9. można zauważyć, że związkiem dominującym był α -pinen i izopren. W tendencji przebiegu rocznego izoprenu, widoczny był spadek stężeń do miesiąca marca, po czym następował wzrost do maja, kolejny spadek w czerwcu oraz w lipcu, osiągnięcie maksimum w sierpniu i kolejno znów spadek wartości do października. α - i β -pinen oraz limonen pokazały niskie wartości w miesiącach sezonu chłodnego i wzrost stężeń w okresie wegetacyjnym, od kwietnia do czerwca. Reasumując miesiące czerwiec i wrzesień, pokazały najwyższe stężenia analizowanych związków.

Dokonując porównania poszczególnych pór roku zaobserwowano, że najwyższe stężenie dla sumy związków biogennych, zostało zarejestrowane latem i dalej w kolejności na wiosnę i jesień, a najniższe zimą. Okres od wiosny do jesieni, charakteryzuje się wpływem emisji biogennej na stężenia dla oznaczanych substancji, związanej z procesem kwitnienia i dojrzewania roślinności na wiosnę oraz przekwitania w jesieni. Suma związków z grupy BTX pokazała najwyższe stężenie w zimę i jesień, a najniższe w lecie i na wiosnę. Wpływ na taką sytuację będzie miała emisja antropogeniczna, pochodząca z sektora energetycznego. Dla sumy 19 związków $C_2 - C_6$, wysokie stężenia odnotowano zimą i jesienią, natomiast podobne poziomy stężeń widoczne były w lato i na wiosnę. Stężenia uzyskane w sezonie ciepłym były dwukrotnie niższe, w stosunku do sezonu chłodnego. Na sumę 19 związków $C_2 - C_6$, składają się przede wszystkim alkanany i alkeny, na których stężenia będzie wpływała sumaryczna emisja biogenna oraz antropogeniczna. Suma 11 związków $C_6 - C_{12}$, zaprezentowała najwyższe stężenie jesienią oraz podobne stężenia w lecie, na wiosnę i zimę. Suma związków $C_6 - C_{12}$ to głównie związki z grupy BTX, na których stężenia w okresie chłodnym, będzie wpływała emisja z sektora energetycznego. Formaldehyd najwyższe stężenia zaprezentował wiosną i niskie jesienią oraz latem. W związku z faktem, że w pomiarach brakuje miesięcy zimowych z początku roku, od stycznia do marca 2020 r., stężenie z sezonu zimowego, może być obciążone błędem.

W tabeli 13. zaprezentowane zostały współczynniki korelacji wybranych stężeń dla formaldehydu, w stosunku do stężeń pozostałych badanych związków w określonych przedziałach czasowych, które podzielone zostały w trzy grupy. Współczynnik korelacji nie został obliczony dla okresu zimowego, z

uwagi na awarię sprzętu pomiarowego. Grupa pierwsza to stężenia związków BTX, tlenku węgla oraz tlenków azotu, które do atmosfery trafiają głównie w wyniku lokalnej emisji antropogenicznej. Grupa druga to stężenia ozonu, który jest zanieczyszczeniem wtórnym i w powietrzu powstaje w wyniku procesów fotochemicznych. Grupa trzecia to stężenia związków biogenych, tj. izoprenu i monoterpenów, pochodzących z emisji biogennej.

Tabela 13. Współczynniki korelacji dla trzech grup związków, względem formaldehydu dla wybranych przedziałów czasowych.

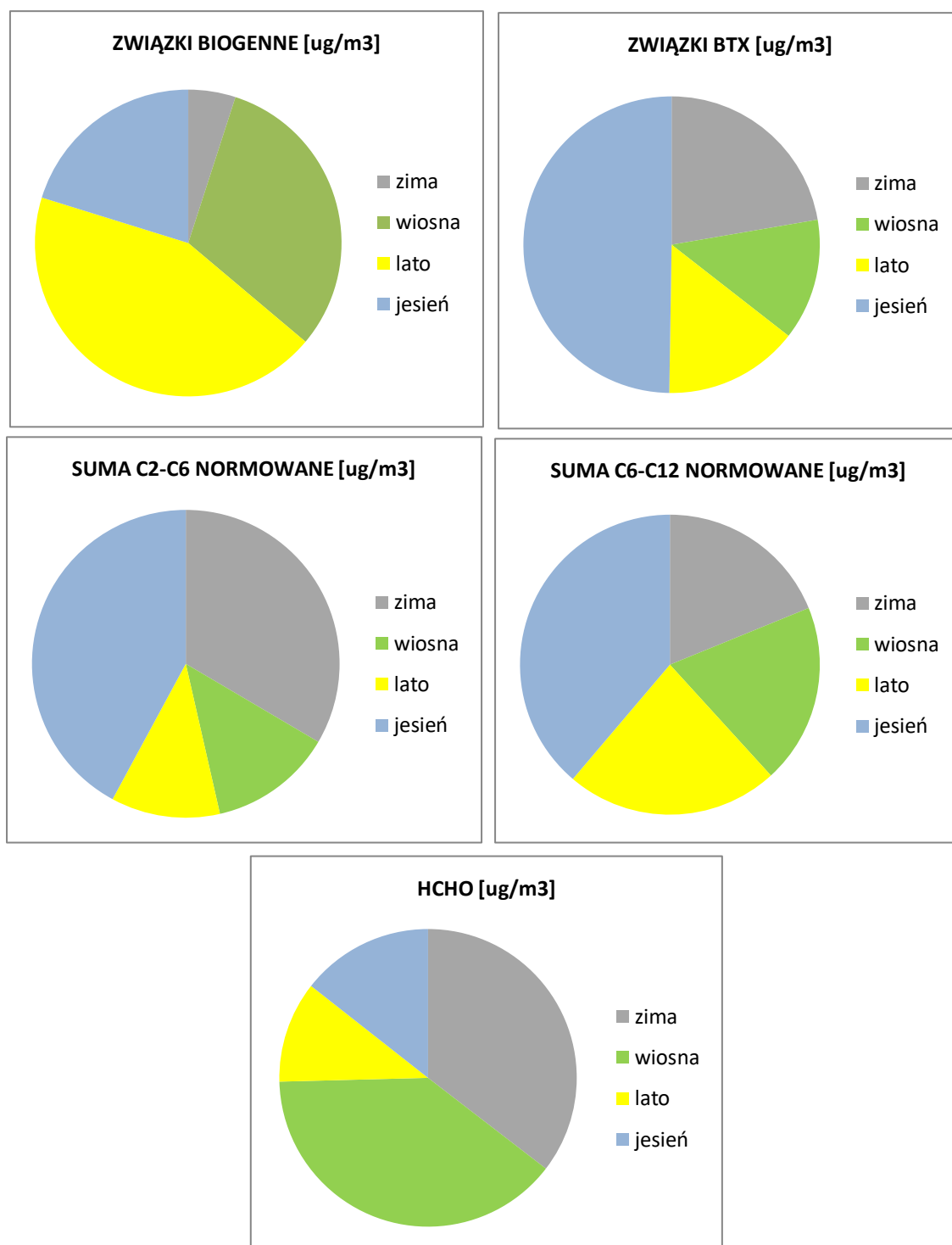
		rok	wiosna	lato	jesień
Grupa 1	BTX	-0,3411	-0,0337	-0,0422	-0,5703
	CO	-0,3544	0,7181	0,4278	-0,8394
	NO _x	-0,3818	-0,9298	0,8700	-0,6721
Grupa 2	O ₃	0,6699	0,9349	0,5492	0,9723
Grupa 3	BIOGENNE	-0,3796	-0,9459	-0,6986	0,9995

Analiza powyższych wyników wskazuje, że formaldehyd na terenie Borów Tucholskich nie jest emitowany bezpośrednio do atmosfery ale powstaje w wyniku procesów fotochemicznych i jest zanieczyszczeniem wtórnym, podobnie jak ozon. Świadczą o tym dodatnie współczynniki korelacji, tj. wraz z wzrostem wartości jednej cechy następuje wzrost wartości drugiej, przy czym współczynnik korelacji przyjmujący wartość 1 oznacza najsilniejszą korelację dodatnią. Korelację dodatnią widać zarówno dla średnich stężeń rocznych, jak i dla współczynników obliczonych dla poszczególnych sezonów, przy czym najsilniejszą korelację zaobserwowano jesienią. Dla grupy pierwszej, odpowiadającej za emisję antropogeniczną oraz dla grupy trzeciej, wskazującej na emisję biogeną, w przedziale czasowym roku, uzyskano ujemne wartości współczynników korelacji, co oznacza, że wraz z wzrostem wartości jednej cechy następuje spadek wartości drugiej. Ujemna korelacja wskazuje, że emisja bezpośrednia zarówno antropogeniczna, jak i biogenna, będzie miała znacząco mniejszy wpływ na uzyskiwane stężenia HCHO.

Rozpatrując poszczególne sezony, można zauważyć, że wiosną uzyskano silną korelację ujemną dla związków pochodzących z emisji antropogenicznej, tj. dla tlenków azotu oraz dla związków biogenych. W tym samym czasie ozon wykazał bardzo silną korelację dodatnią, wskazując na pochodzenie formaldehydu z procesów fotochemicznych. Jesienią silna korelacja dodatnia uwidoczniła się, podobnie jak dla okresu wiosennego, dla ozonu oraz dla związków biogenych. Będzie to świadczyło, że jesienią oprócz procesów fotochemicznych, wpływ na stężenia HCHO będzie miała emisja biogenna. Okres letni uwidocznił słabszą korelację dodatnią dla ozonu, w porównaniu z pozostałymi sezonami. Dla związków pochodzących z emisji antropogenicznej, tj. tlenku węgla oraz tlenków azotu widoczna była, przeciwnie jak w przypadku pozostałych sezonów, korelacja dodatnia. Sugeruje to, że w okresie letnim na obszar Borów Tucholskich napłynęły zanieczyszczone masy powietrza, pochodzące z emisji antropogenicznej.

Rycina 4.3. w załączniku 4, prezentuje średnie stężenia dla poszczególnych okresów w roku dla związków C₂ – C₁₂, zalecanych do monitorowania zgodnie z RMiKŚ 2020 poz. 2279. Spośród 30 związków najwyższe stężenia średniookresowe z zimy, zostały osiągnięte dla następujących związków: etanu, etylenu, propanu, propenu, n-butanu, acetyleny, 1,3-butadienu i benzenu. Dla substancji tych, z wyjątkiem 1,3-butadienu, stężenia zimowe były zdecydowanie wyższe w stosunku do stężeń z lata, co sugeruje wpływ emisji z sektora energetycznego na wartości stężeń. Etylen i propan wykazały stężenia zimowe na podobnym poziomie. Taka sama sytuacja jest widoczna n-butanu, acetyleny i

benzenu. 1,3-butadien wykazał wysokie stężenia w okresie zimowym, jednakże wyższe w stosunku do niego były stężenia z wiosny oraz lata, natomiast najniższe z jesieni. Sytuacja taka może być warunkowana emisją lokalną lub napływem zanieczyszczeń nad obszar pomiarowy. Na uwagę zasługuje trans-2-buten, którego stężenie średniookresowe z jesieni było znacząco wyższe, w porównaniu z pozostałymi sezonami oraz n-oktan i n-heptan, dla których stężenia z okresu wiosny były porównywalne i najwyższe, w stosunku do pozostałych okresów. Świadczy to, że w zależności od okresu wpływ na stężenia tego związku będzie miała emisja biogenna i/lub antropogeniczna. Nietypową tendencję wykazał również 1,3,5-TMB, dla którego najwyższe stężenia zarejestrowano na wiosnę i w lecie, tak więc może on pochodzić z emisji biogennej. Pozostałe związki osiągnęły podobne poziomy stężenie we wszystkich analizowanych okresach, jednakże ich wartości były zdecydowanie niższe, w porównaniu ze związkami omówionymi powyżej.



Ryc. 28. Średnie sezonowe stężenia sumy związków biogennych, BTX, związków C₂ – C₆ i C₆ – C₁₂, zalecanych do monitorowania zgodnie z RMiKŚ 2020 poz. 2279 oraz formaldehydu na stacji Bory Tucholskie dla poszczególnych okresów w 2020 roku.

10.4. Wpływ warunków meteorologicznych na stężenia prekursorów ozonu.

10.4.1. Stężenia dobowe dla związków oznaczanych przez system AirmoOzone, w tym związków zalecanych do monitorowania.

Załącznik 1 na rycinach 1.14. do 1.20., prezentuje średnie stężenia jednogodzinne w 2020 roku dla formaldehydu wraz z temperaturą powietrza i promieniowaniem, dla ozonu wraz z parametrami meteorologicznymi, dla dwutlenku azotu i tlenku węgla wraz z temperaturą powietrza oraz dla sumy związków $C_2 - C_{12}$ zalecanych do monitorowania, zgodnie z RMiKŚ 2020 poz. 2279 wraz z temperaturą powietrza. Zarysowały się wyraźne tendencje wzrostu stężeń ozonu wraz z takimi parametrami jak promieniowanie oraz temperatura powietrza. Stężenie formaldehydu, podobnie jak w przypadku ozonu również wzrastało wraz ze wzrostem takich parametrów jak temperatura powietrza i promieniowanie. Stężenia dwutlenku azotu oraz tlenku węgla, wzrastały w okresie zimowym wraz z obniżeniem się temperatury powietrza. Podobnie zachowały się również związki węglowodorowe, które wzrastają wraz z obniżeniem się temperatury powietrza i spadają wraz z jej wzrostem.

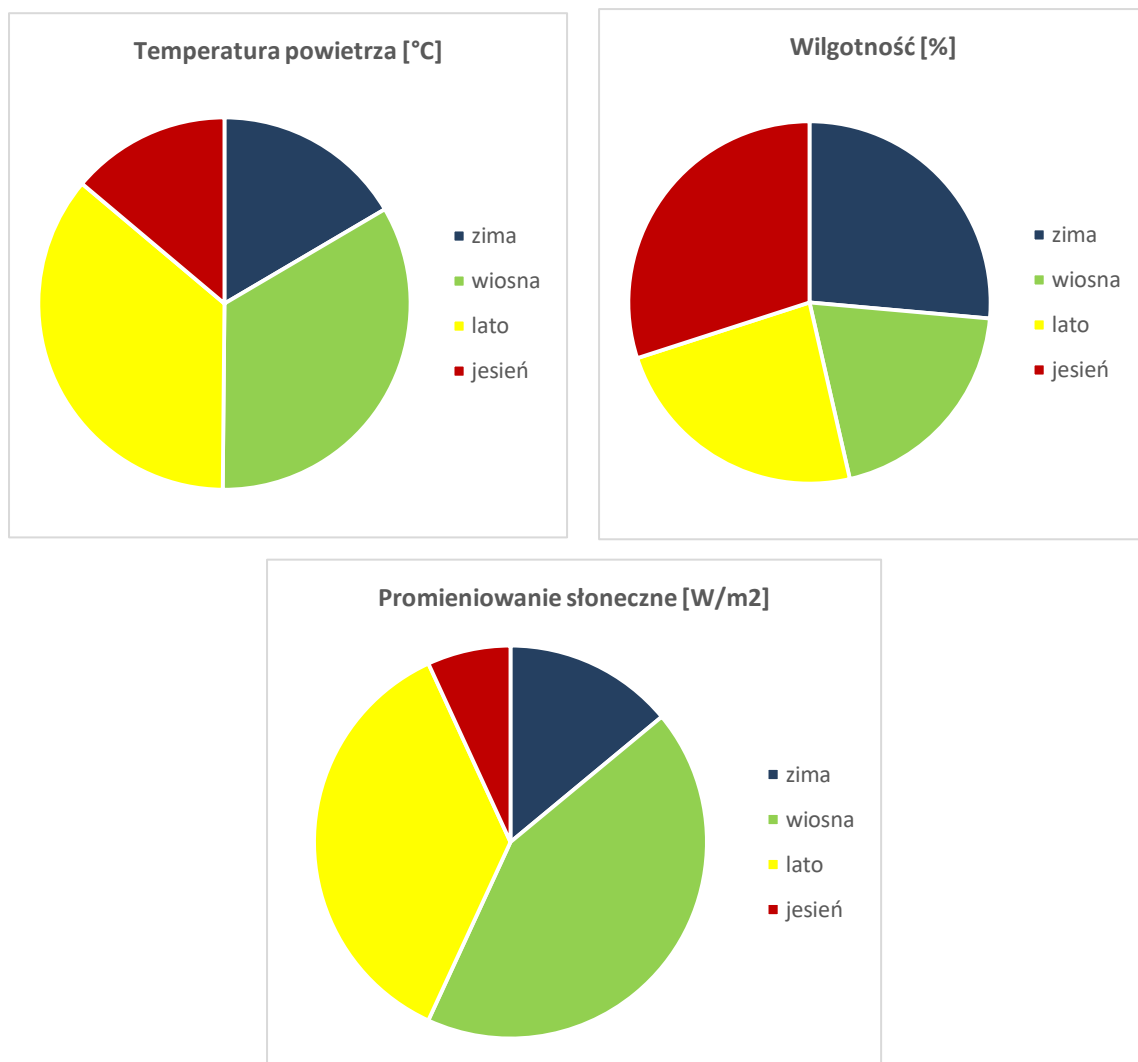
Kolejny załącznik i ryciny od 2.8. do 2.10., prezentują graficznie rozkłady przebiegów dobowych dla podstawowych zanieczyszczeń powietrza: ozonu, dwutlenku azotu i tlenku węgla wraz z parametrami meteorologicznymi, w rozbiciu na okresy zima, lato i rok. Kolejne ryciny od 2.11. do 2.14. pokazują wpływ parametrów meteorologicznych na stężenia węglowodorów.

Uśredniony sezonowy rozkład przebiegu dobowego stężeń ozonu był silnie uzależniony od warunków meteorologicznych, które warunkują procesy intensyfikacji przemian chemicznych w atmosferze. W okresie letnim wzrost stężeń ozonu rozpoczynał się równolegle wraz ze wzrostem temperatury powietrza i osiągnięciem wartości maksymalnej wilgotności powietrza, pomiędzy godzinami 05:00 - 06:00. Minimalne stężenie O_3 zostało odnotowane o 05:00 wraz z minimum temperatury powietrza. Promieniowanie słoneczne zaczynało wzrastać od godziny 04:00, aż do osiągnięcia swojego maksimum o 12:00, po czym stopniowo zmniejszało wartość aż do godziny 21:00. Maksymalne stężenie ozonu zostało odnotowane pomiędzy godzinami 14:00 i 15:00, równolegle wraz z osiągnięciem maksymalnej temperatury powietrza i minimalnej wartości wilgotności. Po tym czasie, stężenia ozonu zanikały do osiągnięcia minimum, o godzinie 05:00 następnego dnia. Tendencja zmian stężeń ozonu dla okresu zimowego, w stosunku do parametrów meteorologicznych była zbliżona do okresu letniego. Minimalne stężenie ozonu zostało zarejestrowane w okresie zimowym i letnim o godzinie 07:00, przy minimalnej temperaturze powietrza oraz maksymalnej wilgotności. Wzrost promieniowania w ziemie, rozpoczynał się nieco później w stosunku do okresu letniego, tj. o godzinie 06:00 i maksimum osiągał o godzinie 12:00. Maksymalna temperatura powietrza była widoczna o 14:00 wraz z maksymalnym stężeniem ozonu i minimalną wilgotnością powietrza.

10.4.2. Stężenia sezonowe dla związków oznaczanych przez system AirmoOzone, w tym związków zalecanych do monitorowania.

Analiza zmian sezonowych parametrów meteorologicznych i zależności stężeń analizowanych związków pokazała, że najwyższa temperatura powietrza została zarejestrowana w lecie, następnie w kolejności na wiosnę, jesień i najniższa w zimie. Rozpatrując natężenie promieniowania słonecznego, najwyższą wartość odnotowano w okresie wiosennym oraz letnim, natomiast najniższą na jesieni. Zależność wzrostu stężeń substancji w tych samych okresach, odnotowana została dla ozonu oraz dla związków biogenych. Z kolei tendencję spadku stężeń zarejestrowano dla związków z grupy $C_2 - C_6$ i

C₆ – C₁₂, w tym związków BTX oraz dla dwutlenku azotu i tlenku węgla. W okresie wiosenno-letnim wilgotność powietrza utrzymywała się na stałym poziomie ok. 60%. Okres jesienno – zimowy charakteryzował się wyższą wilgotnością, w granicach 70%. Stężenia substancji takich jak ozon, związki węglowodorowe, w tym związki biogenne oraz BTX oraz HCHO, zaprezentowały w stosunku do wilgotności zależność spadku stężeń wraz z jej wzrostem, natomiast w stosunku do pozostałych analizowanych związków, widoczna była zależność odwrotna.



Ryc. 29. Średnie sezonowe wartości parametrów meteorologicznych dla poszczególnych okresów w 2020 roku na stacji Bory Tucholskie.

Tabela 14. Średnie stężenia analizowanych związków w poszczególnych zakresach promieniowania.

Promieniowanie [W/m ²]	NO-S1 [µg/m ³]	NO2-S1 [µg/m ³]	NOx-S1 [µg/m ³]	CO-S1 [µg/m ³]	O3-S1 [µg/m ³]	SUMA C2-C6 NORM. [µg/m ³]	SUMA C6-C12 NORM. [µg/m ³]	SUMA C2-C12 NORM. [µg/m ³]	BTX [µg/m ³]	BIOGENNE [µg/m ³]	HCHO [µg/m ³]
0-400	0,51	4,99	5,78	263,26	45,43	6,05	1,86	7,29	1,27	2,56	4,65
401-600	0,36	2,91	3,48	206,96	78,50	3,07	1,31	4,20	0,74	1,51	6,46
601-800	0,29	2,47	2,93	192,16	89,47	2,50	1,06	3,31	0,47	1,03	7,57
>800	0,25	1,97	2,38	153,89	90,48	1,10	2,62	0,32	0,32	0,91	9,52

Tabela 15. Średnie stężenia analizowanych związków w poszczególnych zakresach wilgotności.

Wilgotność [%]	NO-S1 [µg/m ³]	NO2-S1 [µg/m ³]	NOx-S1 [µg/m ³]	CO-S1 [µg/m ³]	O3-S1 [µg/m ³]	SUMA C2-C6 NORM. [µg/m ³]	SUMA C6-C12 NORM. [µg/m ³]	SUMA C2-C12 NORM. [µg/m ³]	BTX [µg/m ³]	BIOGENNE [µg/m ³]	HCHO [µg/m ³]
<= 40	0,30	3,07	3,55	207,72	81,78	3,34	1,18	4,28	0,62	1,20	6,62
41-60	0,37	4,42	5,00	245,00	59,14	4,82	1,56	5,96	0,92	2,03	4,82
61-80	0,51	5,33	6,12	280,24	40,32	6,80	1,86	7,91	1,38	2,36	3,66
>81	0,65	5,68	6,69	279,04	29,21	7,10	2,23	8,52	1,59	3,55	3,79

Tabela 16. Średnie stężenia analizowanych związków w poszczególnych zakresach temperatury powietrza.

Temperatura [st. C]	NO-S1 [µg/m ³]	NO2-S1 [µg/m ³]	NOx-S1 [µg/m ³]	CO-S1 [µg/m ³]	O3-S1 [µg/m ³]	SUMA C2-C6 NORM. [µg/m ³]	SUMA C6-C12 NORM. [µg/m ³]	SUMA C2-C12 NORM. [µg/m ³]	BTX [µg/m ³]	BIOGENNE [µg/m ³]	HCHO [µg/m ³]
<= 0	0,77	6,09	7,28	326,10	32,22	10,84	3,04	13,24	2,62	1,45	6,88
1-10	0,60	5,83	6,76	290,50	40,31	8,08	1,92	8,77	1,49	2,01	5,16
11-20	0,43	4,69	5,37	247,76	46,83	5,03	1,71	6,27	1,02	3,06	5,08
21-30	0,31	3,25	3,74	209,06	73,70	2,53	1,36	3,62	0,57	1,92	5,80
>31	0,22	2,53	2,88	190,32	101,70	2,19	1,19	2,98	0,38	0,90	6,34

W tabelach 14., 15., i 16. znajdują się wartości średnich stężeń związków, w poszczególnych zakresach promieniowania, wilgotności i temperatury powietrza. Zauważono następujące prawidłowości:

Promieniowanie słoneczne:

-  • O₃ – w miarę wzrostu promieniowania stężenia stopniowo wzrastały i osiągały swoją najwyższą wartość przy promieniowaniu > 600 W/m², po czym następowała ich stabilizacja.
-  • NO₂ – wraz ze wzrostem promieniowania następował spadek stężeń, który był największy w zakresie 0 – 400 W/m².
-  • CO – odnotowano spadek stężeń wraz ze wzrostem promieniowania, przy czym najniższe wartości widoczne były przy promieniowaniu > 800 W/m².
-  • C₂ – C₆ – zaobserwowano spadek stężeń w całym zakresie promieniowania od 0 W/m² do > 800 W/m².
-  • C₆ – C₁₂ – wzrost promieniowania do wartości około 600 W/m², powodował spadek i stabilizację stężeń, natomiast przy promieniowaniu > 800 W/m² zauważalny był wzrost stężeń substancji.

- ↓ • związki BTX – wyraźnie widoczny był spadek stężeń w zakresie promieniowania 0 – 600 W/m², natomiast powyżej tej wartości, zarejestrowano stabilizację stężeń.
- ↓ • związki biogenne – w zakresie promieniowania do 400 W/m² widoczne było wyższe stężenie w stosunku do stężeń odczytanych przy większym natężeniu promieniowania. Natężenie promieniowania > 400 W/m² wykazało stabilne wartości stężeń tych związków.
- ↑ • formaldehyd - zaobserwowano wzrost stężeń w całym zakresie promieniowania od 0 W/m² do > 800 W/m².

Temperatura powietrza:

- ↑ • O₃ – odnotowano stabilne stężenia w zakresie temperatur 0 – 20 °C, powyżej tej temperatury następował wzrost stężeń substancji.
- ↓ • NO₂ – zauważalny był spadek stężeń, w całym zakresie temperatur 0 – 30 °C.
- ↓ • CO – wyraźnie widoczny był spadek stężeń wraz ze wzrostem temperatury do 30 °C.
- ↓ • C₂ – C₆ – wzrost temperatury powietrza do wartości około 20 °C, powodował stopniowy spadek i stabilizację stężeń.
- ↓ • C₆ – C₁₂ oraz związki BTX – obserwowany był wyraźny spadek stężeń ,w całym zakresie temperatury powietrza od 0 °C do > 30 °C.
- ↑ • związki biogenne – widoczny był wzrost stężeń wraz ze wzrostem temperatury do 20 °C, a następnie obserwowano spadek stężeń substancji, przy temperaturze > 30 °C.
- ↑ • formaldehyd – temperatura powietrza poniżej 0 °C wskazała najwyższe stężenie związku, natomiast w zakresie temperatur od 0 °C do > 30 °C widać stopniowy wzrost stężeń wraz z wartością temperatury.

Wilgotność:

- ↓ • O₃ – zauważalny był wyraźny spadek stężeń wraz ze wzrostem wilgotności, w całym zakresie 0 – 100%.
- ↑ • NO₂ – wraz ze wzrostem wilgotności w zakresie 0 – 60%, następował wzrost i stabilizacja stężeń substancji.
- ↑ • CO – widoczny był zdecydowany wzrost stężeń w zakresie 0 – 60% wilgotności, o około 80 µg/m³.
- ↑ • C₂ – C₆ – zaobserwowano stopniowy wzrost stężeń, w całym zakresie wilgotności 0 – 100%.
- ↑ • C₆ – C₁₂ oraz związki BTX – w miarę wzrostu wilgotności do maksymalnej wartości 100%, stężenia związków stopniowo wzrastały.
- ↑ • związki biogenne – widoczny był wzrost stężeń, w całym zakresie wilgotności od 0% do 100%.
- ↓ • formaldehyd - zauważalny był wyraźny spadek stężeń wraz ze wzrostem wilgotności, w całym zakresie 0 – 100%.

11. Podsumowanie.

Ocena jakości powietrza atmosferycznego wykonana za rok 2020 dla województwa kujawsko-pomorskiego wykazała, że na stacji w Borach Tucholskich, z uwagi na ochronę roślin, nie zarejestrowano przekroczenia poziomu docelowego dla ozonu zarówno w 2019 jak i w 2020 roku. W 2019 roku zanotowano natomiast przekroczenie poziomu celu długoterminowego dla ozonu, który wyniósł 240,15% normowanej wartości AOT40 równej $6000 \mu\text{g}/\text{m}^3 \cdot \text{h}$. Wskaźnik AOT40 w 2020 roku stanowił 99,7% ww. poziomu celu długoterminowego. Z uwagi na ochronę zdrowia ludzi, dla dwutlenku siarki oraz dla dwutlenku azotu wyniki odnotowane w Borach Tucholskich, były najniższymi w województwie. W przypadku ozonu zarejestrowano przekroczenie poziomu celu długoterminowego, natomiast nie zarejestrowano przekroczenia poziomu docelowego dla ozonu. Poziom celu długoterminowego w 2020 roku, był przekraczany na wszystkich stacjach województwa kujawsko-pomorskiego.

Na stacji w Borach Tucholskich począwszy od roku 2010 wykonywane są oznaczenia prekursorów ozonu, za pomocą układu pomiarowego AirmoOzone. Rozporządzenie Ministra Klimatu i Środowiska z 17 grudnia 2020 roku, w sprawie dokonywania oceny poziomów substancji w powietrzu (Dz. U. 2020 poz. 2279), w załączniku 5 zawiera wykaz substancji, które przyczyniają się do tworzenia ozonu przyziemnego powietrza. Jest to lista 33 związków, które powinny być monitorowane przynajmniej w jednym punkcie pomiarowym w kraju. Stacja zlokalizowana w Borach Tucholskich na terenie województwa kujawsko-pomorskiego, spełnia powyższy warunek dla Polski.

W 2020 roku pokrycie czasu pomiarami w roku dla wszystkich 88 związków $\text{C}_2 - \text{C}_{12}$ wyniosło 91,1% i dla HCHO 19,6%. Udział procentowy wyników w roku dla poszczególnych sezonów przedstawiał się następująco: dla 88 związków $\text{C}_2 - \text{C}_{12}$ w okresie zimowym 53,7%, w okresie letnim tylko 37,3%, natomiast dla HCHO w okresie zimowym 9,3% oraz w okresie letnim 10,2%. Jak wynika z powyższego, w okresie letnim uzyskano znacząco mniejszą liczbę wyników dla związków $\text{C}_2 - \text{C}_{12}$, natomiast w okresie zimowym dla HCHO. Wyraźnie widoczna jest również znacząco mniejsza liczba wyników HCHO, w stosunku $\text{C}_2 - \text{C}_{12}$.

W 2020 roku uzyskano stężenie średnie roczne dla sumy 88 związków $\text{C}_2 - \text{C}_{12}$, równe $14,94 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Maksymalne stężenie jednogodzinne dla 2020 roku wyniosło $40,70 \mu\text{g}/\text{m}^3$ i odnotowano je dla czterochloru węgla w dniu 5 października, o godzinie 17:00. Minimalnie większy udział w stężeniu średnim rocznym oznaczonym dla wszystkich związków, miały związki z grupy $\text{C}_2 - \text{C}_6$, tj. 56% przy udziale pozostałych związków z grupy $\text{C}_2 - \text{C}_{12}$ równym 51%. W 2020 roku dla sumy 30 węglowodorów zalecanych do monitorowania, uzyskano stężenie średnie roczne równe $6,93 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Stężenie to stanowiło 46,4% stężenia dla sumy 88 związków $\text{C}_2 - \text{C}_{12}$. Większy procent ok. 80% i 70% w stężeniach sezonowych i rocznym, zanotowano dla grupy związków $\text{C}_2 - \text{C}_6$, przy 20% udziale w adekwatnych stężeniach związków z grupy $\text{C}_6 - \text{C}_{12}$. Analiza wyników pokazała podobnie jak przy sumie 88 związków, że dla sumy 30 węglowodorowych związków zalecanych do monitorowania, zarysowała się tendencja wzrostu stężeń w okresie grzewczym i spadku w okresie letnim.

W omawianym okresie widoczne były trzy epizody wysokich stężeń. Pierwszy epizod został zanotowany w zimie, w dniu 11.01.2020 r. dla grupy normowanych związków $\text{C}_6 - \text{C}_{12}$. Grupa normowanych związków $\text{C}_2 - \text{C}_6$ wykazała natomiast podwyższone stężenia w dniach od 17.01.2020 r. do 18.01.2020 r. Drugi epizod wystąpił również w okresie zimowym, w dniu 14.02.2020 r. dla grupy normowanych związków $\text{C}_6 - \text{C}_{12}$. Grupa normowanych związków $\text{C}_2 - \text{C}_6$, wykazała natomiast

podwyższone stężenia w dniach od 17.02.2020 r. do 19.02.2020 r. Trzeci epizod został zarejestrowany dla obu grup związków normowanych, w dniu 22.10.2020 r. Podczas wszystkich trzech epizodów związkami dominującymi były 1,2,4-TMB, etan, etylen, propan, propen oraz toluen. Podwyższonych stężeń trimetylobenzenu oraz toluenu, należy upatrywać w napływowej emisji antropogenicznej. Stężenia pozostałych związków można powiązać z emisją mieszaną, zarówno biogenną, jak i lokalnym źródłem emisji antropogenicznej. W przypadku formaldehydu wyraźnie widoczne są wyższe stężenia $> 30 \mu\text{g}/\text{m}^3$ w okresie od kwietnia do czerwca 2020 roku oraz w dniach od 1 do 5 października 2020 roku.

Analiza zmian dobowych wskazała na typowy rozkład przebiegu dobowego dla ozonu, z charakterystycznymi wysokimi stężeniami w ciągu dnia i niskimi stężeniami późną nocą i wczesnym rankiem. Węglowodorowe prekursorzy ozonu $\text{C}_2 - \text{C}_{12}$ wykazały odwrotne przebiegi dobowe. Charakteryzowały się one wysokimi stężeniami w nocy i wczesnym rankiem oraz niskimi stężeniami w ciągu dnia, w szczególności w południe i po południu. Formaldehyd wykazał natomiast stężenia zmienne w ciągu dnia, z kilkoma widocznymi maksymalnymi stężeniami i spadkiem stężeń w godzinach nocnych. Ilość wytwarzanego ozonu jest uzależniona od wielu czynników, wśród których kluczowy jest skład warstwy powietrza, w której zachodzą procesy fotochemiczne [72]. Istotny jest stosunek pomiędzy lotnymi związkami organicznymi i tlenkami azotu (LZO/NO_x). Dla większości dni w roku, w szczególności w okresie wiosennym i letnim wystąpiły optymalne warunki do wytwarzania ozonu na stacji w Borach Tucholskich.

Na zmiany dobowe węglowodorowych prekursorów ozonu będą miały wpływ reakcje fotochemiczne uzależnione od promieniowania, czynniki meteorologiczne oraz procesy zachodzące w warstwie mieszania [75]. Doniesienia literaturowe potwierdzają, że węglowodorowe prekursorzy ozonu wykazują wyższe stężenia w ciągu nocy i niższe w ciągu dnia. W sytuacji, gdy stężenia formaldehydu determinowane będą przez reakcje fotochemiczne, wówczas uśredniony przebieg dobowy dla formaldehydu będzie zbliżony do przebiegu ozonu, z dziennym maksimum widocznym wczesnym popołudniem. Stabilne stężenia formaldehydu będą widoczne w nocy i zaczną wzrastać po wschodzie słońca w godzinach 7:00 do 8:00, do uzyskania maksymalnego stężenia w godzinach popołudniowych pomiędzy 12:00 a 16:00, następnie ponownie widoczny będzie spadek do uzyskania stężenia minimalnego w nocy. Taka tendencja przebiegu, wskazuje na dominację procesów wtórnego wytwarzania formaldehydu. Poza wtórnym wytwarzaniem formaldehydu, jego obecność w atmosferze może być również determinowana przez bezpośrednią emisję antropogeniczną oraz emisję biogenną [81].

Związki biogenne uwiaryściły spójne przebiegi dobowe, w porównaniu z rozkładami przebiegu uzyskanymi dla poszczególnych grup węglowodorów. Dla związków biogennych, podobnie jak dla innych węglowodorów wyższe stężenia są rejestrowane w ciągu nocy i niższe w ciągu dnia [75, 76, 77]. Związki wyemitowane w godzinach nocnych, pozostają uwięzione w warstwie przyziemnej i ich stężenia rosną, aż do momentu ich rozcieńczenia, w wyniku porannego mieszania oraz reakcji fotochemicznych [75]. Rozpatrując przebiegi średniodobowe dla izoprenu, α -pinenu, β -pinenu i limonenu, można zauważyć że stężenia izoprenu w ciągu dnia wzrastały wraz ze stężeniami ozonu, natomiast stężenia monoterpenu spadały, osiągając swoje minimum wraz z maksimum stężeń ozonu. Izopren jest bezpośrednim produktem fotosyntezy oznacza to, że nie jest on produkowany przez rośliny w ciągu nocy [82]. Monoterpeny są związkami przechowywanymi przez rośliny w organach, takich jak gruczoły wydzielnicze i przewody żywiczne [83, 84]. Związki te mogą być emitowane zarówno w nocy, jak i w ciągu dnia [82].

Rozkład przebiegu dobowego stężeń ozonu był silnie uzależniony od warunków meteorologicznych, które warunkują procesy intensyfikacji przemian chemicznych w atmosferze. Wraz ze wzrostem temperatury powietrza oraz promieniowania stężenia ozonu, formaldehydu i związków biogenych wzrastały. W stosunku do wilgotności zaobserwowano natomiast zależność odwrotną. Stężenia ww. substancji spadały wraz ze wzrostem wilgotności. Pozostałe analizowane związki zaprezentowały odmienne zależności w stosunku do parametrów meteorologicznych.

Rozkłady przebiegów dobowych dla wszystkich węglowodorów zalecanych do monitorowania, zgodnie z RMiKŚ 2020 poz. 2279, zaprezentowały prawidłowość, że dla alkanów zawierających do 5 atomów węgla, za wyjątkiem trans-2-buteny i propenu, stężenia w rozkładzie przebiegu dobowego były zdecydowanie wyższe w okresie zimowym, w stosunku do letniego. Tendencję taką pokazały również związki z grupy BTX, tj. benzen, toluen, o-ksylen, m+p-ksylen i etylobenzen. Dokładnie odwrotnie zachowały się trimetylobenzeny (1,2,4-TMB, 1,3,5-TMB), izopren, alkeny w tym 1-penten, cis i trans-2-penten, alkany w tym cis-2-buten oraz te o dłuższych łańcuchach węglowych powyżej 6 atomów węgla, a także jeden dien – 1,3-butadien. Ich stężenia w przebiegu średniodobowym były wyższe w sezonie letnim, w stosunku do zimowego. Pozostałe dwa związki, tj. 1,2,3-TMB i n-heksan, zaprezentowały stężenia dla obu okresów na zbliżonym poziomie. Związkami, które osiągnęły największą różnicę stężeń, przy wyższym stężeniu z okresu zimowego były: trans-2-buten, etan, propan i benzen. Wskazuje to, że wpływ na ich stężenia mogła mieć emisja antropogeniczna. Duża różnica pomiędzy sezonami, przy wyższym stężeniu z okresu letniego, została zarejestrowana dla n-oktanu i n-heptanu. Najwyższą różnicę stężeń pomiędzy sezonami, przy wyższym stężeniu letnim odnotowano dla formaldehydu. Wartości stężeń tego związku mogły więc być warunkowane przez emisję biogenną. Wpływ na stężenia pozostałych związków, będzie miała sumaryczna emisja biogenna oraz antropogeniczna.

Zmiany sezonowe dla badanych związków pokazały spadek stężeń dla tlenków azotu, dwutlenku azotu i tlenku węgla, który rozpoczynał się w miesiącu kwietniu i trwał aż do września. W tym samym czasie stężenia sumy związków $C_2 - C_{12}$ również się obniżały. W okresie letnim tendencję odwrotną wykazał natomiast ozon, dla którego stężenia wzrastały wraz ze wzrostem intensywności przemian fotochemicznych. Dla sumy związków $C_2 - C_{12}$, zalecanych do monitorowania zgodnie z RMiKŚ 2020 poz. 2279, najniższe stężenie średniomiesięczne było widoczne w sierpniu 2020 r., natomiast najwyższe, podobnie jak w przypadku gazów, w grudniu 2020 r. Związki z grupy BTX, wykazały tendencję przebiegu stężeń podobną do sumy związków $C_2 - C_{12}$ oraz do dwutlenku azotu. Związki biogenne uwidocznily natomiast wzrost stężeń w miesiącu czerwcu 2020 r., kiedy to osiągnęły wysokie stężenie miesięczne, natomiast wartość maksymalna została zanotowana we wrześniu 2020 r. Maksymalne miesięczne stężenie ozonu odnotowane zostało w kwietniu 2020 r. Formaldehyd, podobnie jak ozon swoje maksymalne stężenie średniomiesięczne również pokazał w kwietniu, natomiast minimum widoczne było w lipcu 2020 r. Głównymi związkami dominującymi były etan oraz etylen, natomiast pozostałe to propan, acetylen, 1,3-butadien oraz n-heptan i n-oktan. Lotne związki organiczne o małej masie cząsteczkowej $C_2 - C_5$, pojawiają się w wyższych stężeniach w stosunku do związków $> C_6$. Są to głównie związki pochodzenia antropogenicznego i oznacza to, że ich udział w emisji sumarycznej jest wyższy niż lokalny udział związków pochodzenia biogenego w badanej lokalizacji. Analizując stężenia związków biogenych można zauważyć, że związkiem dominującym był α -pinen i izopren. α - i β -pinen oraz limonen pokazały niskie wartości w miesiącach sezonu chłodnego i wzrost stężeń w okresie wegetacyjnym, od kwietnia do czerwca. Miesiące czerwiec i wrzesień, pokazały najwyższe stężenia analizowanych związków.

Dokonując porównania poszczególnych pór roku zaobserwowano, że najwyższe stężenie dla sumy związków biogenych, zostało zarejestrowane latem i dalej w kolejności na wiosnę i jesienią, a najniższe zimą. Okres od wiosny do jesieni, charakteryzuje się wpływem emisji biogennej na stężenia dla oznaczanych substancji, związanej z procesem kwitnienia i dojrzwania roślinności na wiosnę oraz przekwitania w jesieni. Suma związków z grupy BTX pokazała najwyższe stężenie zimą i jesienią, a najniższe w lecie i na wiosnę. Wpływ na taką sytuację będzie miała emisja antropogeniczna, pochodząca z sektora energetycznego. Dla sumy 19 związków $C_2 - C_6$, maksymalne stężenie odnotowano zimą i jesienią, podobne poziomy stężeń widoczne były latem i na wiosnę. Na sumę 19 związków $C_2 - C_6$, składają się przede wszystkim alkany i alkeny, na których stężenia będzie wpływała sumaryczna emisja biogenna oraz antropogeniczna. Suma 11 związków $C_6 - C_{12}$, zaprezentowała najwyższe stężenie jesienią oraz podobne stężenia w lecie, na wiosnę i zimą. Suma związków $C_6 - C_{12}$ to głównie związki z grupy BTX, na których stężenia w okresie chłodnym, będzie wpływała emisja z sektora energetycznego.

Formaldehyd najwyższe stężenia zaprezentował wiosną i niskie jesienią oraz latem. W związku z faktem, że w pomiarach brakuje miesięcy zimowych z początku roku, od stycznia do marca 2020 r., stężenie z sezonu zimowego może być obarczone błędem. Analiza pochodzenia formaldehydu w powietrzu na terenie Borów Tucholskich wskazuje, że nie jest emitowany bezpośrednio do atmosfery ale powstaje w wyniku procesów fotochemicznych i jest zanieczyszczeniem wtórnym, podobnie jak ozon. Świadczą o tym dodatnie współczynniki korelacji, uzyskane w stosunku do ozonu dla poszczególnych sezonów oraz dla średniego stężenia rocznego. Rozpatrując poszczególne sezony, można zauważyć, że wiosną uzyskano silną korelację ujemną dla związków pochodzących z emisji antropogenicznej, natomiast w tym samym czasie ozon wykazał bardzo silną korelację dodatnią, wskazując na pochodzenie formaldehydu z procesów fotochemicznych. Jesienią silną korelację dodatnią uwidoczniła się, podobnie jak dla okresu wiosennego, dla ozonu oraz dla związków biogenych. Będzie to świadczyło, że jesienią oprócz procesów fotochemicznych, wpływ na stężenia $HCHO$ będzie miała emisja biogenna. Okres letni uwidocznił korelację dodatnią dla ozonu oraz dla związków pochodzących z emisji antropogenicznej, tj. tlenku węgla oraz tlenków azotu. Sugeruje to, że w okresie letnim na obszar Borów Tucholskich napłynęły zanieczyszczone masy powietrza, pochodzące z emisji antropogenicznej.

Analiza zmian sezonowych parametrów meteorologicznych i zależności stężeń związków uwidoczniła wzrost promieniowania oraz temperatury powietrza równolegle wraz ze wzrostem stężeń dla ozonu oraz dla związków biogenych, w okresie wiosenno-letnim. Z kolei tendencję spadku stężeń zarejestrowano dla węglowodorów $C_6 - C_{12}$, w tym związków BTX oraz dla dwutlenku azotu i tlenku węgla. Stężenia substancji takich jak ozon, związki węglowodorowe, w tym związki biogenne oraz BTX oraz $HCHO$, zaprezentowały w stosunku do wilgotności zależność spadku stężeń wraz z jej wzrostem, natomiast w stosunku do pozostałych analizowanych związków, widoczna była zależność odwrotna.

Rośliny mogą emitować ponad tysiąc różnych związków biogenych do atmosfery, ale tylko kilka z nich jest emitowanych w stosunkowo dużych ilościach. Jednym ze związków biogenych emitowanym w dużych ilościach przez rośliny jest izopren, który jest bardzo reaktywny. Związek ten jest bezpośrednim produktem fotosyntezy, co oznacza, że nie jest on produkowany przez rośliny w ciągu nocy. Monoterpeny to związki przechowywane w roślinach, które mogą być emitowane zarówno w nocy, jak i w ciągu dnia, a stała szybkości ich emisji jest wykładniczo zależna od temperatury. Związki emitowane podczas procesów wegetacji są około 3 razy bardziej reaktywne w stosunku do związków

pochodzących z emisji antropogenicznej, dlatego też posiadają one większy potencjał tworzenia ozonu. Emisja związków biogenych dla dwóch różnych gatunków roślin, może się 5-krotnie różnić od siebie, biorąc pod uwagę zarówno szybkość emisji jak i masę liścia. Warunki środowiskowe mogą wpływać na potencjał emisji związków biogenych przez rośliny, jednakże fundamentalnym czynnikiem kontrolującym emisję jest rodzaj i gatunek rośliny. Na stałą szybkość emisji w pełni rozwiniętej roślinności mogą istotnie wpływać światło lub temperatura lub obydwa te czynniki razem, natomiast typowe zabiegi agrotechniczne, takie jak np. nawożenie, mają niewielki wpływ [83]. Na obszarze Borów Tucholskich w najbliższym otoczeniu stacji pomiarowej, można znaleźć następujące gatunki drzew: sosna pospolita (*Pinus sylvestris*), zajmująca około 80% drzewostanu, brzoza brodawkowata (*Betula pendula*), świerk pospolity (*Picea abies*), buk zwyczajny (*Fagus sylvatica*), dąb bezszypułkowy (*Quercus petraea*) i dąb szypułkowy (*Quercus robur*). Na podstawie doniesień literaturowych można stwierdzić, że znaczącym emitentem izoprenu na badanym obszarze będzie dąb szypułkowy, natomiast dla pozostałych monoterpenów, zajmująca duży obszar sosna pospolita [85, 86, 87, 88].

12. Wnioski

Ozon nie jest substancją emitowaną do środowiska ale zanieczyszczeniem, które jest wytwarzane z jego prekursorów w wyniku reakcji fotochemicznych zachodzących w atmosferze. Głównymi czynnikami mającymi wpływ na procesy tworzenia ozonu są warunki meteorologiczne, takie jak temperatura powietrza i promieniowanie. Ozon dla wszystkich miesięcy w roku zaprezentował występowanie współzależności z parametrami meteorologicznymi, tj. temperaturą powietrza i natężeniem promieniowania słonecznego. Wzrost temperatury powietrza oraz promieniowania słonecznego warunkował wzrost stężeń dla ozonu, natomiast w stosunku do wilgotności wartości stężeń malały wraz ze wzrostem tego parametru meteorologicznego. Istotny jest także skład chemiczny atmosfery. Skład jest uzależniony od emisji, procesów rozcieńczania, dystrybucji, transportu i konwersji substancji znajdujących się w powietrzu. Rozpatrując skład warstwy powietrza, w której zachodzi proces tworzenia ozonu, kluczowe jest nie tylko sumaryczne stężenie prekursorów, ale również stosunek stężeń poszczególnych składników zanieczyszczających atmosferę do siebie. Posiadanie informacji, które związki ograniczają powstawanie ozonu, może mieć duże znaczenie dla wdrażania skutecznych środków, mających na celu zmniejszenie zanieczyszczenia atmosfery. Zmniejszenie emisji związku nielimitującego, może prowadzić do zwiększenia wytworzenia ozonu. Na obszarze Borów Tucholskich dla większości dni w roku, w szczególności w okresie wiosennym i letnim wystąpiły optymalne warunki do wytwarzania ozonu. Natomiast pod koniec roku, w miesiącach od października do grudnia, stosunek ten wynosił poniżej 4, co świadczy o limitowaniu stężeń wytwarzanego ozonu, przez lotne związki organiczne. Minimalnie większy udział w stężeniu średnim rocznym oznaczonym dla sumy wszystkich 88 związków, miały związki z grupy $C_2 - C_6$, tj. 56% przy udziale pozostałych związków z grupy $C_2 - C_{12}$ równym 51%. 30 związków zalecanych do monitorowania, zgodnie z Rozporządzeniem Ministra Klimatu i Środowiska z 2020 poz. 2279, stanowiło 46,4% udział w stężeniu średnim rocznym dla wszystkich związków. Lotne związki o małej masie cząsteczkowej pojawiają się więc w stężeniach wyższych w stosunku do związków o większej ilości atomów węgla. Są to głównie związki pochodzenia antropogenicznego co świadczy, że ich udział w emisji sumarycznej jest duży. W zależności od pory roku w badanej lokalizacji mogą mieć one dominujący udział w emisji sumarycznej nad lokalną emisją biogenną. W ciągu roku zaobserwowano trzy epizody wysokich stężeń, podczas których dominującym związkiem był 1,2,4-TMB z grupy $C_6 - C_{12}$. Pozostałe związki obecne podczas epizodów to etan, etylen, propan, propen z grupy $C_2 - C_6$ oraz toluen

z grupy $C_6 - C_{12}$. Podwyższonych stężeń trimetylobenzenu oraz toluenu, należy upatrywać w napływowej emisji antropogenicznej. Stężenia pozostałych związków można powiązać z emisją mieszaną, zarówno biogenną, jak i lokalnym źródłem emisji antropogenicznej. Formaldehyd pokazał wyższe stężenia w okresie od kwietnia do czerwca oraz w październiku 2020 roku. Analiza pochodzenia formaldehydu w powietrzu na terenie Borów Tucholskich wskazuje, że nie jest on emitowany bezpośrednio do atmosfery, ale przede wszystkim powstaje w wyniku procesów fotochemicznych i jest zanieczyszczeniem wtórnym, podobnie jak ozon. W rocznym przebiegu stężeń rejestrowanym na stacji Bory Tucholskie w 2020 roku, można zauważyć typowy przebieg stężeń dla związków pochodzących z emisji antropogenicznej z wyższymi wartościami w okresie zimowym oraz związków biogennych, które są emitowane w okresie wiosenno-letnim. Odbiegające wydają się być stężenia związków o dużej masie cząsteczkowej, takich jak n-heptan, n-oktan czy trimetylobenzen, zarejestrowane w okresie letnim. Może to świadczyć o napływie zanieczyszczonych mas powietrza nad obszar pomiarowy. Podobną konkluzję można wyciągnąć z analizy stężeń formaldehydu, który pokazał korelację dodatnią, w stosunku do związków pochodzących z emisji antropogenicznej.

Literatura

- [1] <http://www.epa.gov>
- [2] Krajowy Bilans Emisji SO₂, NO_x, CO, NH₃, NMLZO, pyłów, metali ciężkich i TZO za lata 1990-2019, Raport syntetyczny, Ministerstwo Klimatu i Środowiska, Warszawa 2021
- [3] Falkowska L., Korzeniewski K., 1998, Chemia atmosfery, Wydawnictwo Uniwersytetu Gdańskiego, Gdańsk
- [4] Bokwa A., Walczak M., 2005, Encyklopedia klimatologiczna ESPERE: wykorzystanie nowych mediów w edukacji, Wydawnictwo UJ
- [5] Seinfeld J. H., Pandis, S. N., 2006, Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change, 2nd Edition, John Wiley & Sons, New York.
- [6] Monks P. S., Archibald A. T., Colette A., Cooper O., Coyle M., Derwent R., Fowler D., Granier C., Law K. S., Mills G. E., Stevenson D. S., Tarasova O., Thouret V., von Schneidmesser E., Sommariva R., Wild O., Williams M. L., 2015, Tropospheric ozone and its precursors from the urban to the global scale from air quality to short-lived climate forcer, Atmospheric Chemistry and Physics, 15, 8889 – 8973
- [7] Logan J. A., 1985, Tropospheric ozone – seasonal behaviour, trends, and anthropogenic influence, Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 90, 10463 – 10482
- [8] Monks P. S., 2000, A review of the observations and origins of the spring ozone maximum, Atmospheric Environment, 34, 3545 – 3561
- [9] Lelieveld J., Dentener F. J., 2000, What controls tropospheric ozone?, Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 105, 3531 – 3551
- [10] WHO: Health Aspects of Air Pollution with Particulate Matter, Ozone and Nitrogen Dioxide, Bonn, 2003
- [11] Lim S. S., Vos T., Flaxman A. D., Danaei G., Shibuya K., Adair-Rohani H., Amann M., Anderson H. R., Andrews K. G., Aryee M., Atkinson C., Bacchus L. J., Bahalim A. N., Balakrishnan K., Balmes J., Barker-Collo S., Baxter A., Bell M. L., Blore J. D., Blyth F., Bonner C., Borges G., Bourne R., Boussinesq M., Brauer M., Brooks P., Bruce N. G., Brunekreef B., Bryan-Hancock C., Bucello C., Buchbinder R., Bull F., Burnett R. T., Byers T. E., Calabria B., Carapetis J., Carnahan E., Chafe Z., Charlson F., Chen H. L., Chen J. S., Cheng A. T. A., Child J. C., Cohen A., Colson K. E., Cowie B. C., Darby S., Darling S., Davis A., Degenhardt L., Dentener F., Des Jarlais D. C., Devries K., Dherani M., Ding E. L., Dorsey E. R., Driscoll T., Edmond K., Ali S. E., Engell R. E., Erwin P. J., Fahimi S., Falder G., Farzadfar F., Ferrari A., Finucane M. M., Flaxman S., Fowkes F. G. R., Freedman G., Freeman M. K., Gakidou E., Ghosh S., Giovannucci E., Gmel G., Graham K., Grainger R., Grant B., Gunnell D., Gutierrez H. R., Hall W., Hoek H. W., Hogan A., Hosgood H. D., Hoy D., Hu H., Hubbell B. J., Hutchings S. J., Ibeanusi S. E., Jacklyn G. L., Jasrasaria R., Jonas J. B., Kan H. D., Kanis J. A., Kassebaum N., Kawakami N., Khang Y. H., Khatibzadeh S., Khoo J. P., Kok C., Laden F., Lalloo R., Lan Q., Lathlean T., Leasher J. L., Leigh J., Li Y., Lin J. K., Lipshultz S. E., London S., Lozano R., Lu Y., Mak J., Malekzadeh R., Mallinger L., Marcenes W., March L., Marks R., Martin R., McGale P., McGrath J., Mehta S., Mensah G. A., Merriman T. R., Micha R., Michaud C., Mishra V., Hanafiah K. M., Mokdad A. A., Morawska L., Mozaffarian D., Murphy T., Naghavi M., Neal B., Nelson P. K., Nolla J. M., Norman R., Olives C., Omer S. B., Orchard J., Osborne R., Ostro B., Page A., Pandey K. D., Parry C. D. H., Passmore E., Patra J., Pearce N., Pelizzari P. M., Petzold M., Phillips M. R., Pope D., Pope C. A., Powles J., Rao M., Razavi H., Rehfuess E. A., Rehm J. T., Ritz B., Rivara F. P., Roberts T., Robinson C., Rodriguez-Portales J. A., Romieu I., Room R., Rosenfeld L. C., Roy A., Rushton L., Salomon J. A., Sampson U., Sanchez-Riera L., Sanman E., Sapkota A., Seedat S., Shi P. L., Shield K., Shivakoti R., Singh G. M., Sleet D. A., Smith E., Smith K. R., Stapelberg N. J. C., Steenland K., Stockl H., Stovner L. J., Straif K., Straney L., Thurston G. D., Tran J. H., Van Dingenen R., van Donkelaar A., Veerman J. L., Vijayakumar L., Weintraub R., Weissman M. M., White R. A., Whiteford H., Wiersma S. T., Wilkinson J. D., Williams H. C., Williams W.,

Wilson N., Woolf A. D., Yip P., Zielinski J. M., Lopez A. D., Murray C. J. L., Ezzati M., 2012, A comparative risk assessment of burden of disease and injury attributable to 67 risk factors and risk factor clusters in 21 regions, 1990-2010: a systematic analysis for the Global Burden of Disease Study 2010, *Lancet*, 380, 2224 – 2260

[12] Fowler D., Pilegaard K., Sutton M. A., Ambus P., Raivonen M., Duyzer J., Simpson D., Fagerli H., Fuzzi S., Schjoerring J. K., Granier C., Neftel A., Isaksen I. S. A., Laj P., Maione M., Monks P. S., Burkhardt J., Daemmgen U., Neiryck J., Personne E., Wichink-Kruit R., Butterbach-Bahl K., Flechard C., Tuovinen J. P., Coyle M., Gerosa G., Loubet B., Altimir N., Gruenhage L., Ammann C., Cieslik S., Paoletti E., Mikkelsen T. N., Ro-Poulsen H., Cellier P., Cape J. N., Horvath L., Loreto F., Niinemets U., Palmer P. I., Rinne J., Misztal P., Nemitz E., Nilsson D., Pryor S., Gallagher M. W., Vesala T., Skiba U., Brüeggemann N., Zechmeister-Boltenstern S., Williams J., O'Dowd C., Facchini M. C., de Leeuw G., Flossman A., Chaumerliac N., Erismann J. W., 2009, Atmospheric composition change: Ecosystems-Atmosphere interactions, *Atmospheric Environment*, 43, 5193 – 5267

[13] Sitch S., Cox P. M., Collins W. J., Huntingford C., 2007, Indirect radiative forcing of climate change through ozone effects on the land-carbon sink, *Nature*, 448, 791 – U794

[14] Kumar P., Imam, B., 2013, Footprints of air pollution and changing environment on the sustainability of built infrastructure, *Science of the Total Environment*, 444, 85 – 101

[15] IPCC, Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Chapter 1, Historical Overview of Climate change, in: Intergovernmental Panel on Climate Change Climate change: The Physical Science Basis, Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the IPCC, Cambridge University Press, Cambridge, 79 – 131

[16] Stevenson D. S., Young P. J., Naik, V., Lamarque J.-F., Shindell D. T., Voulgarakis A., Skeie R. B., Dalsoren S. B., Myhre G., Berntsen T. K., Folberth G. A., Rumbold S. T., Collins W. J., MacKenzie I. A., Doherty R. M., Zeng G., van Noije T. P. C., Strunk A., Bergmann D., Cameron-Smith P., Plummer D. A., Strode S. A., Horowitz L., Lee Y. H., Szopa S., Sudo K., Nagashima T., Josse B., Cionni I., Righi M., Eyring V., Conley A., Bowman K. W., Wild O., Archibald A., 2013, Tropospheric ozone changes, radiative forcing and attribution to emissions in the Atmospheric Chemistry and Climate Model Intercomparison Project (ACCMIP), *Atmospheric Chemistry and Physics*, 13, 3063 – 3085

[17] Shindell D. T., Lamarque J.-F., Schulz M., Flanner M., Jiao C., Chin M., Young P. J., Lee Y. H., Rotstayn L., Mahowald N., Milly G., Faluvegi G., Balkanski Y., Collins W. J., Conley A. J., Dalsoren S., Easter R., Ghan S., Horowitz L., Liu X., Myhre G., Nagashima T., Naik V., Rumbold S. T., Skeie R., Sudo K., Szopa S., Takemura T., Voulgarakis A., Yoon J.-H., Lo F., 2013, Radiative forcing in the ACCMIP historical and future climate simulations, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 13, 2939 – 2974

[18] Silva R. A., West J. J., Zhang Y., Anenberg S. C., Lamarque J.-F., Shindell D. T., Collins W. J., Dalsoren S., Faluvegi G., Folberth G., Horowitz L. W., Nagashima T., Naik V., Rumbold S., Skeie R., Sudo K., Takemura T., Bergmann D., Cameron-Smith P., Cionni I., Doherty R. M., Eyring V., Josse B., MacKenzie I. A., Plummer D., Righi M., Stevenson D. S., Strode S., Szopa S., Zeng G., 2013, Global premature mortality due to anthropogenic outdoor air pollution and the contribution of past climate change, *Environmental Research Letters*, 8, UNSP 034005

[19] Anenberg S. C., West J. J., Fiore A. M., Jaffe D. A., Prather M. J., Bergmann D., Cuvelier K., Dentener F. J., Duncan B. N., Gauss M., Hess P., Jonson J. E., Lupu A., MacKenzie I. A., Marmer E., Park R. J., Sanderson M. G., Schultz M., Shindell D. T., Szopa S., Vivanco M. G., Wild O., Zang G., 2009, Intercontinental Impacts of Ozone Pollution on Human Mortality, *Environmental Science and Technology*, 43, 6482 – 6487

[20] Brauer M., Amann M., Burnett R. T., Cohen A., Dentener F., Ezzati M., Henderson S. B., Krzyzanowski M., Martin R. V., Van Dingenen R., van Donkelaar A., Thurston G. D., 2012, Exposure

Assessment for Estimation of the Global Burden of Disease Attributable to Outdoor Air Pollution, *Environmental Science and Technology*, 46, 652 – 660

[21] Stevenson D. S., Dentener F. J., Schultz M. G., Ellingsen K., van Noije T. P. C., Wild O., Zeng G., Amann M., Atherton C. S., Bell N., Bergmann D. J., Bey I., Butler T., Cofala J., Collins W. J., Derwent R. G., Doherty R. M., Drevet J., Eskes H. J., Fiore A. M., Gauss M., Hauglustaine D. A., Horowitz L. W., Isaksen I. S. A., Krol M. C., Lamarque J. F., Lawrence M. G., Montanaro V., Muller J. F., Pitari G., Prather M. J., Pyle J. A., Rast S., Rodriguez J. M., Sanderson M. G., Savage N. H., Shindell D. T., Strahan S. E., Sudo K., Szopa S., 2006, Multimodel ensemble simulations of present-day and near-future tropospheric ozone, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 111, D08301

[22] Young P. J., Archibald A. T., Bowman K. W., Lamarque J.-F., Naik V., Stevenson D. S., Tilmes S., Voulgarakis A., Wild O., Bergmann D., Cameron-Smith P., Cionni I., Collins W. J., Dalsøren S. B., Doherty R. M., Eyring V., Faluvegi G., Horowitz L. W., Josse B., Lee Y. H., MacKenzie I. A., Nagashima T., Plummer D. A., Righi M., Rumbold S. T., Skeie R. B., Shindell D. T., Strode S. A., Sudo K., Szopa S., Zeng G., 2013, Pre-industrial to end 21st century projections of tropospheric ozone from the Atmospheric Chemistry and Climate Model Intercomparison Project (ACCMIP), *Atmospheric Chemistry and Physics*, 13, 2063 – 2090

[23] Akimoto H., 2003, Global air quality and pollution, *Science*, 302, 1716 – 1719

[24] Hemispheric Transport of Air Pollution, UNECE, Geneva 2010

[25] Bell J. N. B., Treshow M., 2016, Zanieczyszczenie powietrza a życie roślin, Wydawnictwo naukowo-Techniczne, Warszawa

[26] Rumchev K. B., Spickett J. T., Bulsara M. K., Phillips M. R., Stick S. M., 2002, Domestic exposure to formaldehyde significantly increases the risk of asthma in young children, *European Respiratory Journal*, 20, 403 – 406

[27] Solomon S. J., Schade G. W., Ladstätter-Weissenmayer A., Kuttippurath J., Burrows J. P., 2008, VOC concentrations in an indoor workplace environment of a university building, *Indoor and Built Environment*, w prasie

[28] Sumner A. L., Shepson P. B., Grannas A. M., Bottenheim J. W., Anlauf K. G., Worthy D., Schroeder W. H., Steffen A., Domine F., Perrier S., Houdier S., 2002, Atmospheric chemistry of formaldehyde in the Arctic troposphere at Polar Sunrise, and the influence of the snowpack, *Atmospheric Environment*, 36, 15 – 16

[29] Liu, L., Flatøy, F., Ordóñez C., Braathen G. O., Hak C., Junkermann W., Andreani-Aksoyoglu S., Mellqvist J., Galle B., Prevot A. S. H., Isaksen, I. S. A., 2007, Photochemical modelling in the Po basin with focus on formaldehyde and ozone, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 7, 121 – 137

[30] Dingle P., Franklin P., 2002, Formaldehyde levels and the factors affecting these levels in homes in Perth, western Australia, *Indoor and Built Environment*, 3(11), 111 – 116

[31] Koppmann R., Wildt J., 2007, Oxygenated Volatile Organic Compounds, in: *Volatile Organic Compounds in the Atmosphere*, edycja: Koppmann R., Blackwell Publishing Ltd., Oxford, 129 – 172

[32] Heard D. E., 2006, *Analytical Techniques for Atmospheric Measurement*, Blackwell Publishing, ISBN 1405123575, Oxford, UK

[33] Praca zbiorowa, CICAD 40: Formaldehyde, WHO, Genewa 2002

[34] Granby K., Christensen C., Lohse Ch., 1997, Urban and semi-rural observations of carboxyl acids and carbonyls, *Atmospheric Environment*, 31, 1403 - 1415

[35] Altshuller A.P., 1993, Production of aldehydes as primary emissions and from secondary atmospheric reactions of alkenes and alkanes during the night and early morning hours, *Atmospheric Environment Part A, General Topics*, Volume 27, Issue 1, p. 21 - 32

- [36] Anderson L. A., 2001, Effects of Using Oxygenated Fuels on Formaldehyde and Acetaldehyde Concentrations in Denver, Materiały konferencyjne AWMA Annual Meeting 94 th
- [37] Bakeas E., Argyris D., Siskos P., 2003, Carbonyl compounds in the urban environment of Athens, Greece, Chemosphere, 52, 805 - 813
- [38] Jacukowicz-Sobala I., Kociotek-Balawejder E., 2006, Formaldehyd w powietrzu – źródła, toksyczność, metody usuwania z powietrza pomieszczeń, Wiadomości Chemiczne, 60, 1-2, 91 - 119
- [39] Atkinson R., Arey J., Hoover S., Preston K., 2005, Atmospheric Chemistry Overview, California Environmental Protection Agency
- [40] Solberg S., Dye Ch., Walker S.E., Simpson D., 2001, Long-term measurements and model calculations of formaldehyde at rural European monitoring sites, Atmospheric Environment, 35(2), 195 - 207
- [41] Praca zbiorowa, Kryteria zdrowotne środowiska: formaldehyd, Instytut Medycyny Pracy, Łódź 1993
- [42] Pitts J. N., Finlayson B. J., 1975, Angewandte Chemie, 87, 18 – 33; 1975, Angewandte Chemie International Edition, 14, 1 – 15
- [43] Wagner H. G., Zellner R., 1979, Angewandte Chemie, 91, 707 – 718; 1979, Angewandte Chemie International Edition, 18, 663 – 673
- [44] Materiały Międzynarodowej Agencji do Badań nad Nowotworami (IARC), Summary of Data Reported and Evaluation, Vol. 88: Formaldehyde (Group1), June 2004
- [45] <http://chem.sis.nlm.nih.gov>
- [46] <http://www.britannica.com>
- [47] Trytek M., Paduch R., Fiedurek J., Kandefor-Szerszeń M., 2007, Monoterpeny – stare związki, nowe zastosowania i biotechnologiczne metody ich otrzymywania, Biotechnologia 1 (76), 135 - 155
- [48] Niinemets U., Loreto F., Reichstein M., 2004, Physiological and physicochemical controls on foliar volatile organic compound emissions, Trends in Plant Science, Volume 9 No.4, 180-186
- [49] Paré P. W., Farag M. A., Krishnamachari V., Zhang H., Ryu C. M., Kloepper J. W., 2005, Elicitors and priming agents initiate plant defense responses, Photosynthesis Research, 85, 149 - 159
- [50] Paré P. W., Tumlinson J. H., 1997, De novo biosynthesis of volatiles induced by insect herbivory in cotton plants, Plant Physiology, 114, 1161 - 1167
- [51] Shulaev V., Cortes D., Miller G., Mittler R., 2008, Metabolomics for plant stress response, Physiologia plantarum, Volume 132, Issue 2, 199 - 208
- [52] Spinelli F., Cellini A., Marchetti L., Nagesh K. M., Piovene Ch., 2011, Emission and Function of Volatile Organic Compounds in Response to Abiotic Stress, Abiotic Stress in Plants - Mechanisms and Adaptations, IntechOpen 2011, 367 - 385
- [53] Maffei M.E., 2010, Sites of synthesis, biochemistry and functional role of plant volatiles, South African Journal of Botany, Volume 76, Issue 4, 612-631
- [54] Calfapietra C., Fares S., Loreto F., 2009, Volatile organic compounds from Italian vegetation and their interaction with ozone. Environmental Pollution, 157, 1478 - 1486
- [55] http://www.publikacje.hdwao.pl/zanieczyszczenia_powietrza.php
- [56] Karta charakterystyki substancji firmy POCH S.A.
- [57] Kozakiewicz J., 2008, Zanieczyszczenia powietrza atmosferycznego benzenem i jego pochodnymi w Bydgoszczy, Biblioteka Monitoringu Środowiska Bydgoszcz

- [58] <http://www.pubchem.ncbi.nlm.nih.gov>
- [59] Karta charakterystyki substancji firmy Sigma-Aldrich
- [60] Walczewski J., 2000, Wykorzystanie danych meteorologicznych w monitoringu jakości powietrza (podstawy fizyczne i wskazówki metodyczne), Biblioteka Monitoringu Środowiska Warszawa
- [61] Kondracki J., 1967, Geografia fizyczna Polski, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa
- [62] <http://maps.google.pl>
- [63] Pyta H., Pawłowski M., 2014, Monitoring prekursorów ozonu w stacji tła krajowego „Bory Tucholskie” w Zielonce – raport za rok 2014
- [64] AirmoVOC C2-C6 User’s manual, AirmoVOC C6-C12 User’s manual, 2019, Chromatotec
- [65] AirmoHCHO User’s manual, 2020, Chromatotec
- [66] Roczna ocena jakości powietrza atmosferycznego w województwie kujawsko-pomorskim – raport wojewódzki za 2020 rok, 2021, GIOŚ
- [67] Chemicals in the environment: 1,2,4-trimethylbenzene. Office of pollution prevention and toxics U.S. Environmental Protection Agency, 1994
- [68] Goldstein A. H., Fan S. M., Golulden M. L., Munger J. W., Wolfsy, S. C, 1996, Emissions of ethene, propene, and 1-butene by midlatitude forest, Journal of Geophysical Research, Vol. 101, D4, 9149-9157
- [69] Rieske L.K., Rafta K.F., 1995, Ethylene emission by Deciduous Tree, *Tilia americana*, in response to feeding by introduced basswood thrips, *Thrips calcaratus*, Journal of Chemical Ecology, Vol. 21, No. 2, 187-197
- [70] Aydin M., Verhulst, K.R., Saltzman E.S., Battle, M.O., Montzka S.A., Blake D.R., Tang Q., Prather M.J., 2011, Recent decreases in fossil-fuel emissions of ethane and methane derived from firn air, Nature, Vol. 476, 198-201
- [71] Schneider J., 1998, Messung von biogenen VOC in OstÖsterreich, Umweltbundesamt, BE-134
- [72] Calfapietra C., Fares S., Manes F., Morani A., Sgrigna G., Loreto F., 2013, Role of Biogenic Volatile Organic Compounds (BVOC) emitted by urban trees on ozone concentrations in cities: A review, Environmental Pollution, 183, 71-80
- [73] Derwent R.G., 1996, EPAQS – Can They Be Implemented?, w: Proceedings of the 63rd National Society for Clean Air Environmental Protection Conference and Exhibition National Society for Clean Air, Birghton
- [74] Finlayson B.J., Pitts Jr., J.N., 1996, Chemistry of Lower and Upper Atmosphere Theory Experiments and Applications, Academic Press, San Diego, USA
- [75] Hakola H., Laurila T., Rinne J., Puhto K., 2000, The ambient concentrations of biogenic hydrocarbons at northern European, boreal site, Atmospheric Environment, 34, 4971 – 4982
- [76] Riba M.L., Tathy J.P., Tsiropoulos N., Monsarrat B., Torres L., 1987, Diurnal variations in the concentration of α - and β -pinene in the Landes Forest (France), Atmospheric Environment, 21, 191-193
- [77] Fehsenfeld F., Calvert J., Fall R., Goldan P., Guenther A.B., Hewitt C.N., Lamb B., Liu S., Trainer M., Westberg H., Zimmerman P., 1992, Emissions of volatile compounds from vegetation and the implications for atmospheric chemistry, Global Biogeochemical Cycles, 6, 389-430
- [78] Steinbrecher R., Hauff K., Hakola H., Rössler J., 1992, A revised parameterization for emission modeling of isoprenoids for boreal plants, w: Laurila T., Lindfors V., Biogenic VOC Emissions and

Photochemistry in the Boreal Regions of Europe, Air Pollution Research Report No 70, European Commission, Luxemburg, 29-43

[79] Lal S., Nja M., Subbaraya B.H., 2000, Seasonal variations in Surface ozone and its precursors over urban site in India, *Atmospheric Environment*, 34, 2713-2724

[80] Jun T., Zong-Guo X., Hesheng W., Wenqing L., 2007, Temporal variations in Surface ozone and its precursors and meteorological effects at an urban site in China, *Atmospheric Research*, 85, 310-337

[81] Wang Ch., Huang X.-F., Han Y., Zhu B., He L.-Y., 2017, Sources and potential photochemical roles of formaldehyde in an urban atmosphere in South China, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 122, 11,934 – 11,947

[82] Karlik J.F., Pittenger D.R., 2012, Urban Trees and Ozone Formation: A consideration for Large-Scale Planting, University of California Agriculture and Natural Resources Publication 8484

[83] Riba M.L., Torres, L., 1997, Terpenes: Biosynthesis and transport in plants; emission and presence in the troposphere, w: Helas G., Slanina S., Steinbrecher R., *Biogenic Volatile Organic Compounds in the Atmosphere – Summary of Present Knowledge*, SPB Academic Publishers, Amsterdam, The Netherlands, 115-143.

[84] Steinbrecher R., 1997, Isoprene: Production by plants and ecosystem-level estimates, w: Helas G., Slanina S., Steinbrecher R., *Biogenic Volatile Organic Compounds in the Atmosphere – Summary of Present Knowledge*, SPB Academic Publishers, Amsterdam, The Netherlands, 101-114

[85] König G., Brunda M., Puxbaum H., Hewitt C. N., Duckham S. C., Rudolph J., 1995, Relative contribution of oxygenated hydrocarbons to the total biogenic VOC emissions of selected mid-European agricultural and natural plant species, *Atmospheric Environment*, 29, 861–874

[86] Isidorov V.A., Zenkevich I.G., Ioffe B. V., 1985, Volatile organic compounds in the atmosphere of forests, *Atmospheric Environment*, 19, 1–8

[87] Janson R.W., 1993, Monoterpene emissions from Scots pine and Norwegian spruce, *Journal of Geophysical Research*, Res. 98, 2839–2850

[88] Staudt M., 1997, Untersuchungen der Monoterpen-Abgabe an europäischen Nadelbaumarten in Abhängigkeit von Umweltfaktoren, *Documenta Naturae* 111, ISSN 0723-8428, Dissertation Universität Hohenheim. Fakultät II, in H. J. Gregor and H. J. Unger (eds), Verlag Documenta naturae, München

ZAŁĄCZNIK 1

GRAFICZNE PRZEDSTAWIENIE WYNIKÓW POMIARÓW DLA PODSTAWOWYCH ZANIECZYSZCZEŃ POWIETRZA ORAZ DLA WĘGLOWODOROWYCH PREKURSORÓW OZONU – WYNIKI JEDNOGODZINNE DLA OKRESU OD 1.01.2020 DO 31.12.2020

Rycina 1.1. Stężenie sumy wszystkich związków $C_2 - C_{12}$, oznaczonych w Borach Tucholskich w 2020 roku.

Rycina 1.2. Stężenie sumy związków $C_2 - C_6$ oznaczonych przez moduł AirmoVOCC2-C6 i sumy związków $C_6 - C_{12}$ oznaczonych przez moduł AirmoVOCC6-C12, w Borach Tucholskich w 2020 roku.

Rycina 1.3. Stężenie sumy 30 związków $C_2 - C_{12}$ zalecanych do monitorowania, zgodnie z RMKiŚ 2020 poz. 2279, w Borach Tucholskich w 2020 roku.

Rycina 1.4. Stężenie sumy 19 związków $C_2 - C_6$ oznaczonych przez moduł AirmoVOCC2-C6 i sumy 11 związków $C_6 - C_{12}$ oznaczonych przez moduł AirmoVOCC6-C12, zalecanych do monitorowania zgodnie z RMKiŚ 2020 poz. 2279, w Borach Tucholskich w 2020 roku.

Rycina 1.5. Stężenie sumy 30 związków $C_2 - C_{12}$ zalecanych do monitorowania, zgodnie z RMKiŚ 2020 poz. 2279, na tle sumy wszystkich związków $C_2 - C_{12}$, w Borach Tucholskich w 2020 roku.

Rycina 1.6. Stężenie sumy 19 związków $C_2 - C_6$ zalecanych do monitorowania, zgodnie z RMKiŚ 2020 poz. 2279, na tle sumy wszystkich związków $C_2 - C_6$, w Borach Tucholskich w 2020 roku.

Rycina 1.7. Stężenie sumy 11 związków $C_6 - C_{12}$ zalecanych do monitorowania, zgodnie z RMKiŚ 2020 poz. 2279, na tle sumy wszystkich związków $C_6 - C_{12}$, w Borach Tucholskich w 2020 roku.

Rycina 1.8. Stężenie sumy 11 związków $C_6 - C_{12}$ zalecanych do monitorowania, zgodnie z RMKiŚ 2020 poz. 2279, w tym sumy związków z grupy BTX, w Borach Tucholskich w 2020 roku.

Rycina 1.9. Stężenie sumy 30 związków $C_6 - C_{12}$ zalecanych do monitorowania, zgodnie z RMKiŚ 2020 poz. 2279 i stężenie średnie 1h ozonu, w Borach Tucholskich w 2020 roku.

Rycina 1.10. Stężenie średnie 1h formaldehydu w Borach Tucholskich w 2020 roku.

Rycina 1.11. Stężenie średnie 1h formaldehydu i ozonu w Borach Tucholskich w 2020 roku.

Rycina 1.12. Stężenie średnie 1h dwutlenku azotu i ozonu w Borach Tucholskich w 2020 roku.

Rycina 1.13. Stężenie średnie 1h tlenku węgla i ozonu w Borach Tucholskich w 2020 roku.

Rycina 1.14. Stężenie średnie 1h formaldehydu wraz z temperaturą powietrza, w Borach Tucholskich w 2020 roku

Rycina 1.15. Stężenie średnie 1h formaldehydu wraz z promieniowaniem, w Borach Tucholskich w 2020 roku.

Rycina 1.16. Stężenie średnie 1h ozonu wraz z temperaturą powietrza, w Borach Tucholskich w 2020 roku.

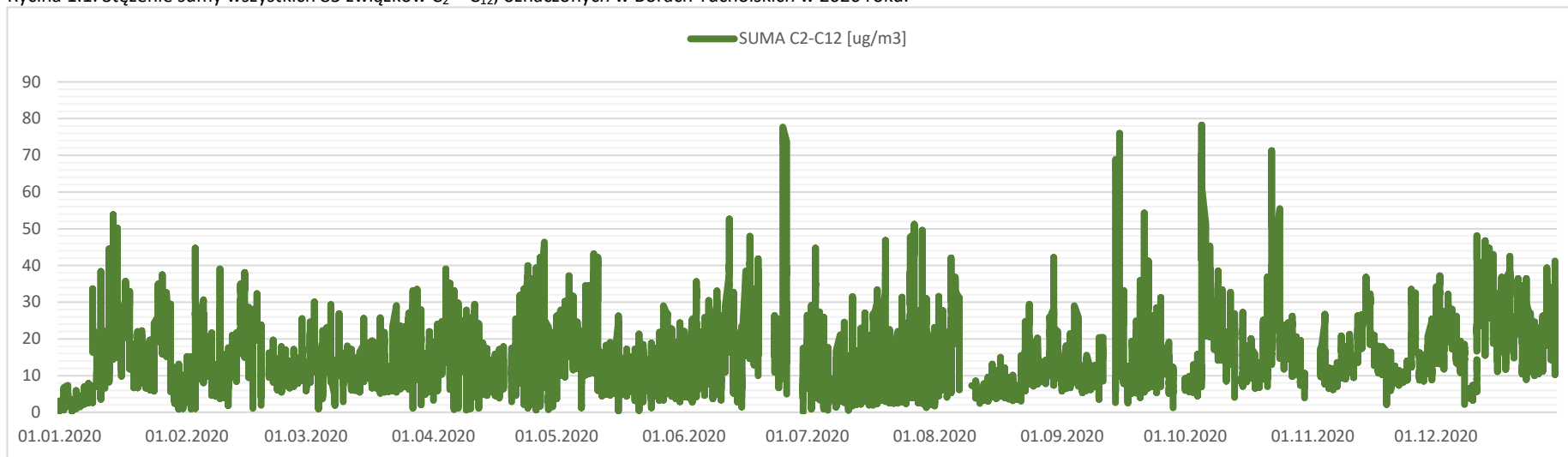
Rycina 1.17. Stężenie średnie 1h ozonu wraz z promieniowaniem, w Borach Tucholskich w 2020 roku.

Rycina 1.18. Stężenie średnie 1h dwutlenku azotu wraz z temperaturą powietrza, w Borach Tucholskich w 2020 roku.

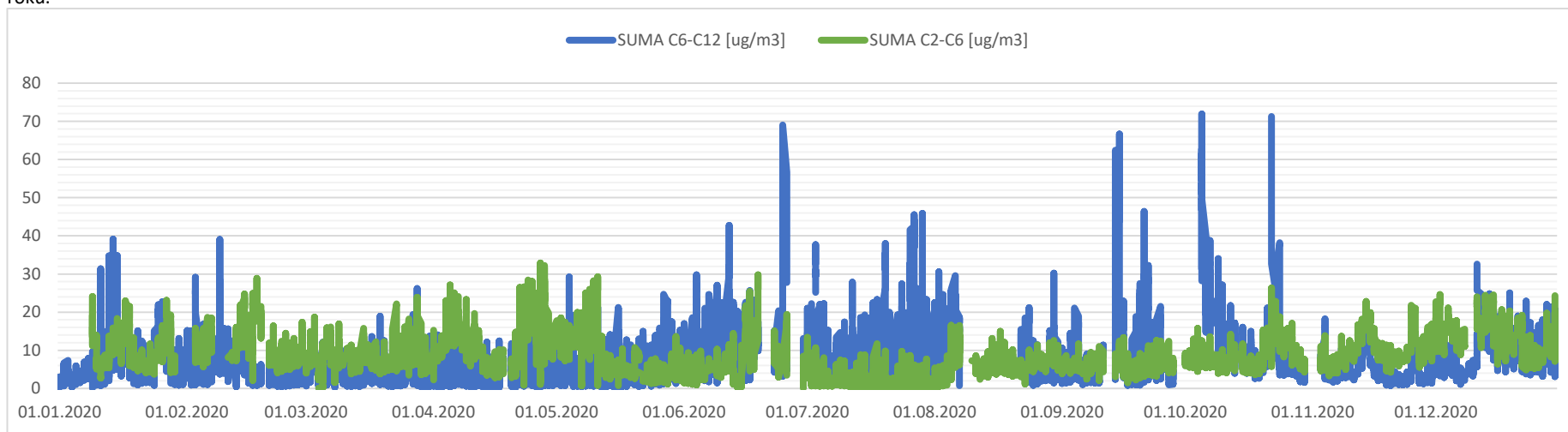
Rycina 1.19. Stężenie średnie 1h tlenku węgla wraz z temperaturą powietrza, w Borach Tucholskich w 2020 roku.

Rycina 1.20. Stężenie sumy związków $C_2 - C_{12}$ zalecanych do monitorowania, zgodnie z RMKiŚ 2020 poz. 2279 wraz z temperaturą powietrza, w Borach Tucholskich w 2020 roku.

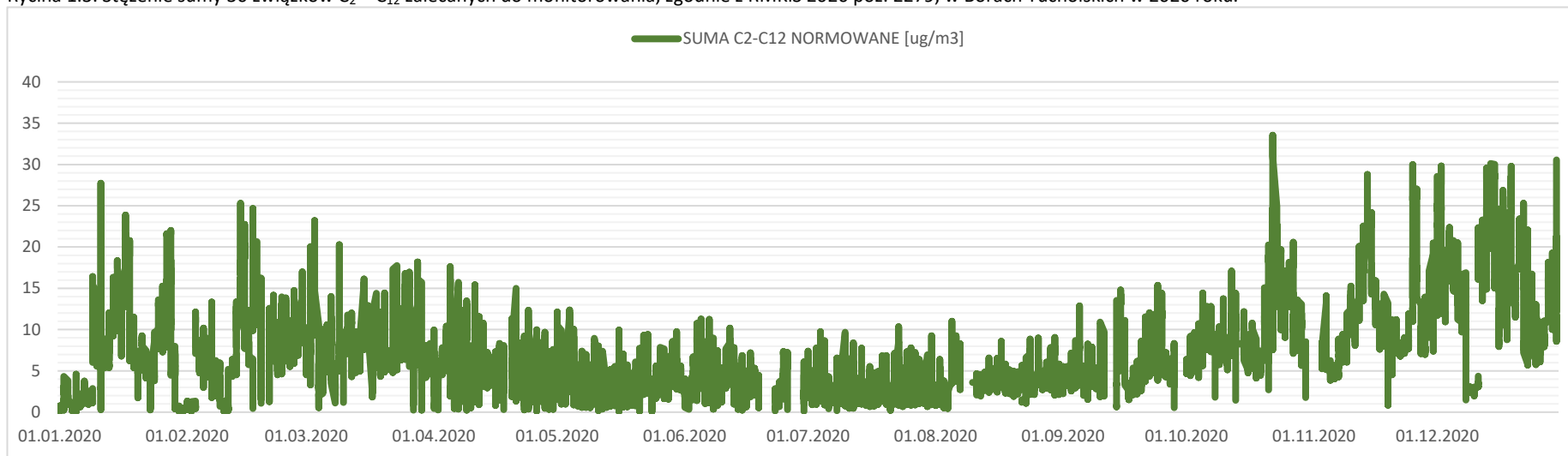
Rycina 1.1. Stężenie sumy wszystkich 85 związków $C_2 - C_{12}$, oznaczonych w Borach Tucholskich w 2020 roku.



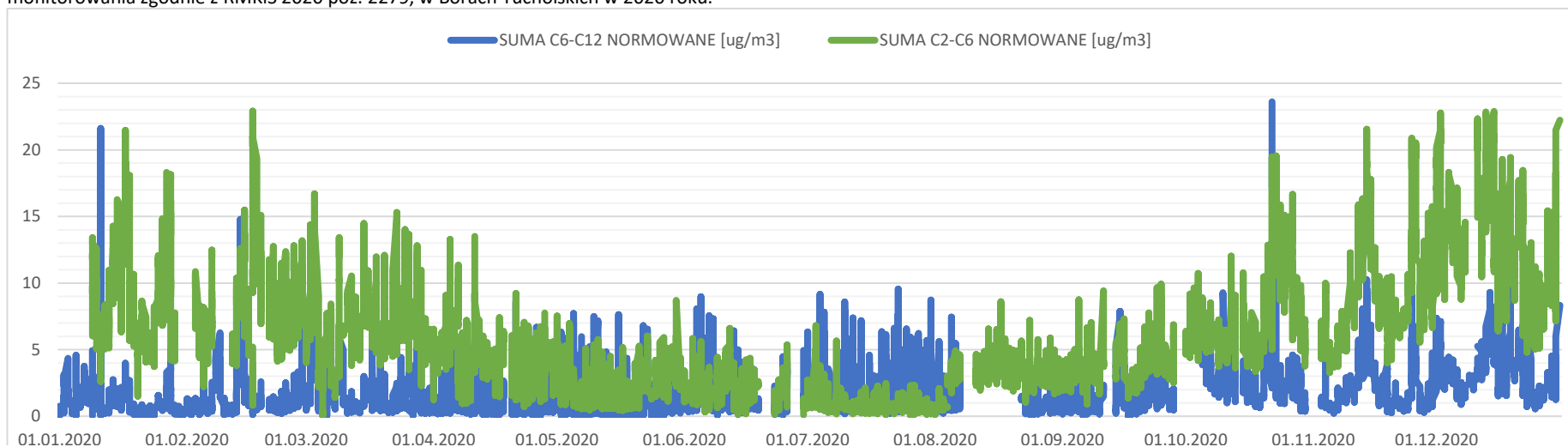
Rycina 1.2. Stężenie sumy związków $C_2 - C_6$ oznaczonych przez moduł AirmoVOCC2-C6 i sumy związków $C_6 - C_{12}$ oznaczonych przez moduł AirmoVOCC6-C12, w Borach Tucholskich w 2020 roku.



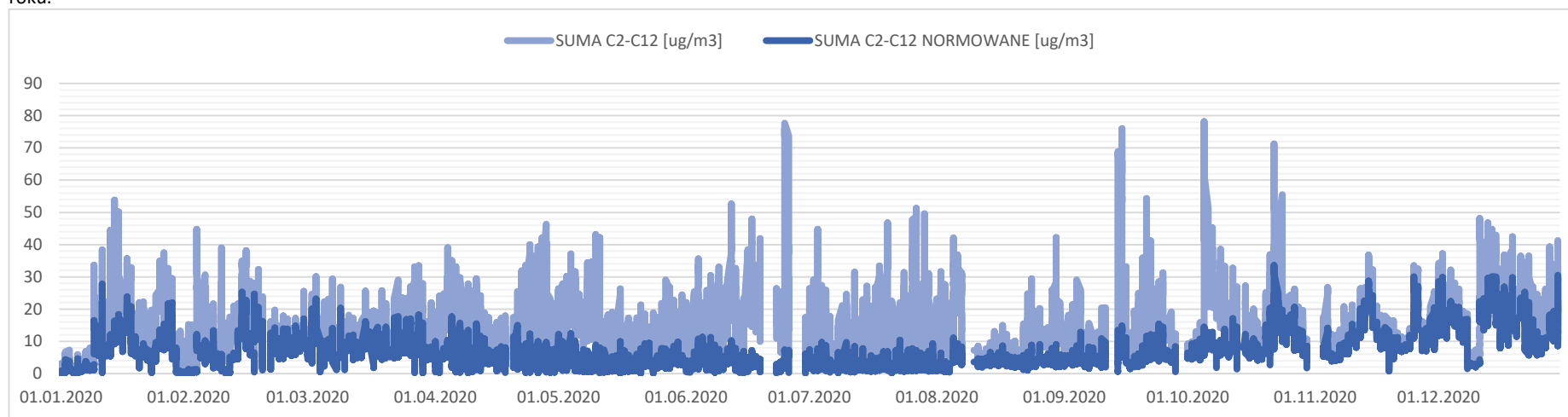
Rycina 1.3. Stężenie sumy 30 związków $C_2 - C_{12}$ zalecanych do monitorowania, zgodnie z RMKiŚ 2020 poz. 2279, w Borach Tucholskich w 2020 roku.



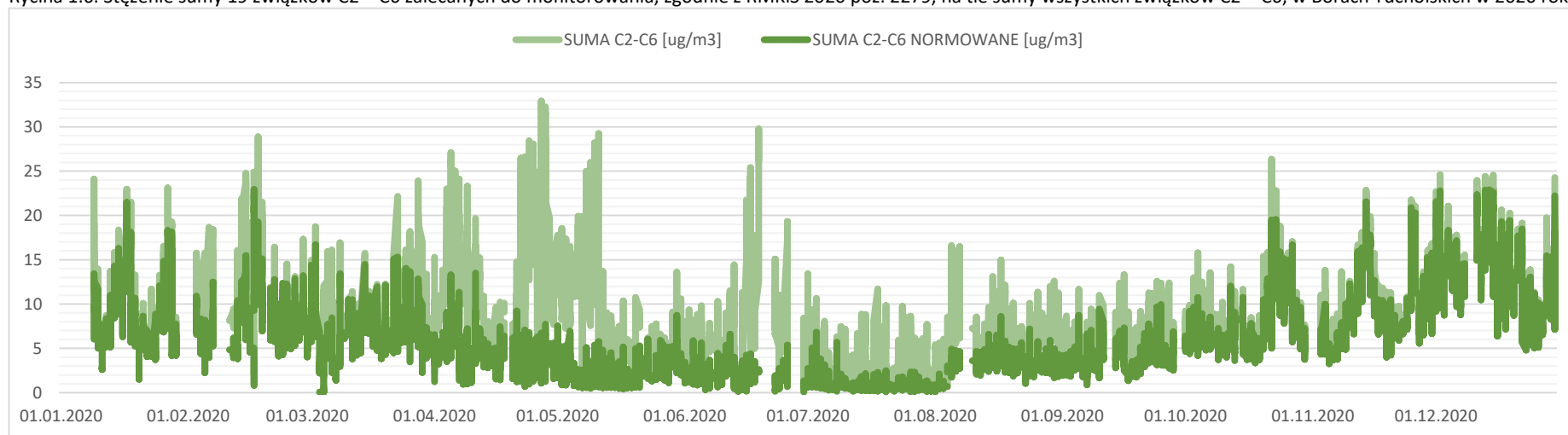
Rycina 1.4. Stężenie sumy 19 związków $C_2 - C_6$ oznaczonych przez moduł AirmoVOCC2-C6 i sumy 11 związków $C_6 - C_{12}$ oznaczonych przez moduł AirmoVOCC6-C12, zalecanych do monitorowania zgodnie z RMKiŚ 2020 poz. 2279, w Borach Tucholskich w 2020 roku.



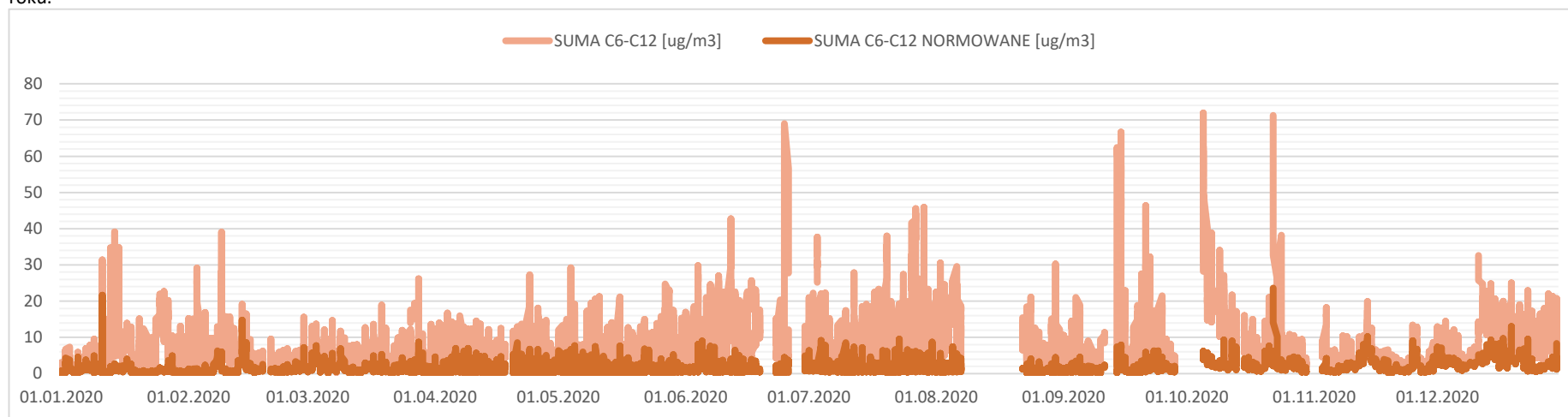
Rycina 1.5. Stężenie sumy 30 związków C2 – C12 zalecanych do monitorowania, zgodnie z RMKiŚ 2020 poz. 2279, na tle sumy wszystkich związków C2 – C12, w Borach Tucholskich w 2020 roku.



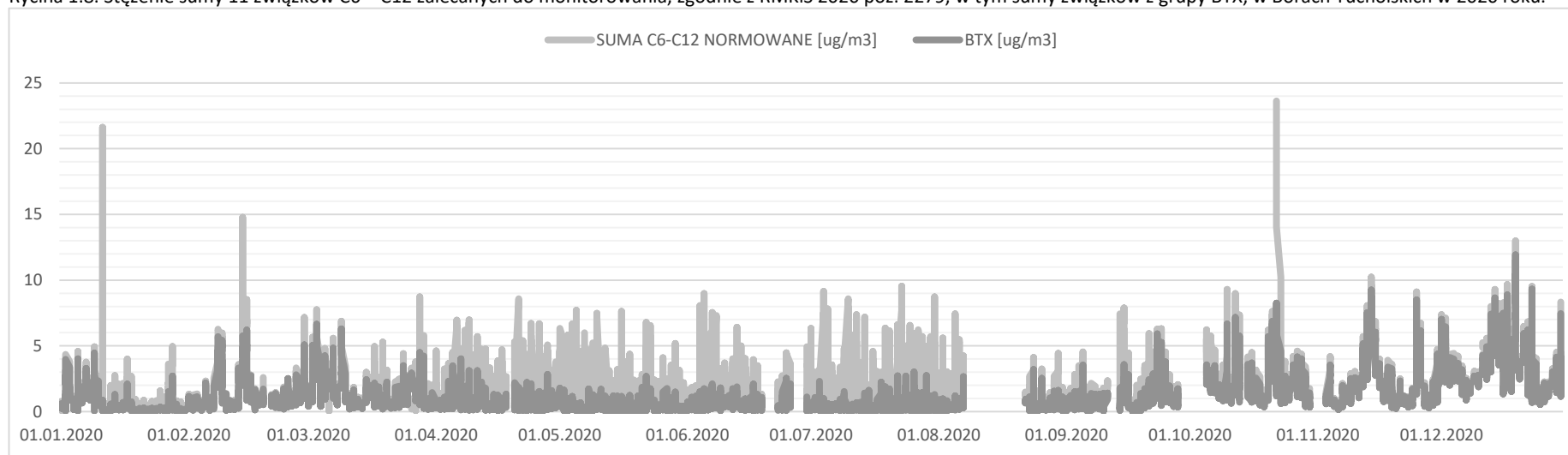
Rycina 1.6. Stężenie sumy 19 związków C2 – C6 zalecanych do monitorowania, zgodnie z RMKiŚ 2020 poz. 2279, na tle sumy wszystkich związków C2 – C6, w Borach Tucholskich w 2020 roku.



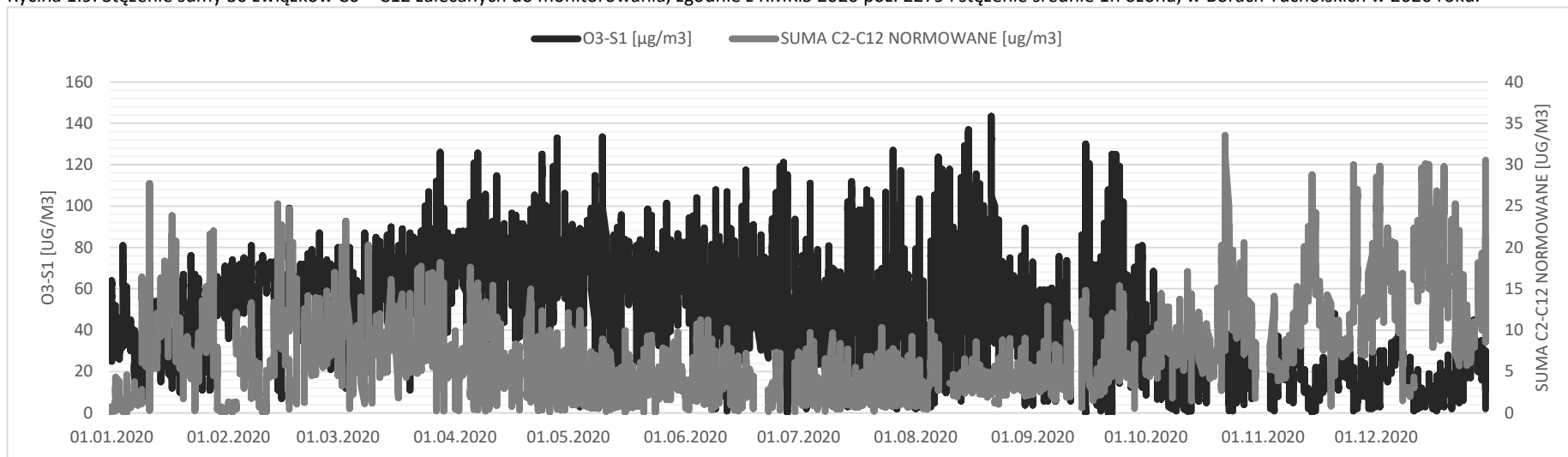
Rycina 1.7. Stężenie sumy 11 związków C6 – C12 zalecanych do monitorowania, zgodnie z RMKiŚ 2020 poz. 2279, na tle sumy wszystkich związków C6 – C12, w Borach Tucholskich w 2020 roku.



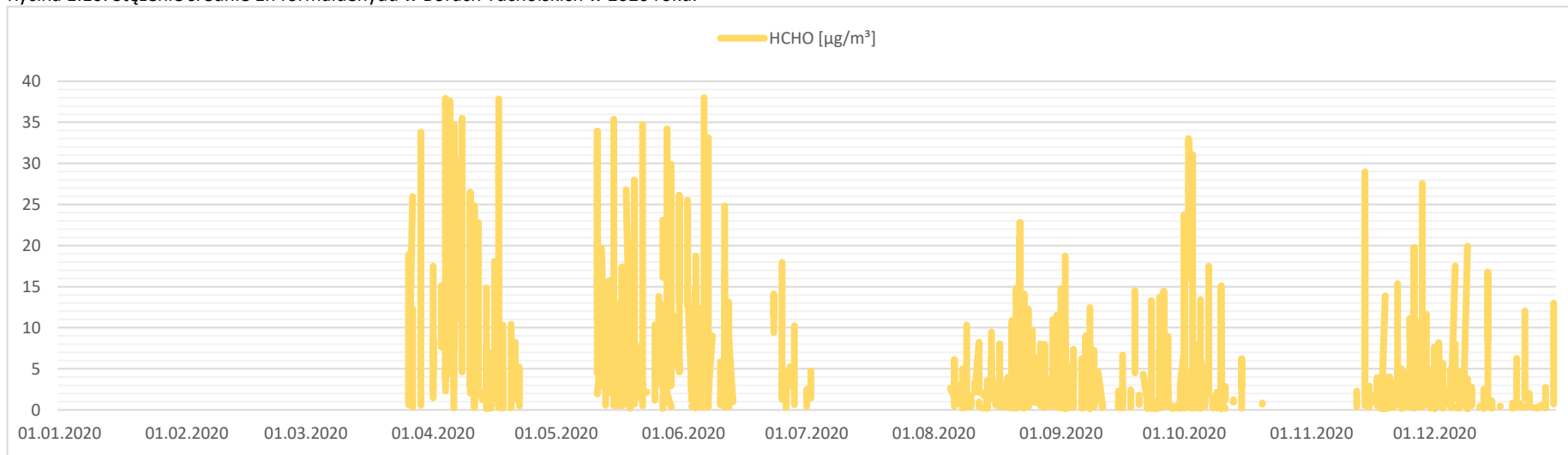
Rycina 1.8. Stężenie sumy 11 związków C6 – C12 zalecanych do monitorowania, zgodnie z RMKiŚ 2020 poz. 2279, w tym sumy związków z grupy BTX, w Borach Tucholskich w 2020 roku.



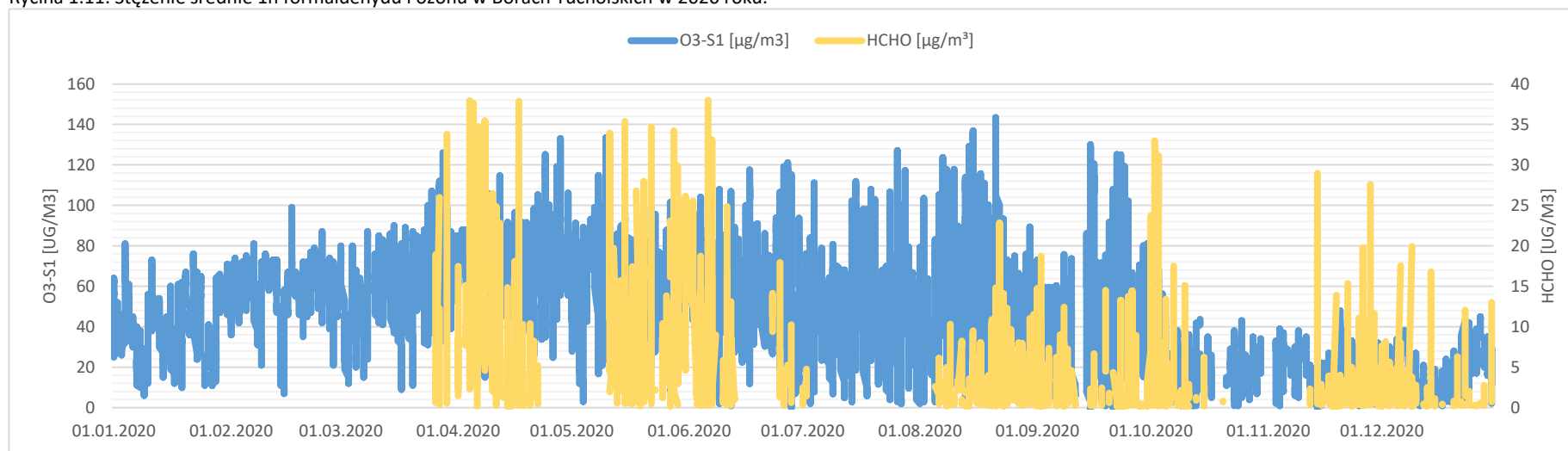
Rycina 1.9. Stężenie sumy 30 związków C6 – C12 zalecanych do monitorowania, zgodnie z RMKIŚ 2020 poz. 2279 i stężenie średnie 1h ozonu, w Borach Tucholskich w 2020 roku.



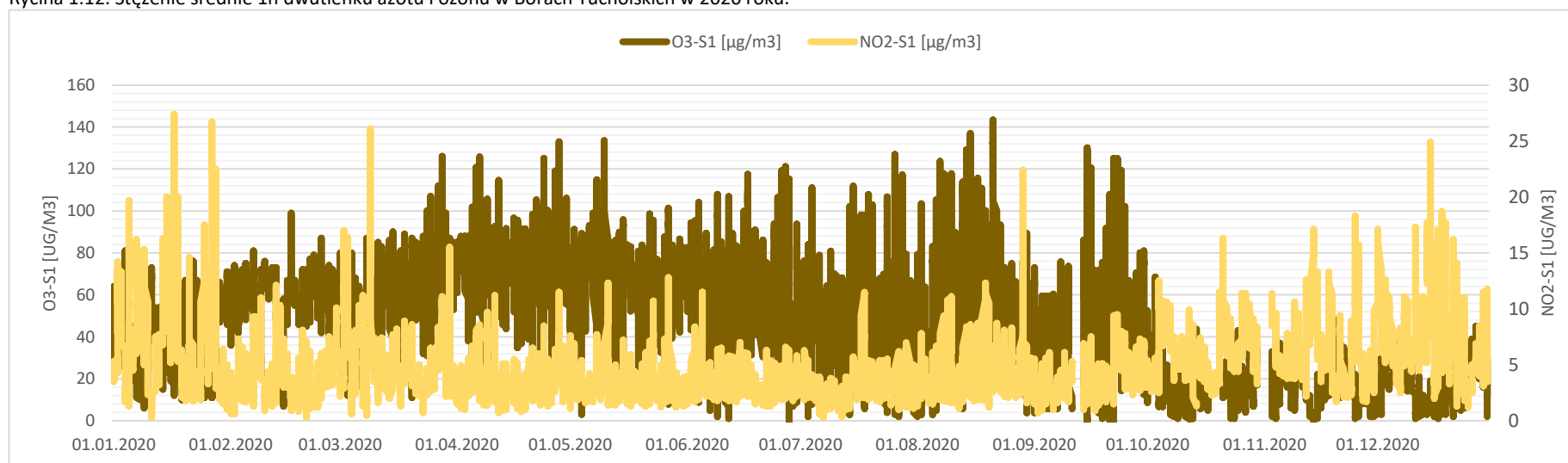
Rycina 1.10. Stężenie średnie 1h formaldehydu w Borach Tucholskich w 2020 roku.



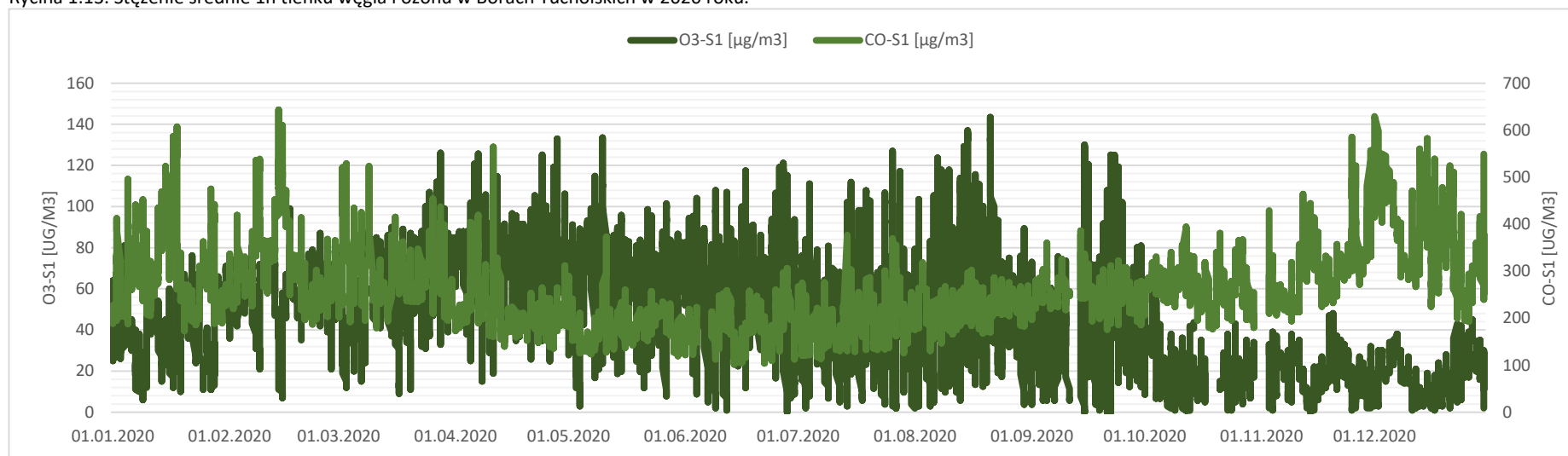
Rycina 1.11. Stężenie średnie 1h formaldehydu i ozonu w Borach Tucholskich w 2020 roku.



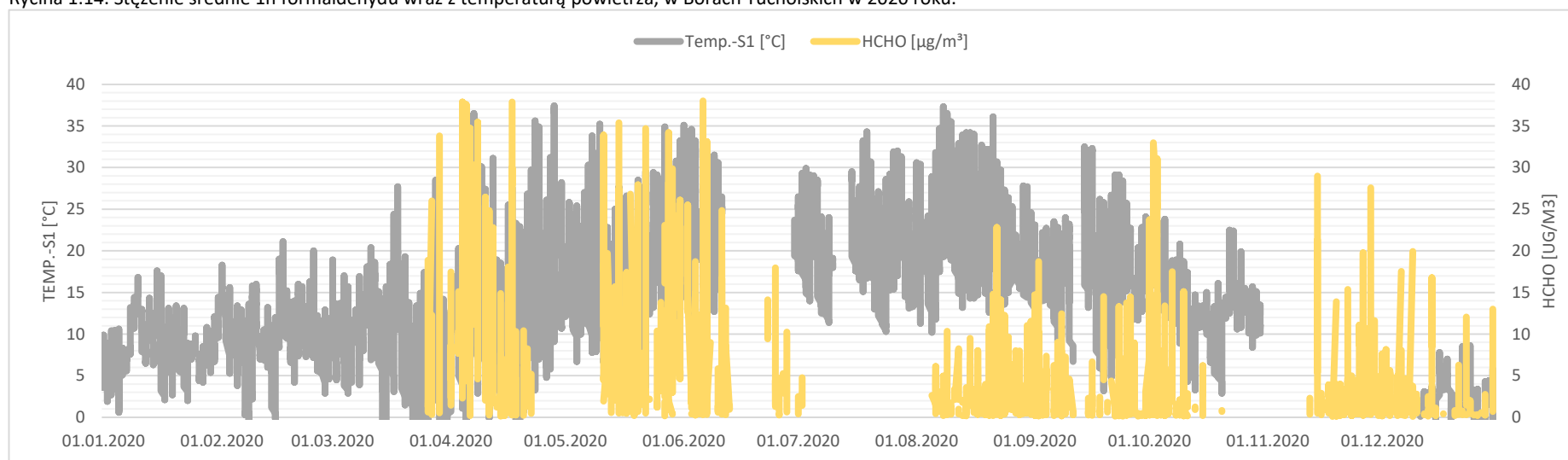
Rycina 1.12. Stężenie średnie 1h dwutlenku azotu i ozonu w Borach Tucholskich w 2020 roku.



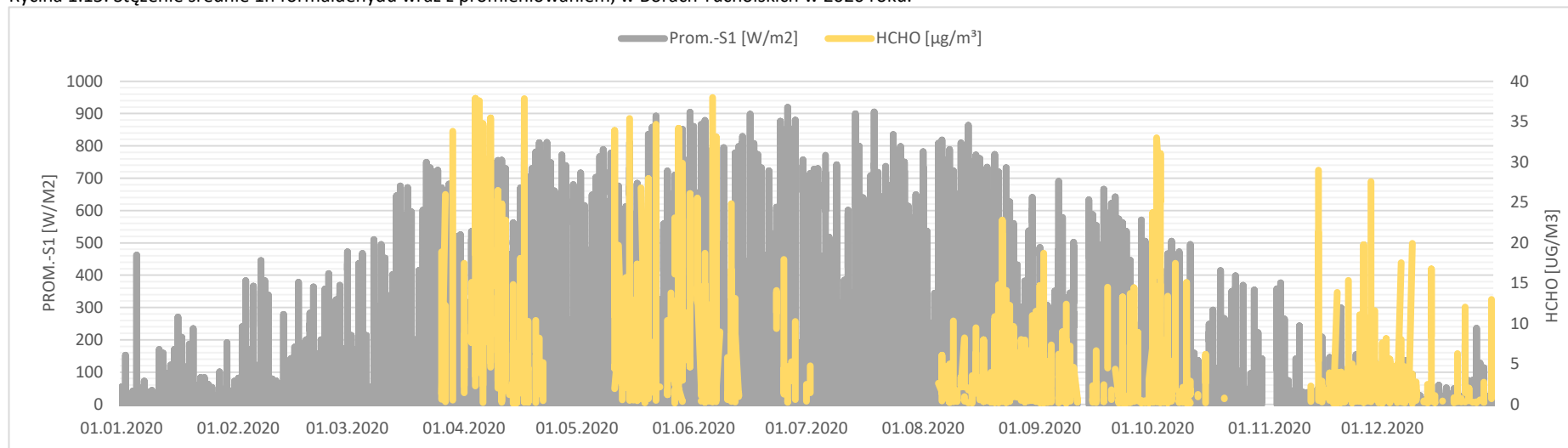
Rycina 1.13. Stężenie średnie 1h tlenu węgla i ozonu w Borach Tucholskich w 2020 roku.



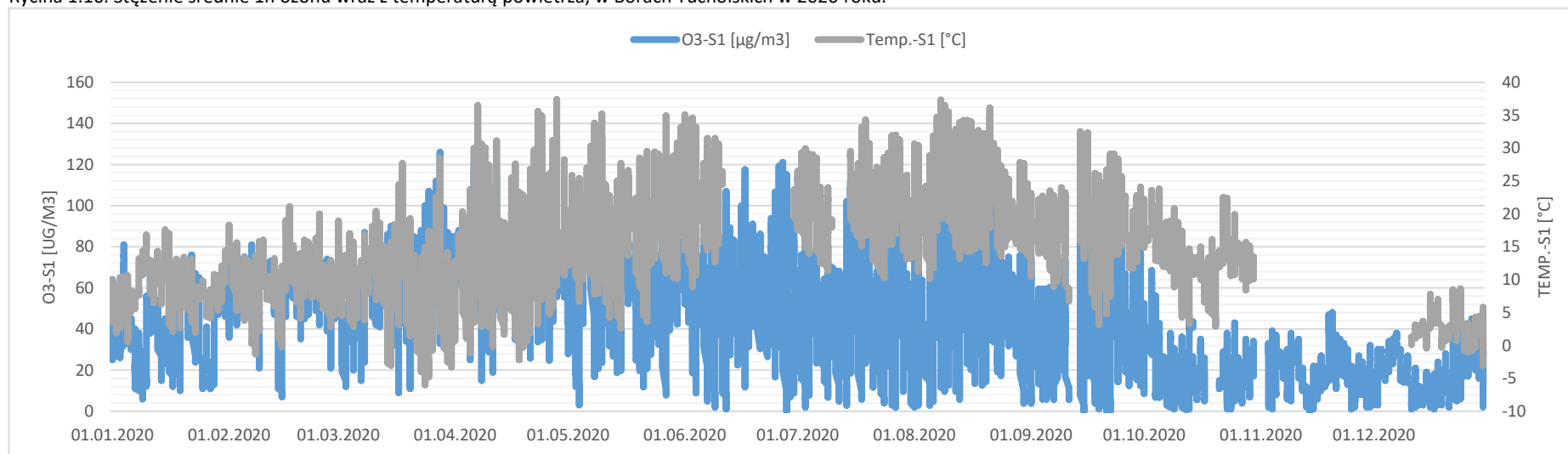
Rycina 1.14. Stężenie średnie 1h formaldehydu wraz z temperaturą powietrza, w Borach Tucholskich w 2020 roku.



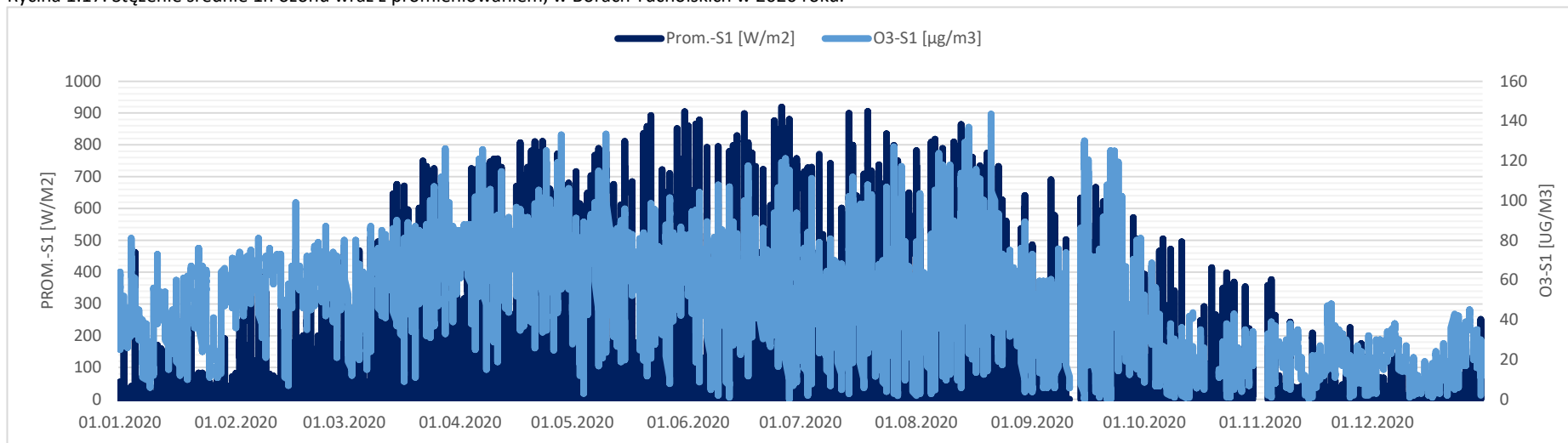
Rycina 1.15. Stężenie średnie 1h formaldehydu wraz z promieniowaniem, w Borach Tucholskich w 2020 roku.



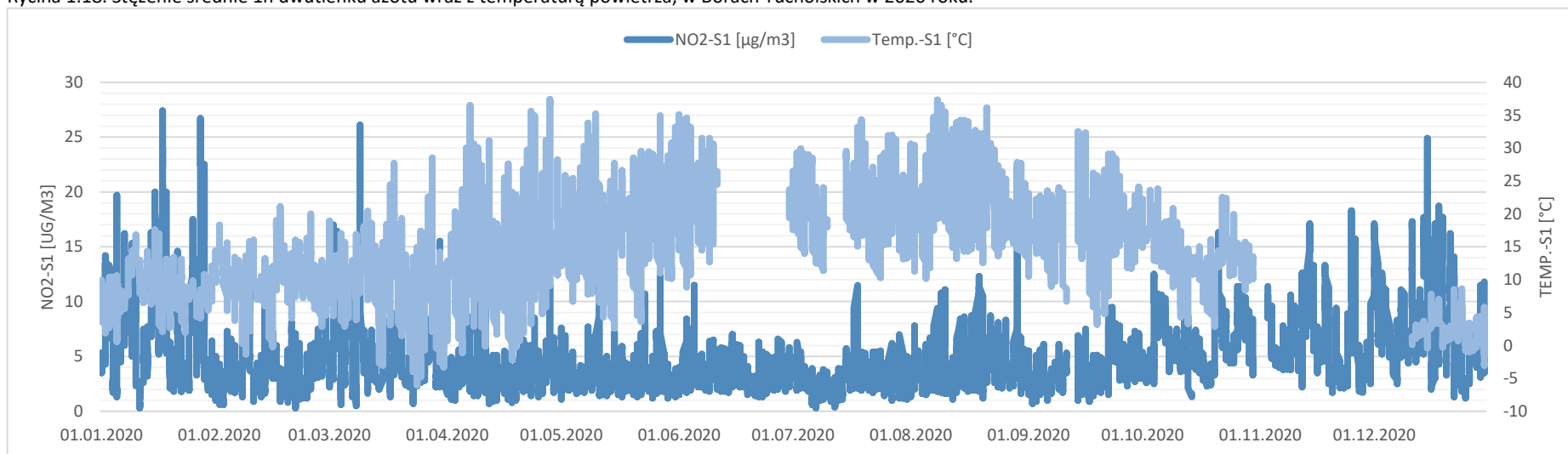
Rycina 1.16. Stężenie średnie 1h ozonu wraz z temperaturą powietrza, w Borach Tucholskich w 2020 roku.



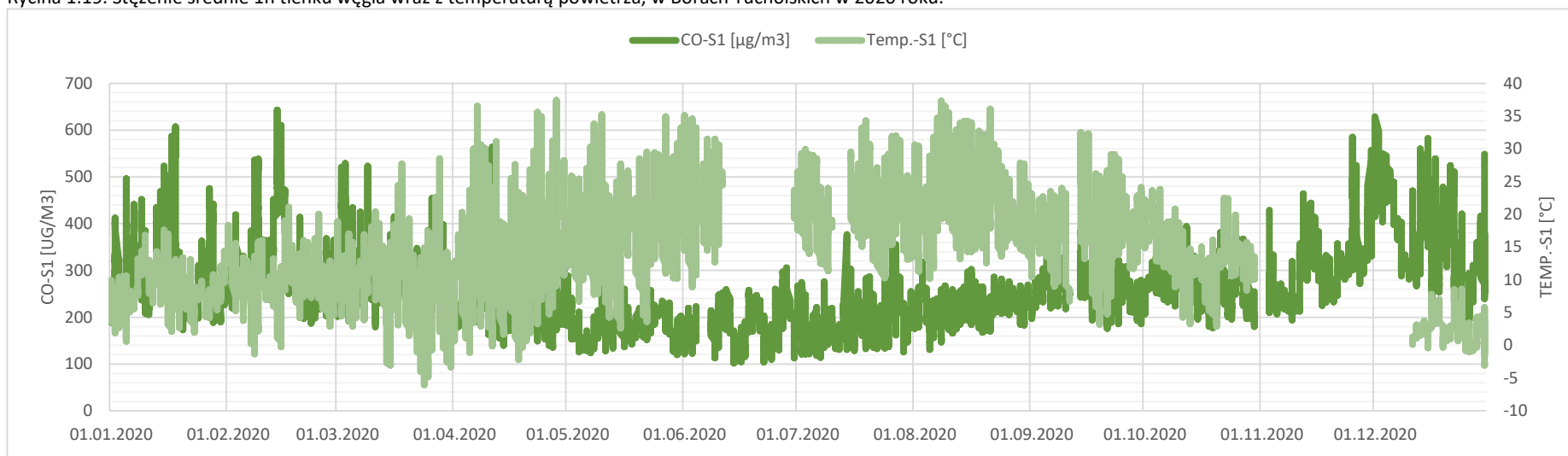
Rycina 1.17. Stężenie średnie 1h ozonu wraz z promieniowaniem, w Borach Tucholskich w 2020 roku.



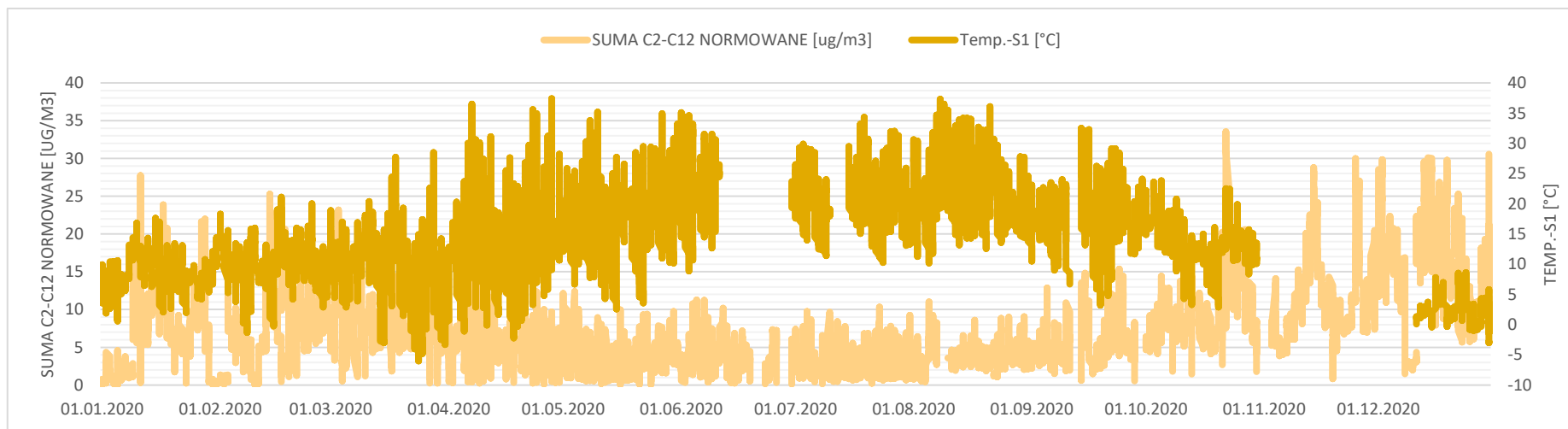
Rycina 1.18. Stężenie średnie 1h dwutlenku azotu wraz z temperaturą powietrza, w Borach Tucholskich w 2020 roku.



Rycina 1.19. Stężenie średnie 1h tlenku węgla wraz z temperaturą powietrza, w Borach Tucholskich w 2020 roku.



Rycina 1.20. Stężenie sumy związków C2 – C12 zalecanych do monitorowania, zgodnie z RMKiŚ 2020 poz. 2279 wraz z temperaturą powietrza, w Borach Tucholskich w 2020 roku.

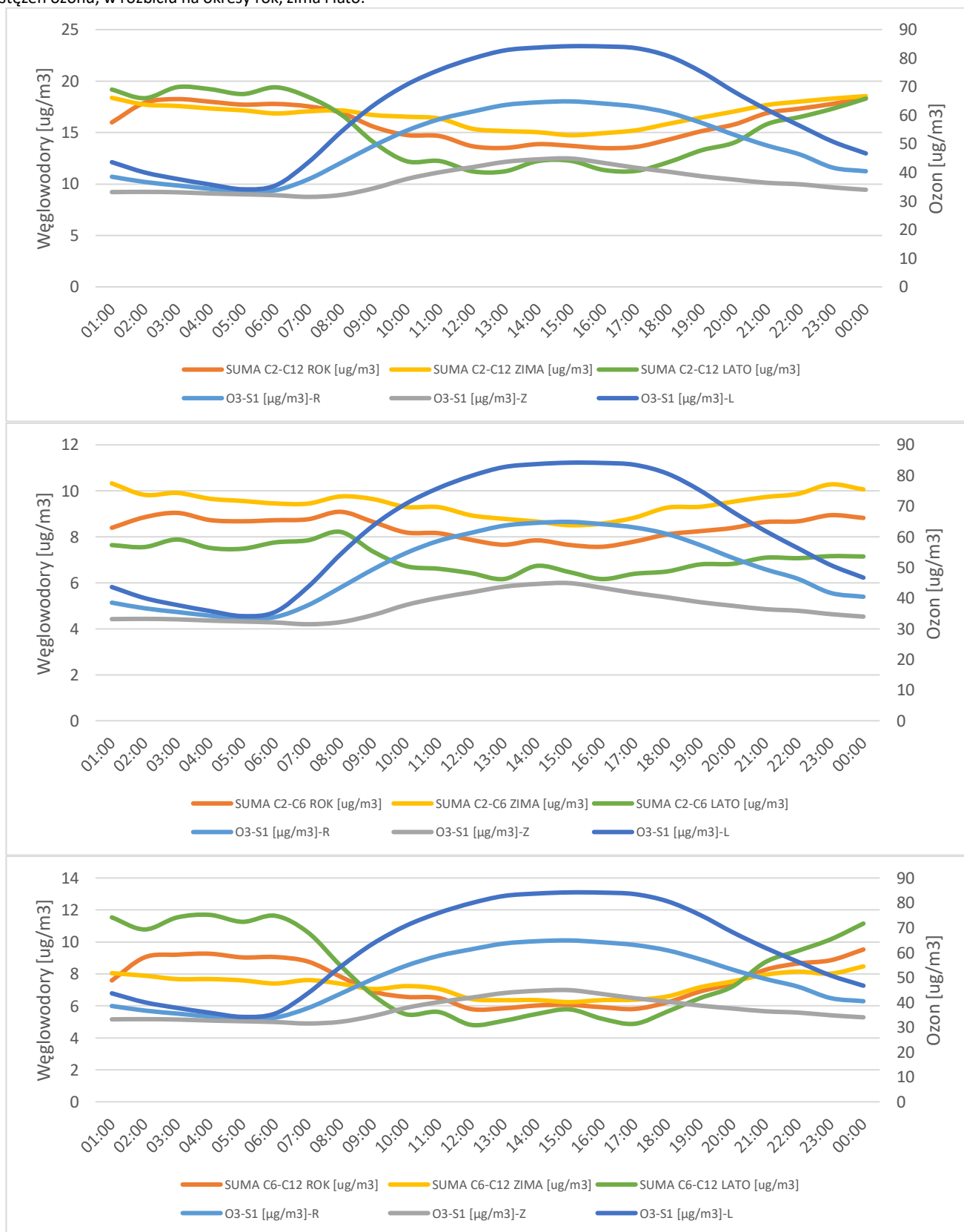


ZAŁĄCZNIK 2

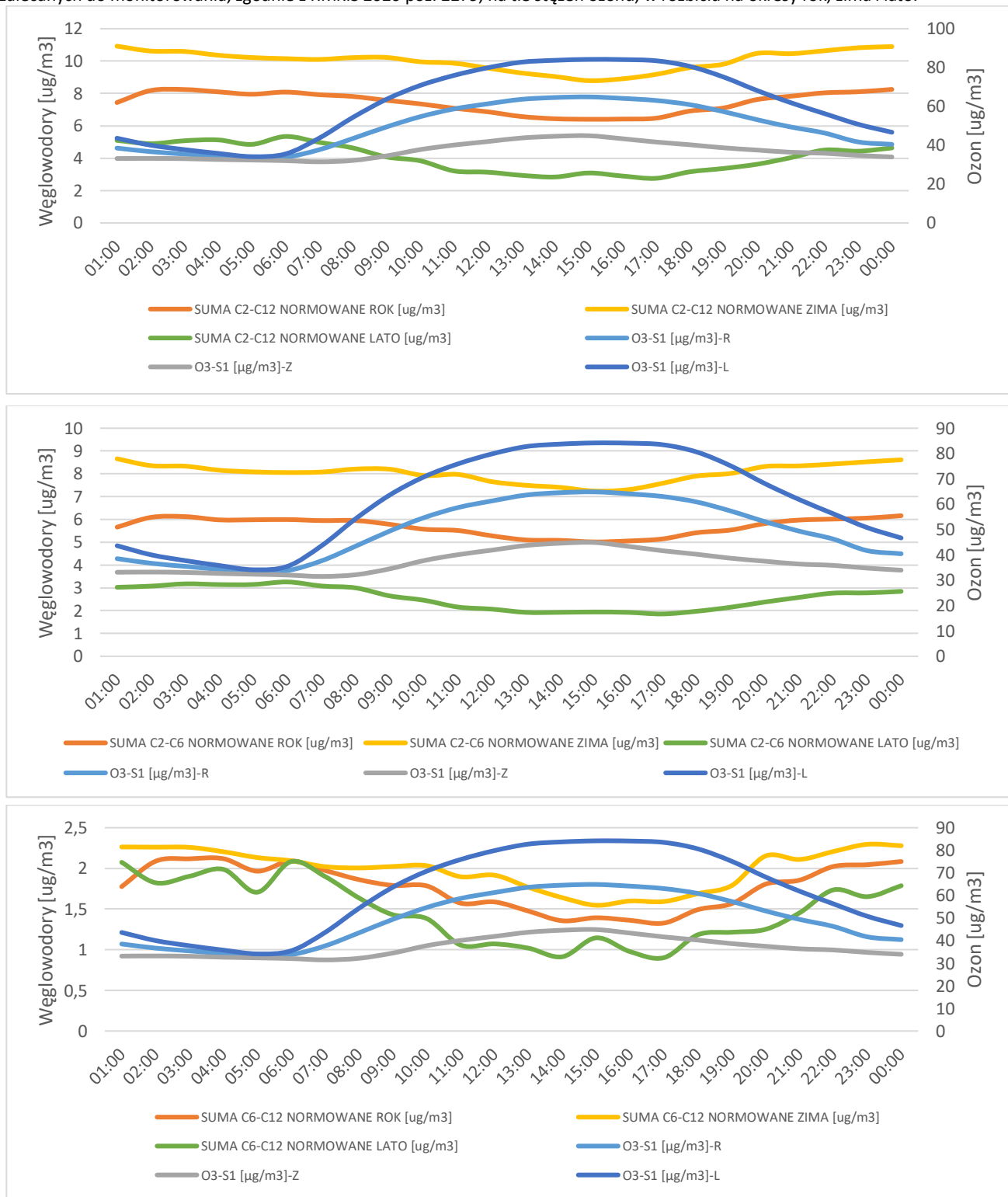
GRAFICZNE PRZEDSTAWIENIE WYNIKÓW POMIARÓW DLA PODSTAWOWYCH ZANIECZYSZCZEŃ POWIETRZA ORAZ DLA WĘGLOWODOROWYCH PREKURSORÓW OZONU – WYNIKI DOBOWE DLA OKRESU OD 1.01.2020 DO 31.12.2020

- Rycina 2.1. Rozkład dobowy stężenia sumy związków $C_2 - C_{12}$ oraz sumy związków $C_2 - C_6$ i sumy związków $C_6 - C_{12}$ na tle stężeń ozonu, w rozbiciu na okresy rok, zima i lato.
- Rycina 2.2. Rozkład dobowy stężenia sumy związków $C_2 - C_{12}$ oraz sumy związków $C_2 - C_6$ i sumy związków $C_6 - C_{12}$ zalecanych do monitorowania, zgodnie z RMKiŚ 2020 poz. 2279, na tle stężeń ozonu, w rozbiciu na okresy rok, zima i lato.
- Rycina 2.3. Rozkłady dobowe stężenia 1h formaldehydu, w rozbiciu na okresy rok, zima i lato.
- Rycina 2.4. Rozkład dobowy stężenia sumy związków biogennych na tle stężeń ozonu, w rozbiciu na okresy rok, zima i lato.
- Rycina 2.5. Rozkład dobowy stężenia dwutlenku azotu na tle stężeń ozonu w rozbiciu na okresy rok, zima i lato.
- Rycina 2.6. Rozkład dobowy stężenia tlenku azotu na tle stężeń ozonu, w rozbiciu na okresy rok, zima i lato.
- Rycina 2.7. Rozkład dobowy stężenia tlenku węgla na tle stężeń ozonu, w rozbiciu na okresy rok, zima i lato.
- Rycina 2.8. Rozkłady dobowe stężeń 1h ozonu wraz z temperaturą powietrza, wilgotnością i promieniowaniem słonecznym, w rozbiciu na okresy rok, zima i lato.
- Rycina 2.9. Rozkłady dobowe stężeń 1h dwutlenku azotu wraz z temperaturą powietrza i wilgotnością, w rozbiciu na okresy rok, zima i lato.
- Rycina 2.10. Rozkłady dobowe stężeń 1h tlenku węgla wraz z temperaturą powietrza, w rozbiciu na okresy rok, zima i lato.
- Rycina 2.11. Rozkłady dobowe stężenia formaldehydu wraz z temperaturą powietrza i promieniowaniem słonecznym, w rozbiciu na okresy rok, zima i lato.
- Rycina 2.12. Rozkłady dobowe stężenia sumy związków $C_2 - C_{12}$ zalecanych do monitorowania, zgodnie z RMKiŚ 2020 poz. 2279 wraz z temperaturą powietrza, wilgotnością i promieniowaniem słonecznym, w rozbiciu na okresy rok, zima i lato.
- Rycina 2.13. Rozkłady dobowe stężenia sumy związków z grupy BTX wraz z temperaturą powietrza, w rozbiciu na okresy rok, zima i lato.
- Rycina 2.14. Rozkłady dobowe stężenia sumy związków biogennych wraz z temperaturą powietrza, w rozbiciu na okresy rok, zima i lato.

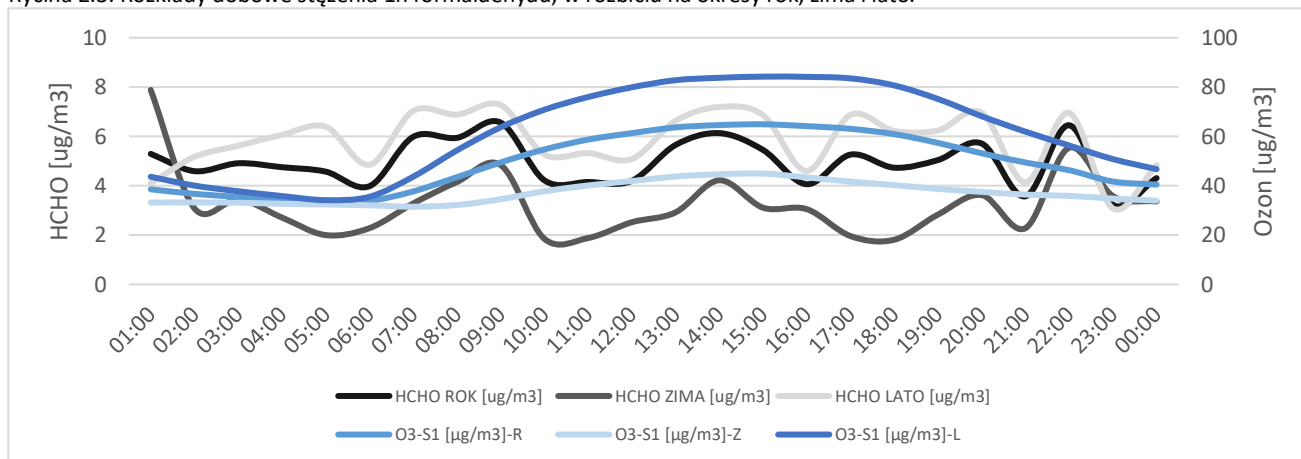
Rycina 2.1. Rozkład dobowy stężenia sumy związków $C_2 - C_{12}$ oraz sumy związków $C_2 - C_6$ i sumy związków $C_6 - C_{12}$ na tle stężeń ozonu, w rozbiu na okresy rok, zima i lato.



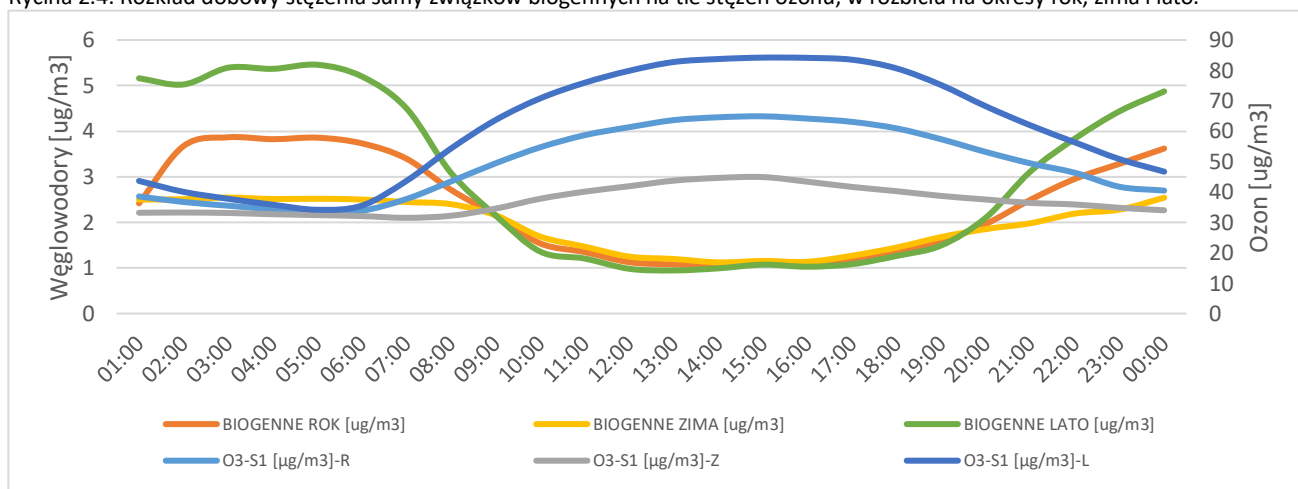
Rycina 2.2. Rozkład dobowy stężenia sumy związków C2 - C12 oraz sumy związków C2 – C6 i sumy związków C6 - C12 zalecanych do monitorowania, zgodnie z RMKiŚ 2020 poz. 2279, na tle stężenia ozonu, w rozbiu na okresy rok, zima i lato.



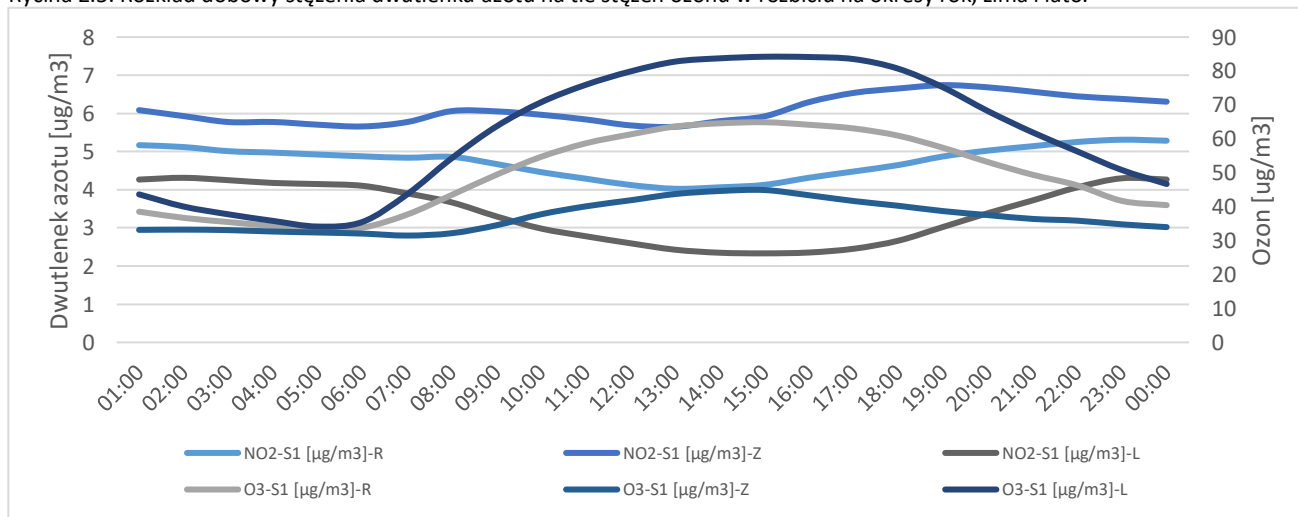
Rycina 2.3. Rozkłady dobowe stężenia 1h formaldehydu, w rozbiciu na okresy rok, zima i lato.



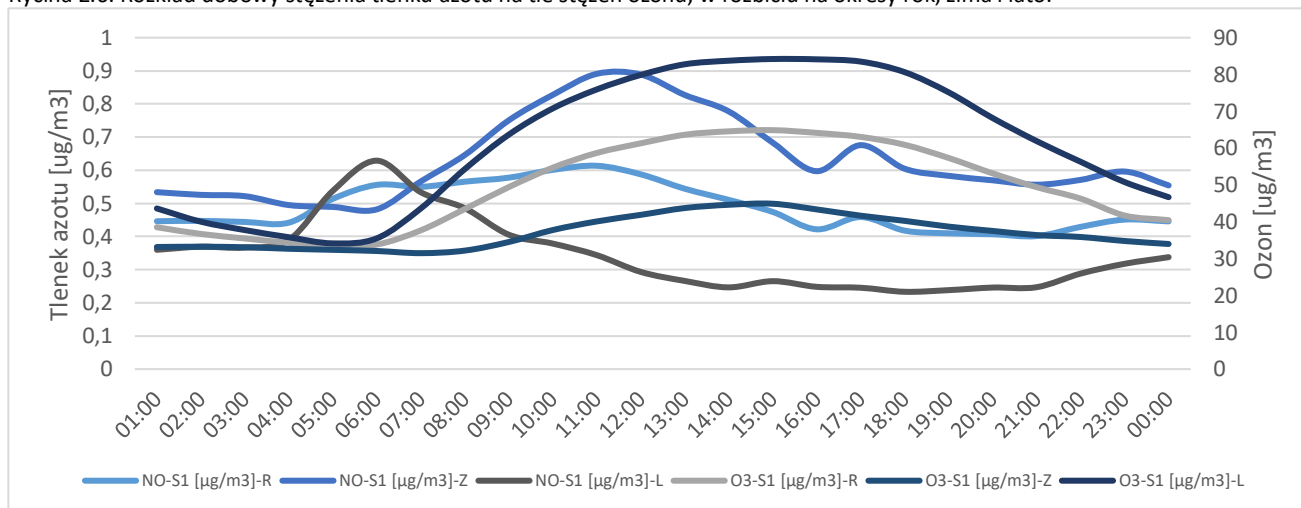
Rycina 2.4. Rozkład dobowy stężenia sumy związków biogenych na tle stężeń ozonu, w rozbiciu na okresy rok, zima i lato.



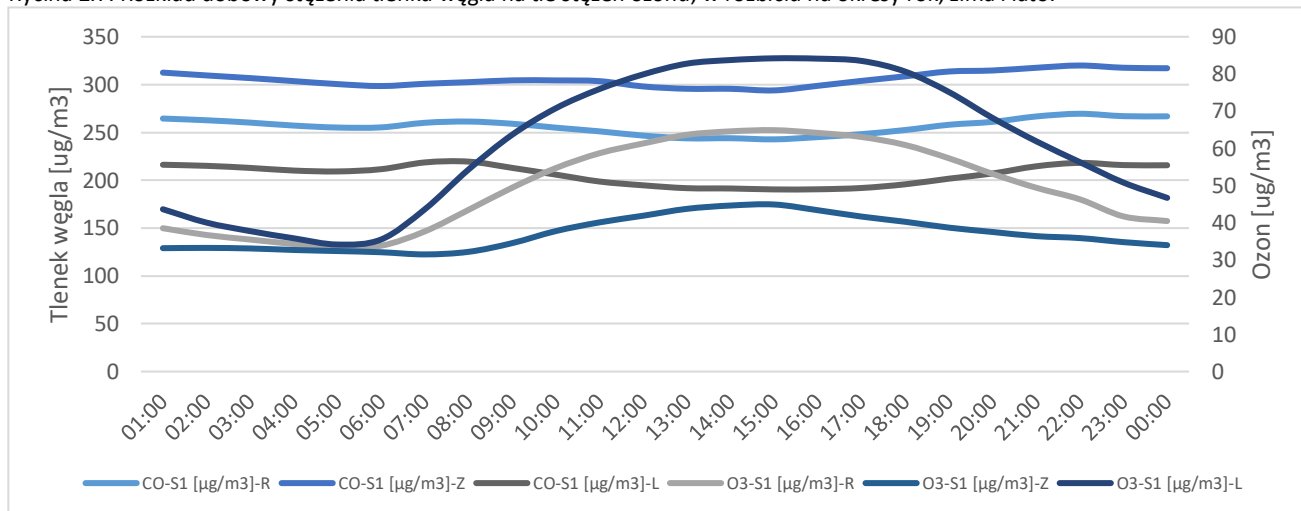
Rycina 2.5. Rozkład dobowy stężenia dwutlenku azotu na tle stężeń ozonu w rozbiciu na okresy rok, zima i lato.



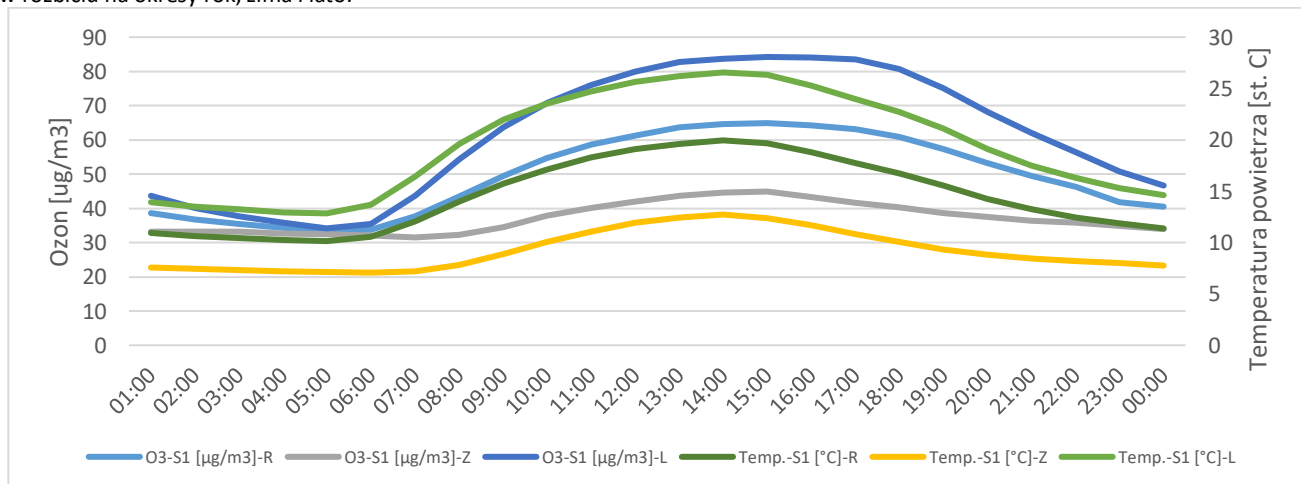
Rycina 2.6. Rozkład dobowy stężenia tlenu azotu na tle stężeń ozonu, w rozbiciu na okresy rok, zima i lato.

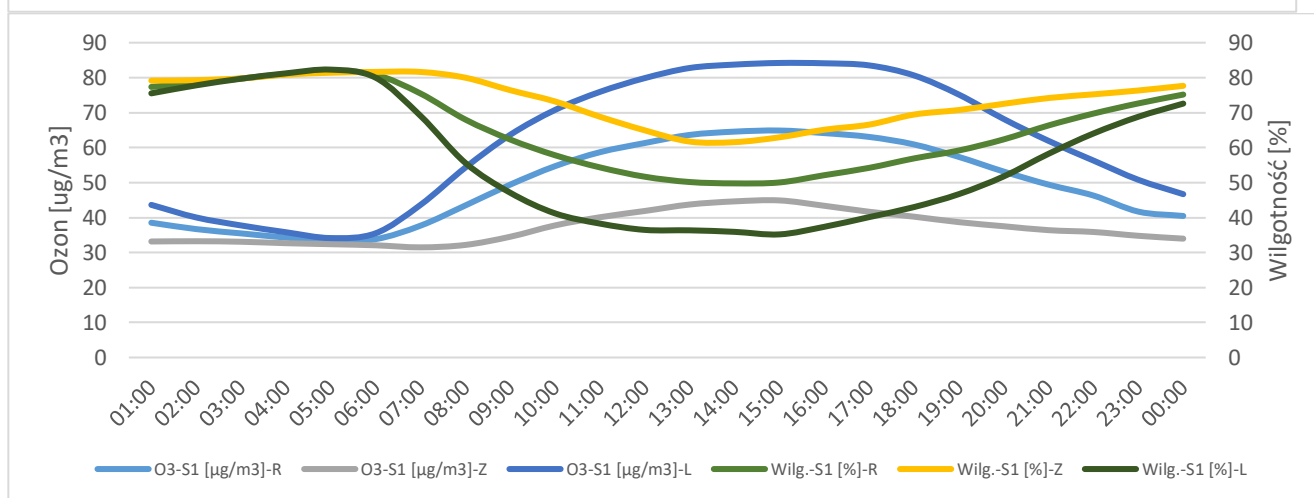
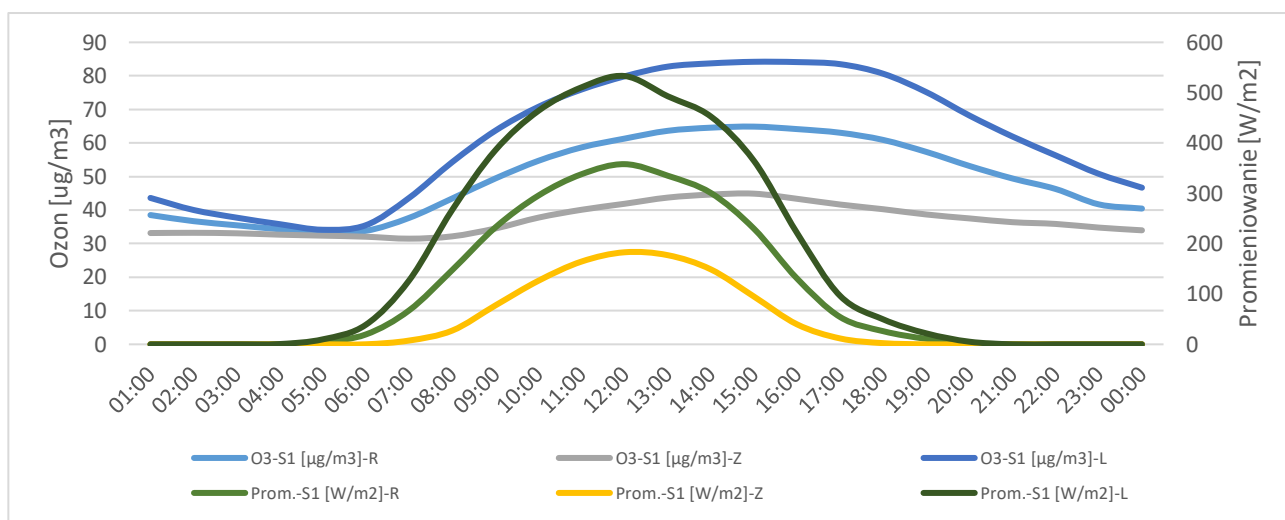


Rycina 2.7. Rozkład dobowy stężenia tlenu węgla na tle stężeń ozonu, w rozbiciu na okresy rok, zima i lato.

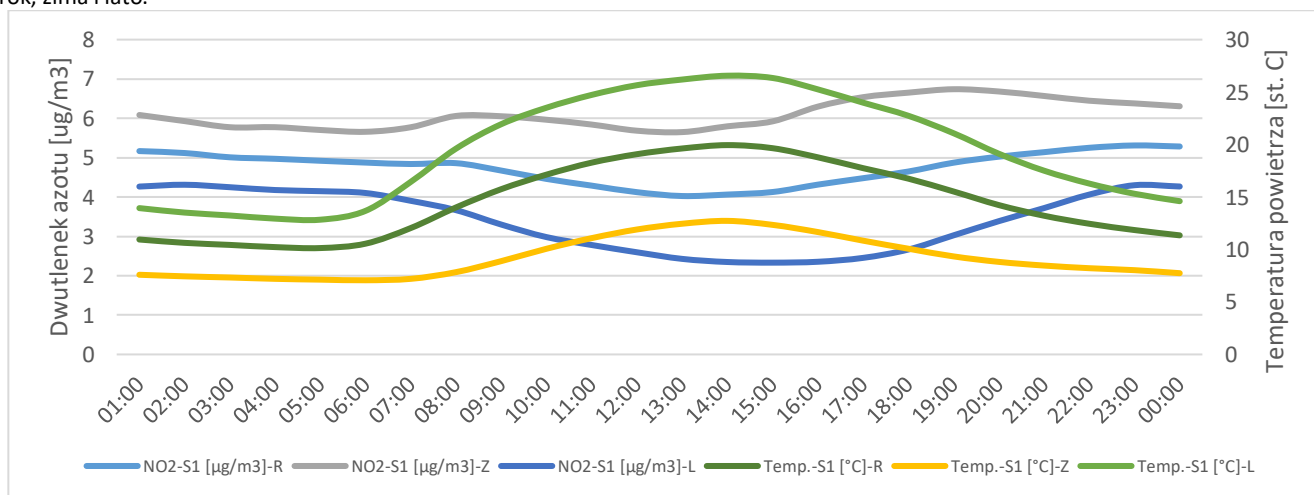


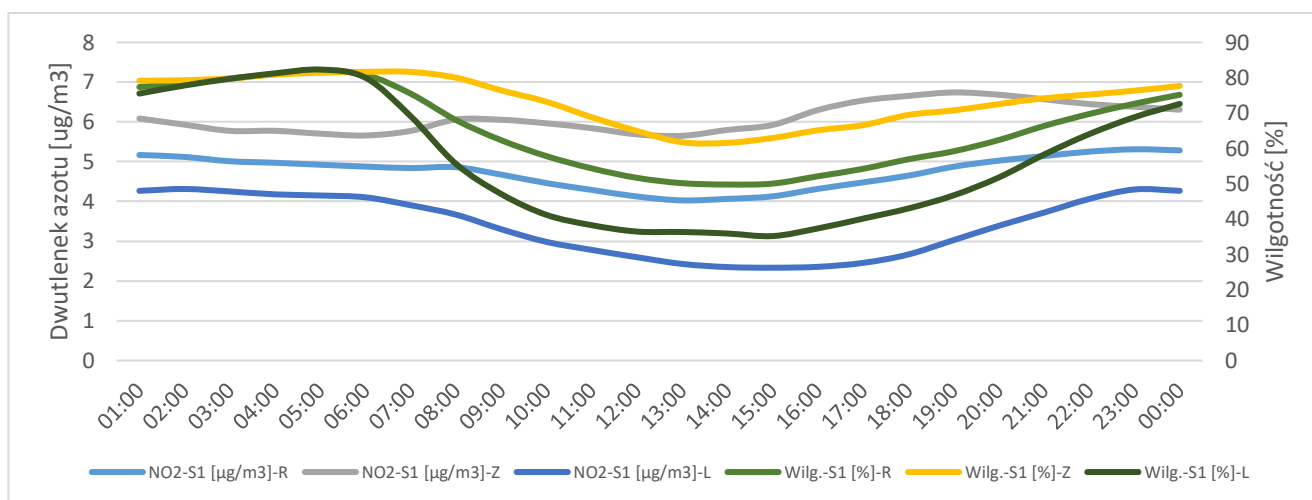
Rycina 2.8. Rozkłady dobowe stężeń 1h ozonu wraz z temperaturą powietrza, wilgotnością i promieniowaniem słonecznym, w rozbiciu na okresy rok, zima i lato.



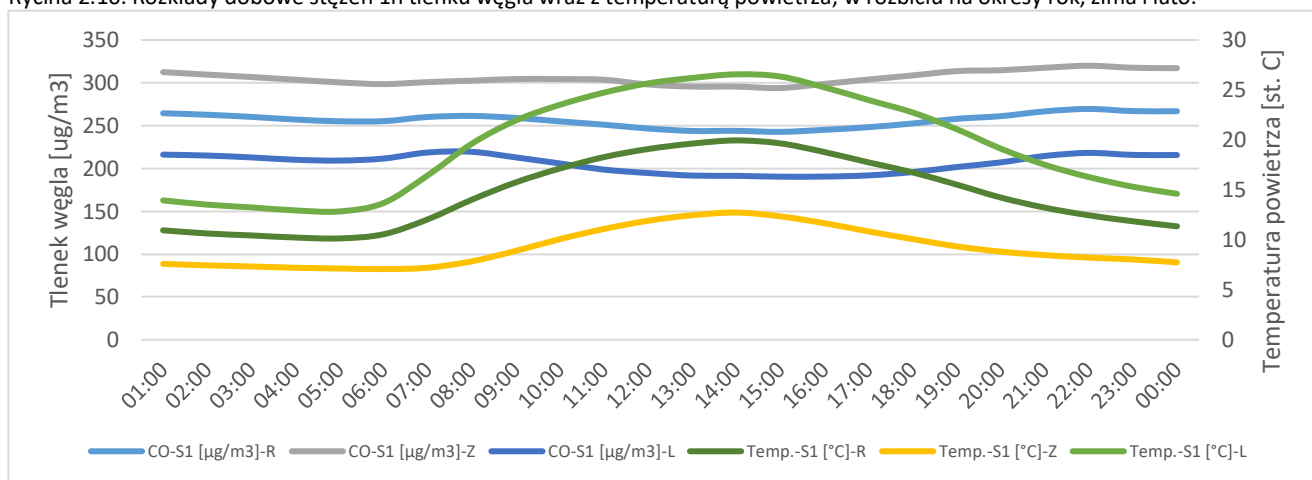


Rycina 2.9. Rozkłady dobowe stężeń 1h dwutlenku azotu wraz z temperaturą powietrza i wilgotnością, w rozbiu na okresy rok, zima i lato.

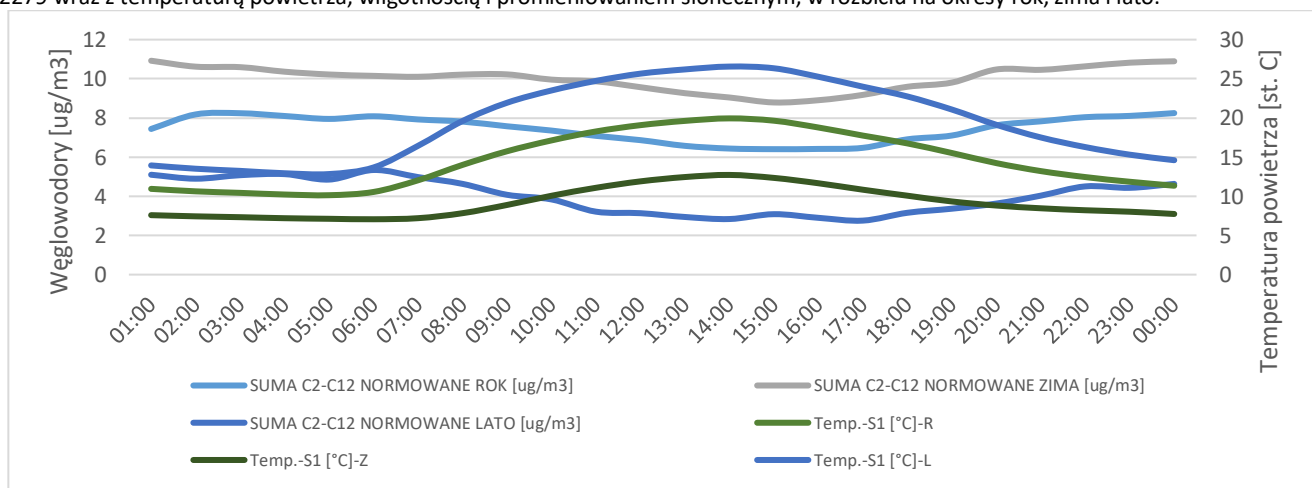


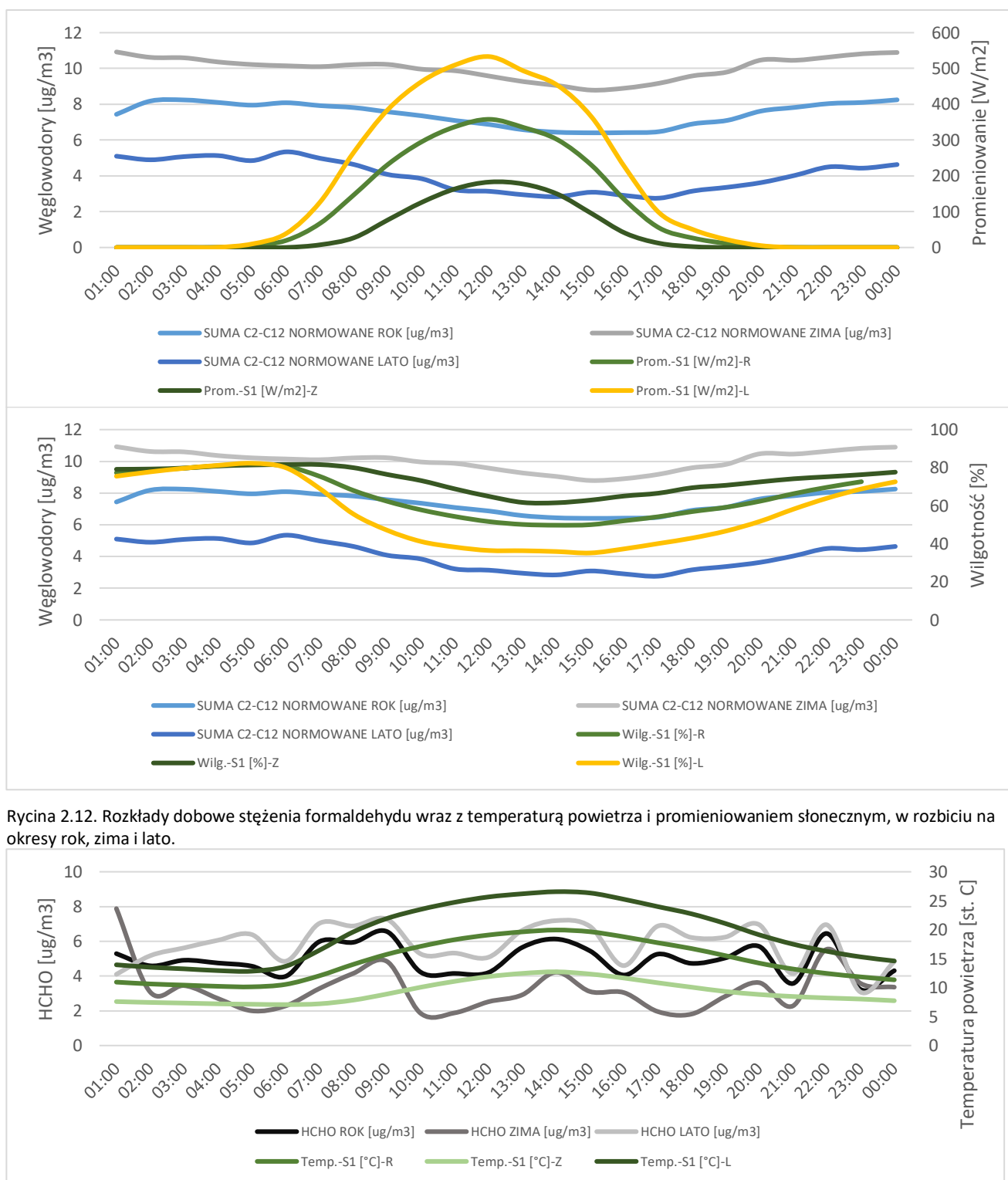


Rycina 2.10. Rozkłady dobowe stężeń 1h tlenku węgla wraz z temperaturą powietrza, w rozbiu na okresy rok, zima i lato.

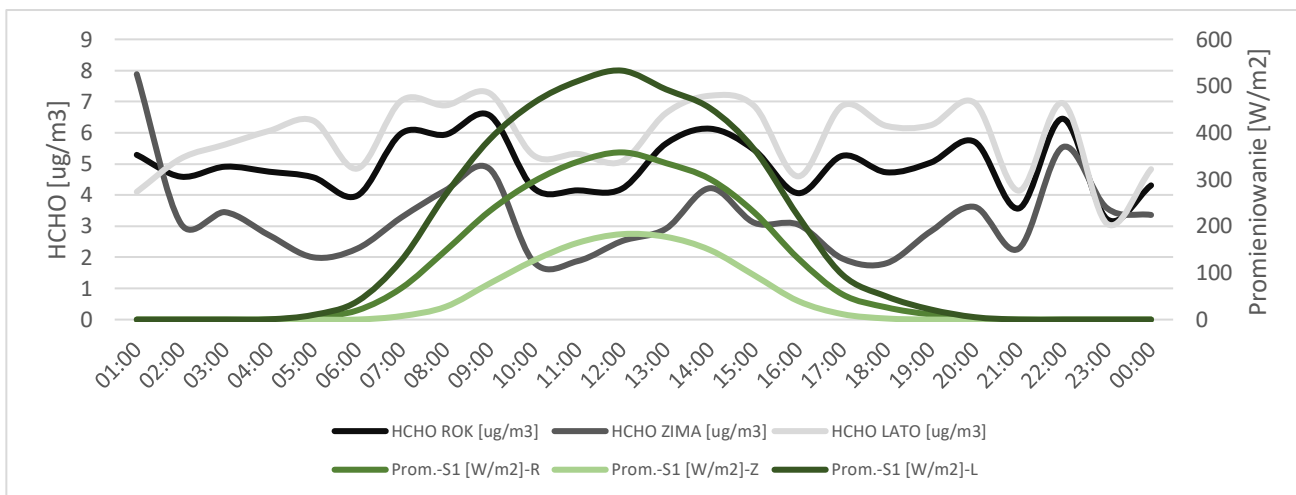


Rycina 2.11. Rozkłady dobowe stężenia sumy związków C2 – C12 zalecanych do monitorowania, zgodnie z RMKiS 2020 poz. 2279 wraz z temperaturą powietrza, wilgotnością i promieniowaniem słonecznym, w rozbiu na okresy rok, zima i lato.

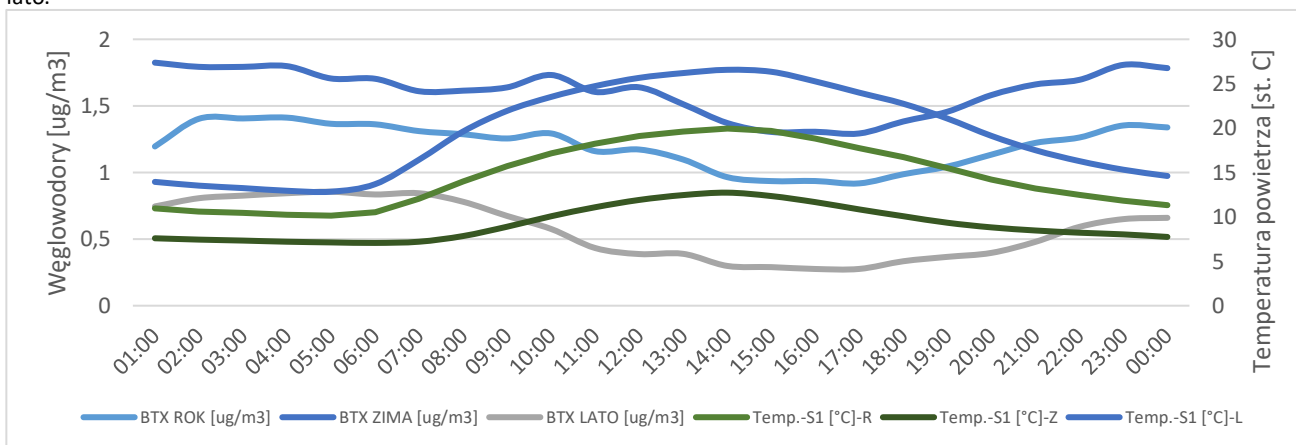




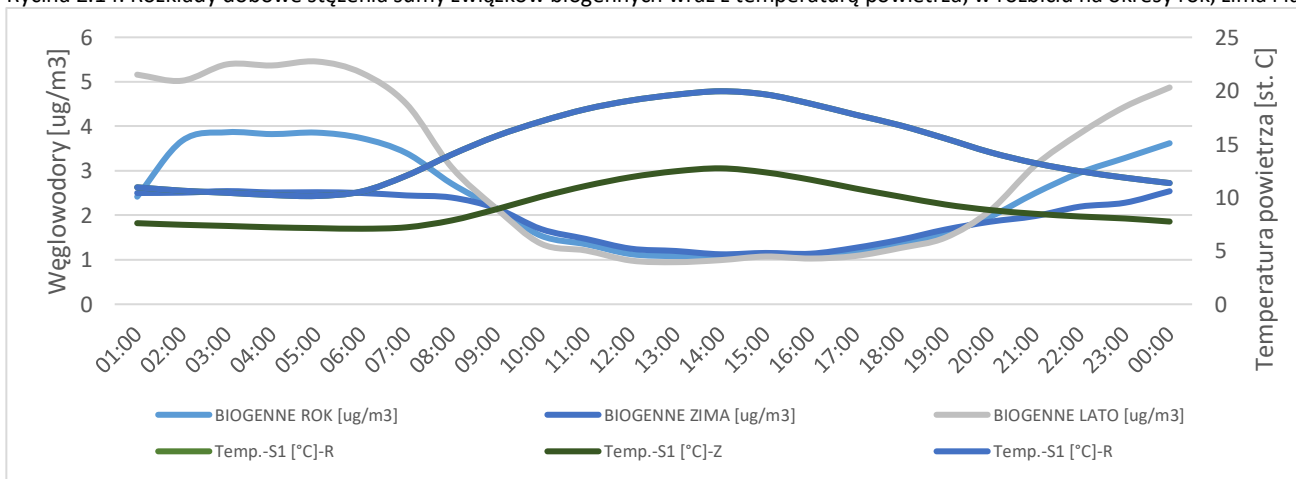
Rycina 2.12. Rozkłady dobowe stężenia formaldehydu wraz z temperaturą powietrza i promieniowaniem słonecznym, w rozbiu na okresy rok, zima i lato.



Rycina 2.13. Rozkłady dobowe stężenia sumy związków z grupy BTX wraz z temperaturą powietrza, w rozbiciu na okresy rok, zima i lato.



Rycina 2.14. Rozkłady dobowe stężenia sumy związków biogennej wraz z temperaturą powietrza, w rozbiciu na okresy rok, zima i lato.



ZAŁĄCZNIK 3

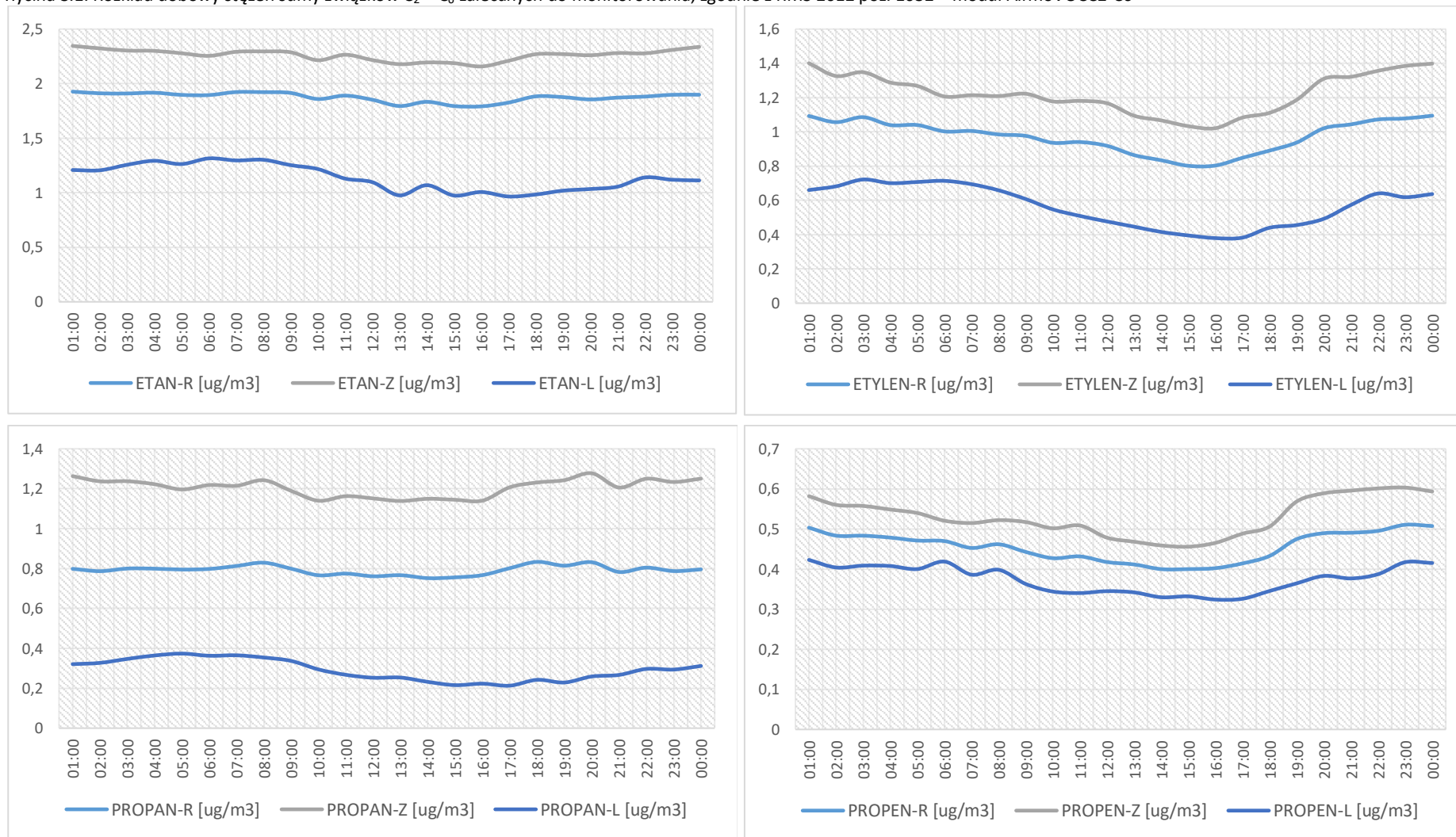
GRAFICZNE PRZEDSTAWIENIE WYNIKÓW POMIARÓW DLA WĘGLOWODOROWYCH PREKURSORÓW OZONU – WYNIKI ŚREDNIODOBOWE W PODZIALE NA SEZONY DLA OKRESU OD 1.01.2020 DO 31.12.2020

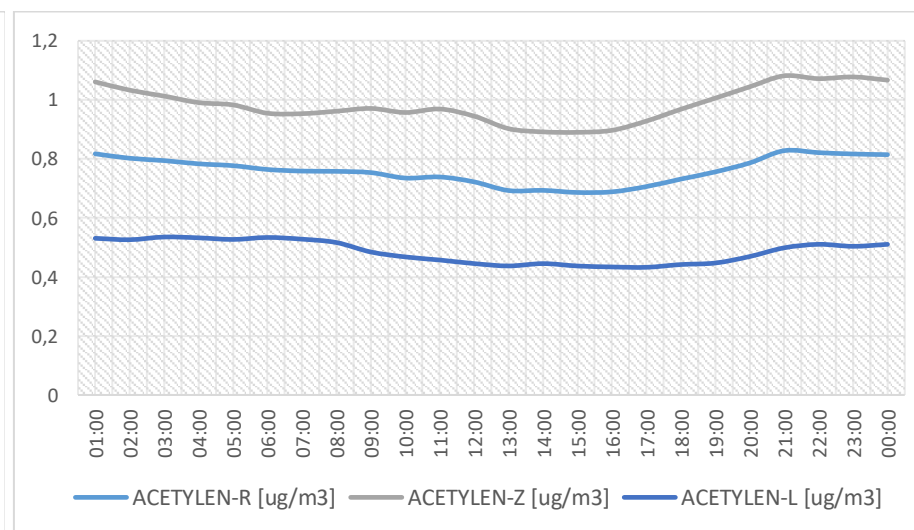
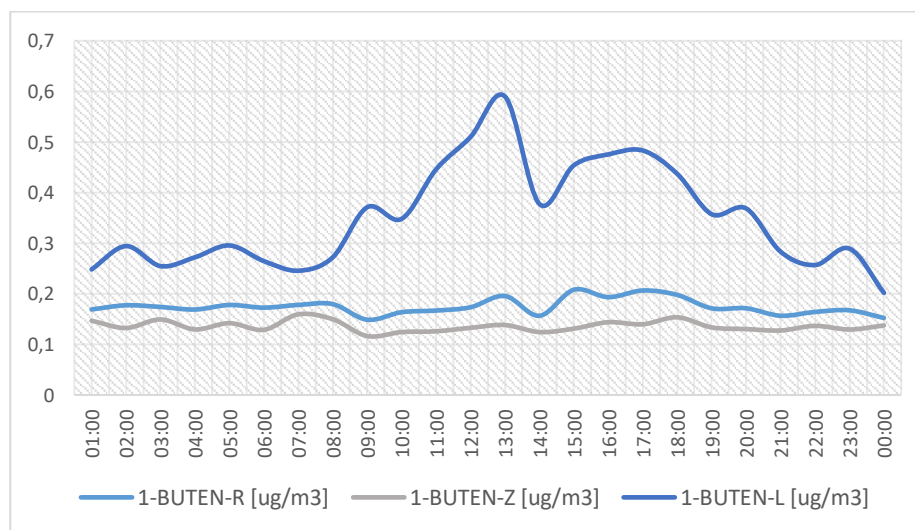
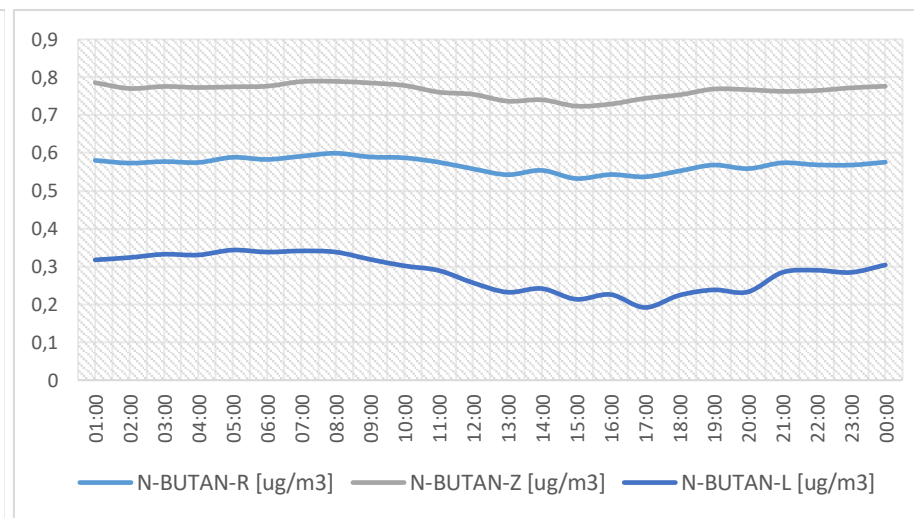
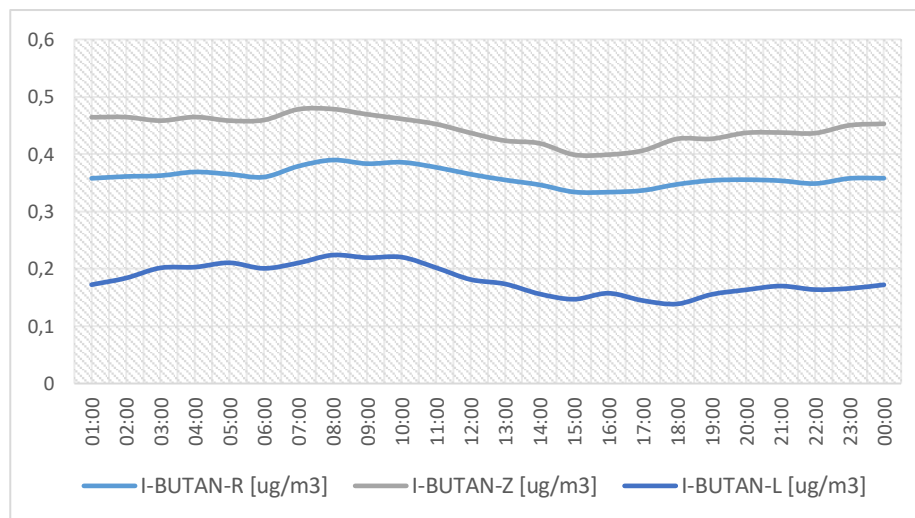
Rycina 3.1. Rozkład dobowy stężeń sumy związków $C_2 - C_6$ zalecanych do monitorowania, zgodnie RMKiŚ 2020 poz. 2279 – moduł AirmoVOCC2-C6

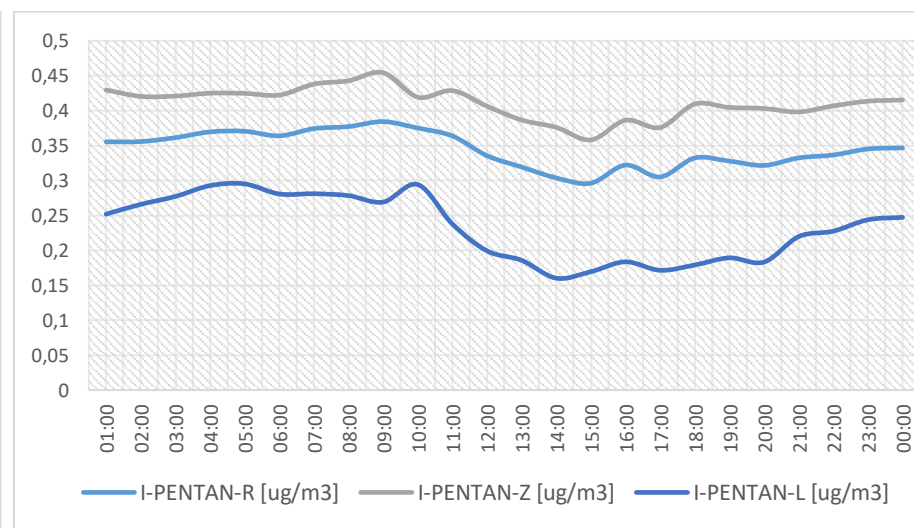
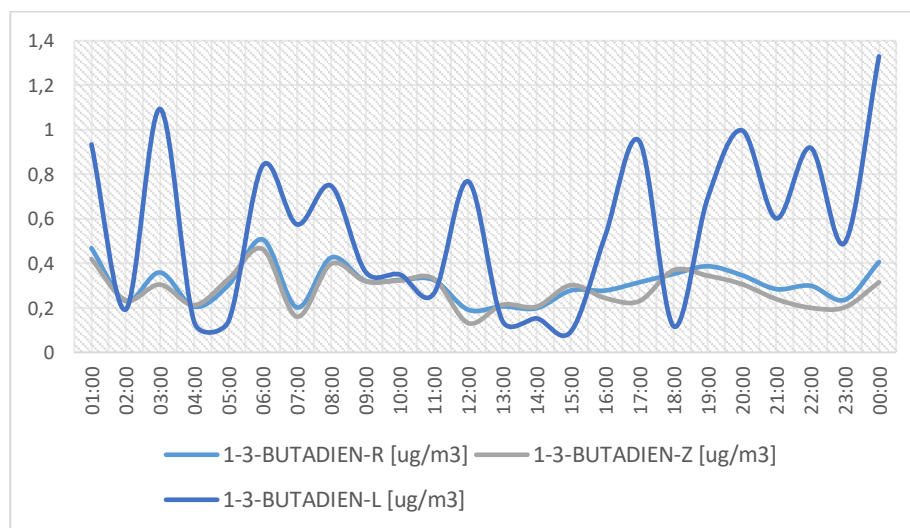
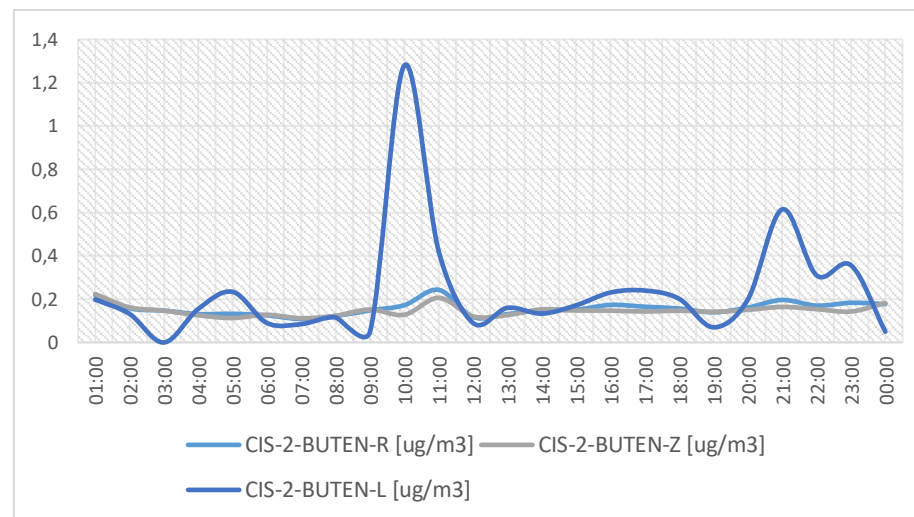
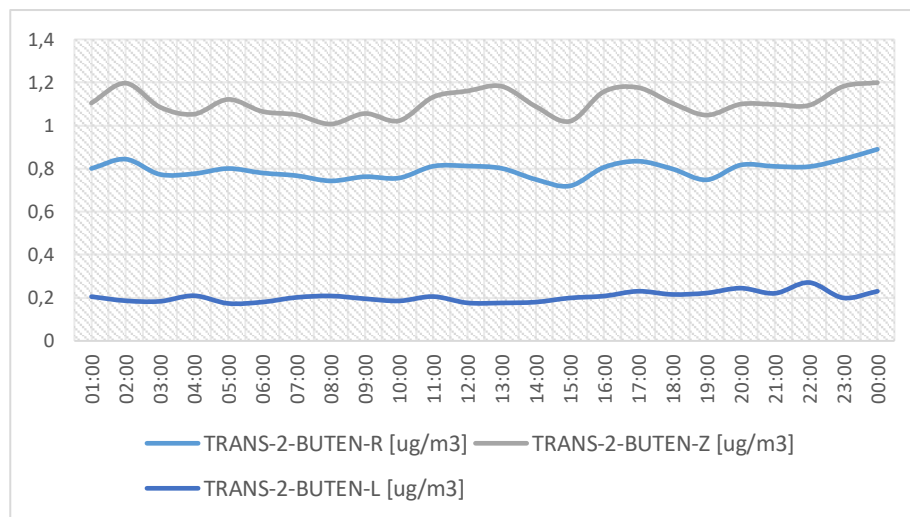
Rycina 3.2. Rozkład dobowy stężeń sumy związków $C_6 - C_{12}$ zalecanych do monitorowania, zgodnie z RMKiŚ 2020 poz. 2279 – moduł AirmoVOCC6-C12

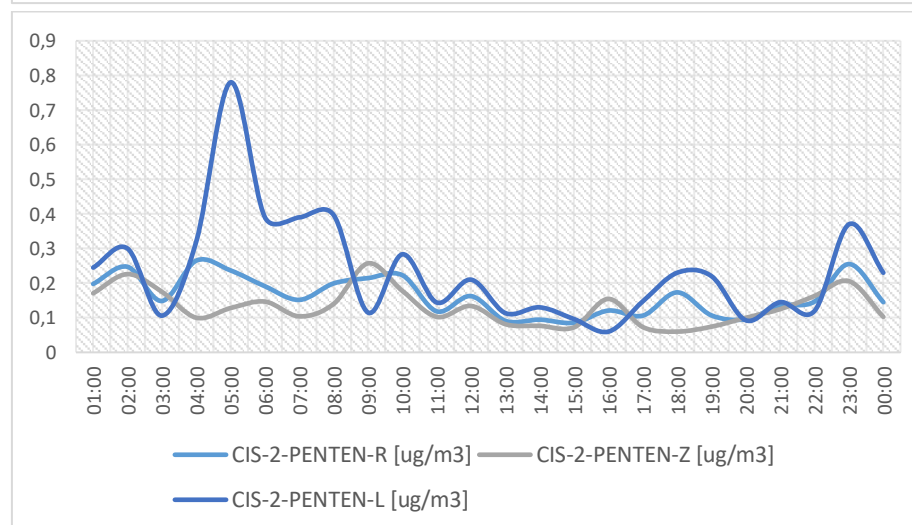
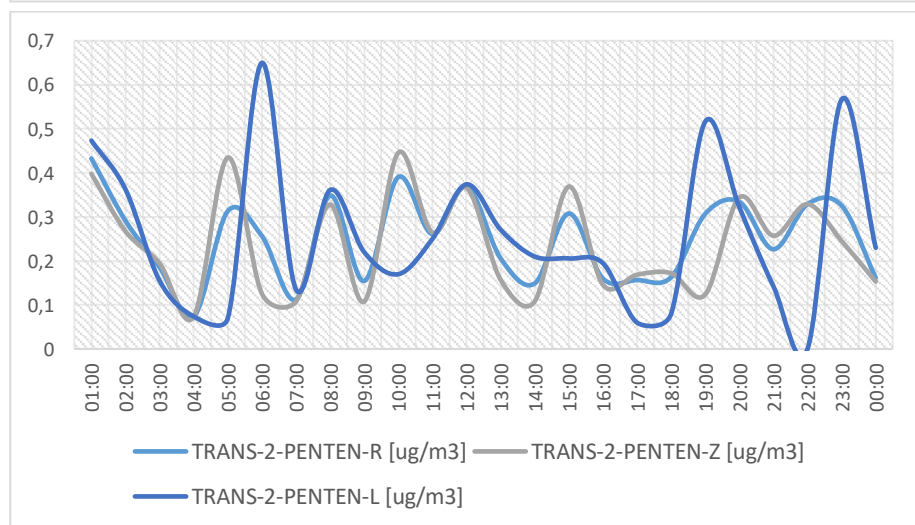
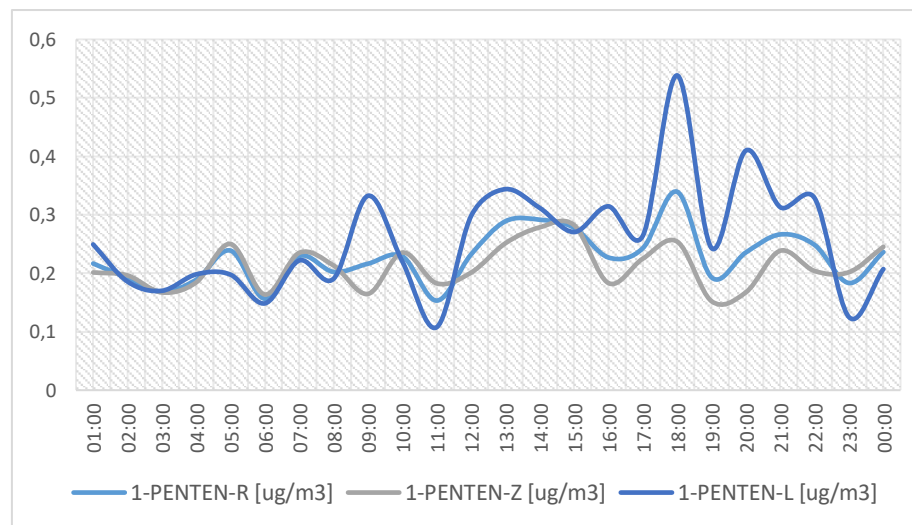
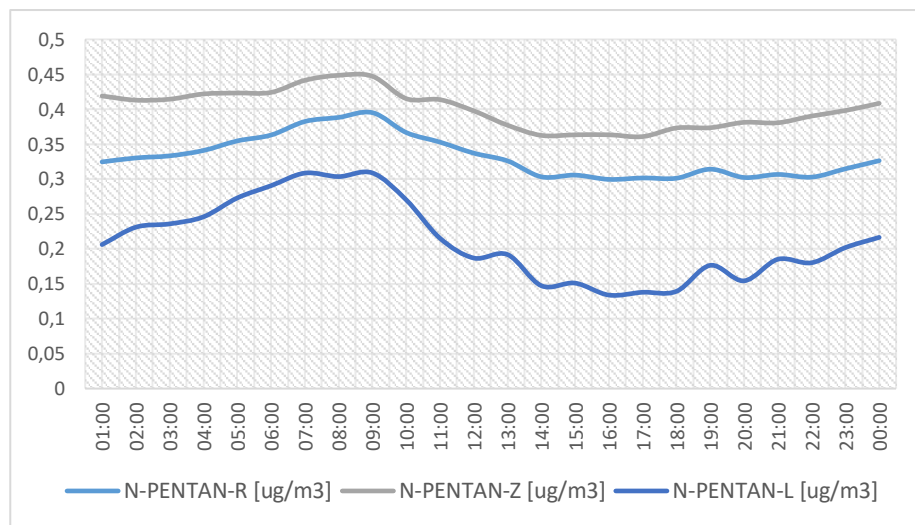
Rycina 3.3. Rozkład dobowy stężeń formaldehydu – moduł AirmoHCHO.

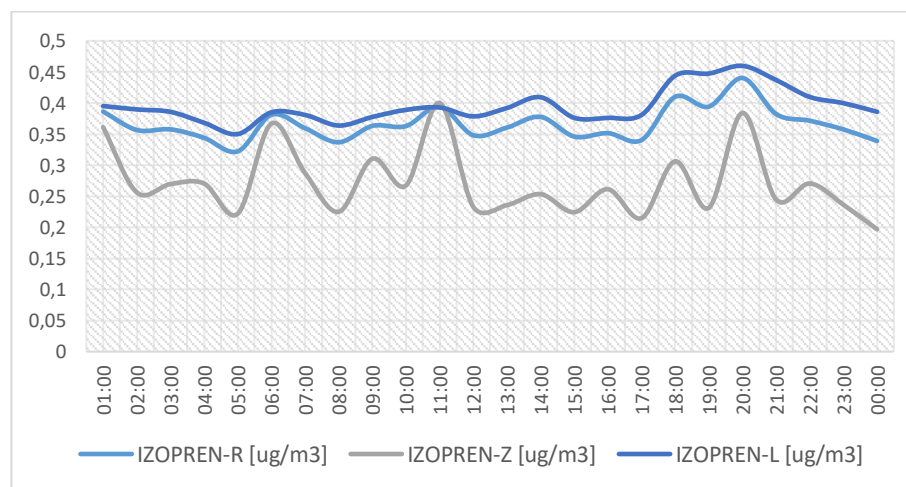
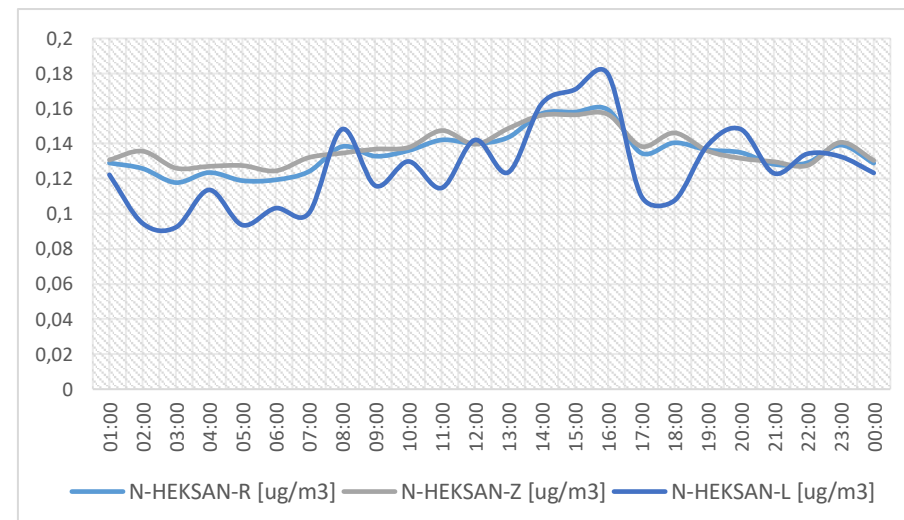
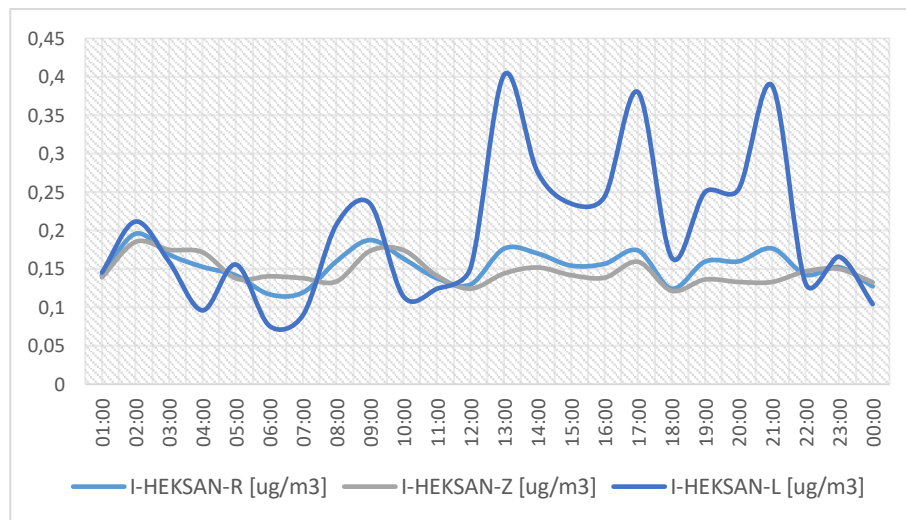
Rycina 3.1. Rozkład dobowy stężeń sumy związków C₂ – C₆ zalecanych do monitorowania, zgodnie z RMŚ 2012 poz. 1032 – moduł AirmoVOCC2-C6



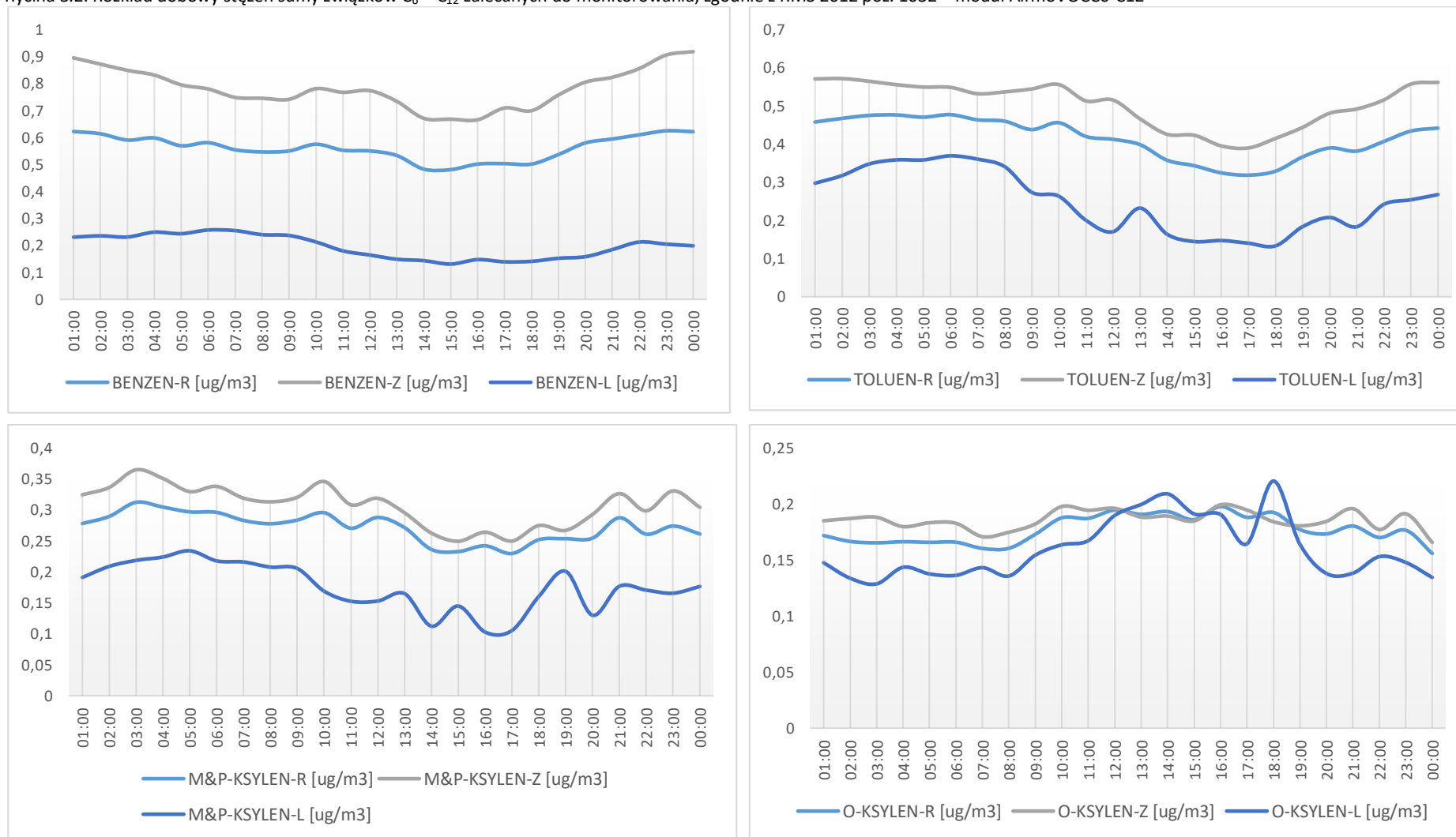


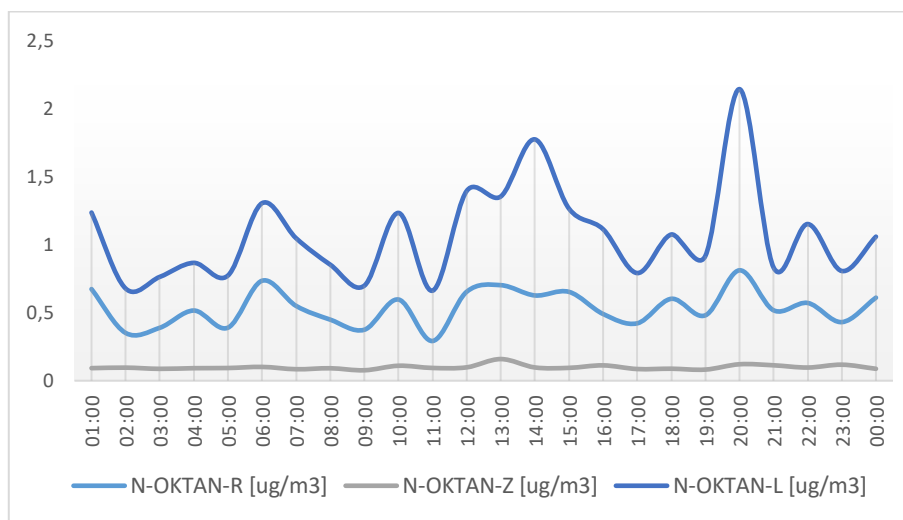
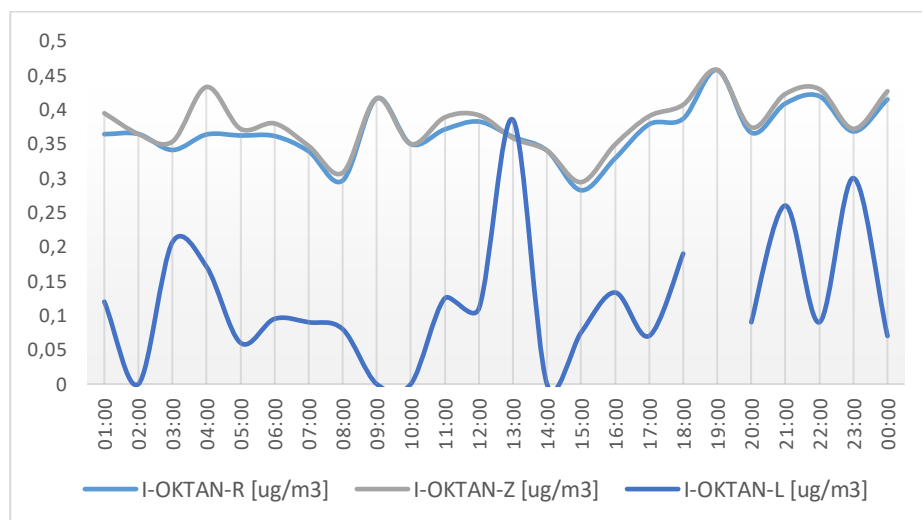
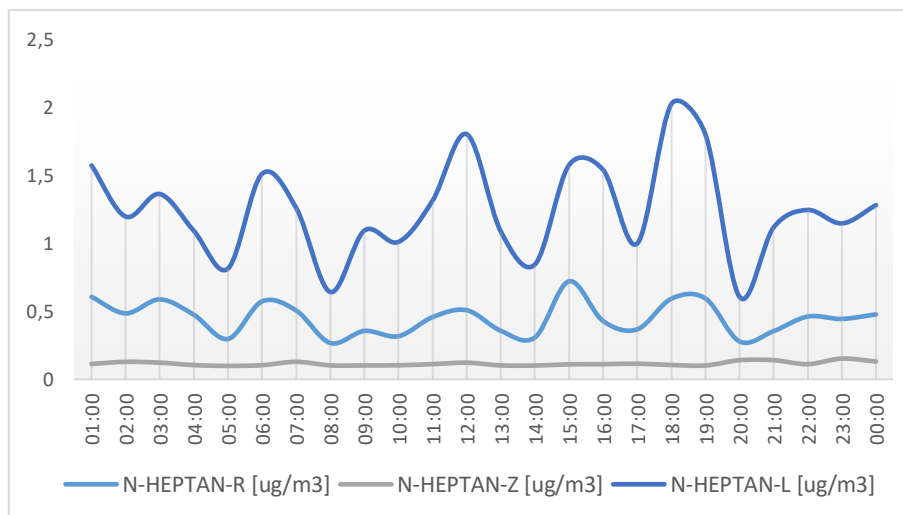
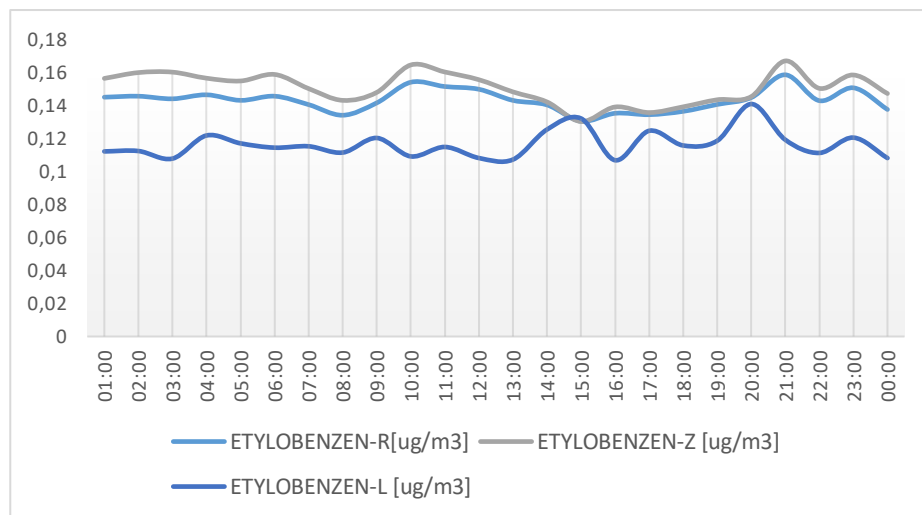


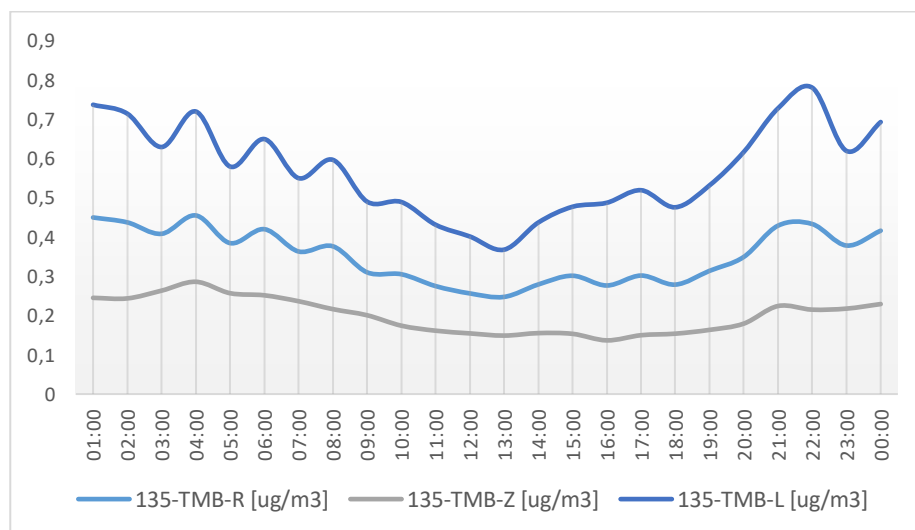
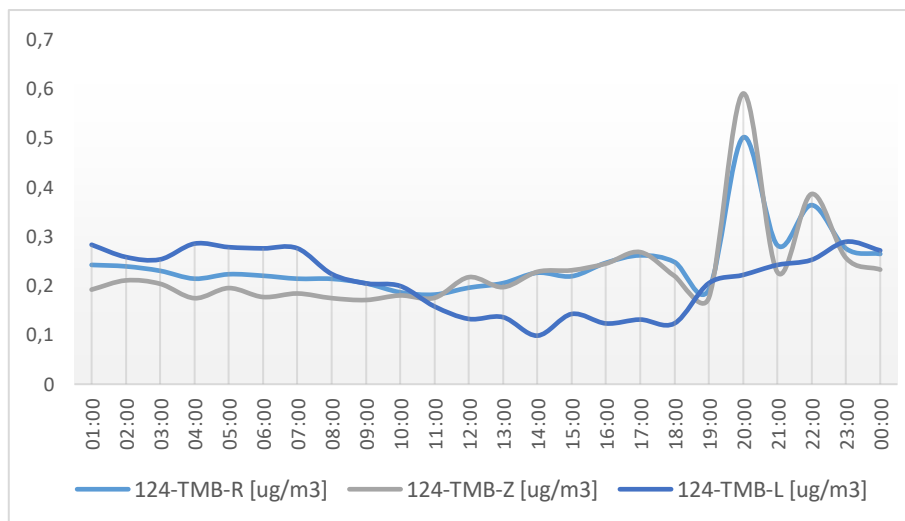
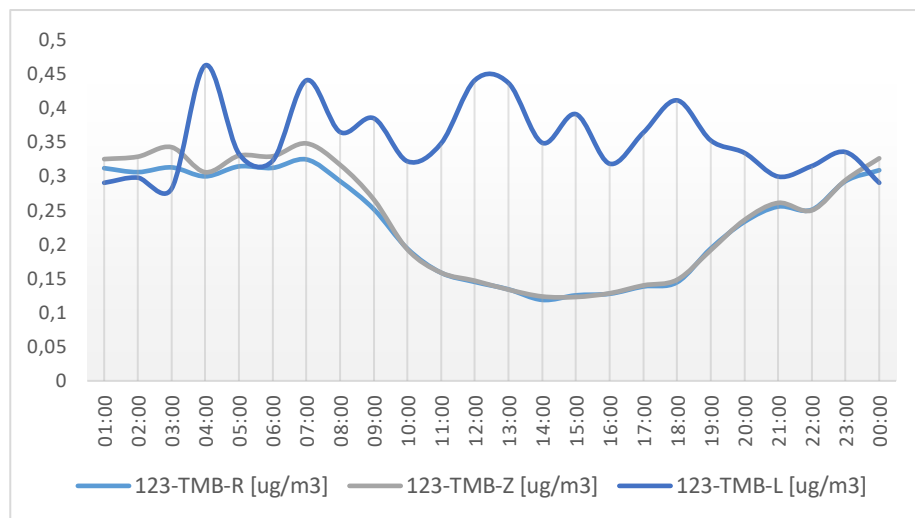




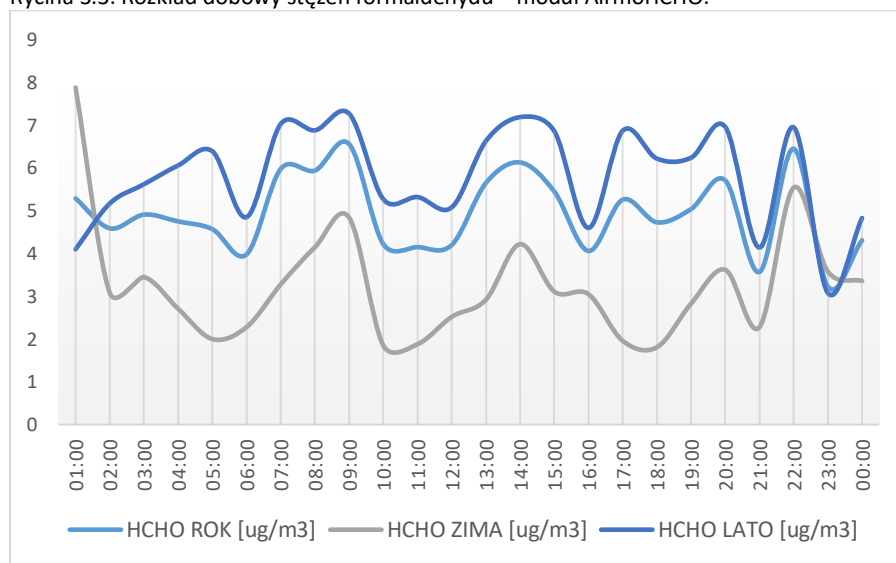
Rycina 3.2. Rozkład dobowy stężeń sumy związków $C_6 - C_{12}$ zalecanych do monitorowania, zgodnie z RMŚ 2012 poz. 1032 – moduł AirmoVOCC6-C12







Rycina 3.3. Rozkład dobowy stężeń formaldehydu – moduł AirmoHCHO.



ZAŁĄCZNIK 4

GRAFICZNE PRZEDSTAWIENIE WYNIKÓW POMIARÓW DLA PODSTAWOWYCH ZANIECZYSZCZEŃ POWIETRZA ORAZ DLA WĘGLOWODOROWYCH PREKURSORÓW OZONU – WYNIKI SEZONOWE, PRZEBIEGI DOBOWE ORAZ WPŁYW WARUNKÓW METEOROLOGICZNYCH DLA OKRESU OD 1.01.2020 DO 31.12.2020

Rycina 4.1. Stężenia średniomiesięczne zanotowane na stacji w Borach Tucholskich w 2020 roku.

Rycina 4.2. Stosunek stężeń dla sumy związków $C_2 - C_{12}$ do stężeń NO_x .

Rycina 4.3. Średnie stężenia dla poszczególnych okresów w roku dla 30 związków $C_2 - C_{12}$ zalecanych do monitorowania, zgodnie z RMKiŚ 2020 poz. 2279.

Rycina 4.4. Rozkład dobowy sumy stężeń jednogodzinnych dla $C_2 - C_6$ zalecanych do monitorowania, zgodnie z RMKiŚ 2020 poz. 2279 oraz O_3 i NO_2 , w okresie letnim w dniach 25/26 sierpnia 2020 na stacji w Borach Tucholskich.

Rycina 4.5. Rozkład dobowy sumy stężeń jednogodzinnych dla $C_2 - C_6$ zalecanych do monitorowania, zgodnie z RMKiŚ 2020 poz. 2279 oraz O_3 i NO_2 , w okresie zimowym w dniach 21/22 grudnia 2020 na stacji w Borach Tucholskich.

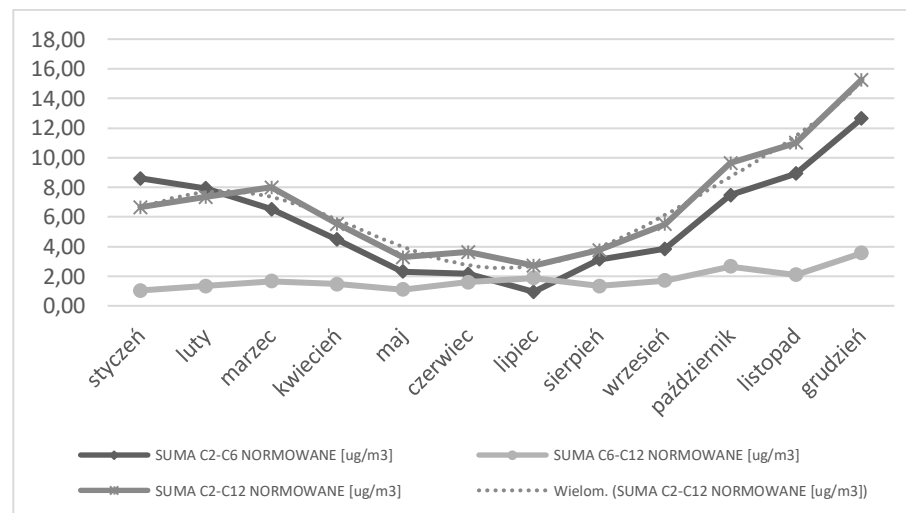
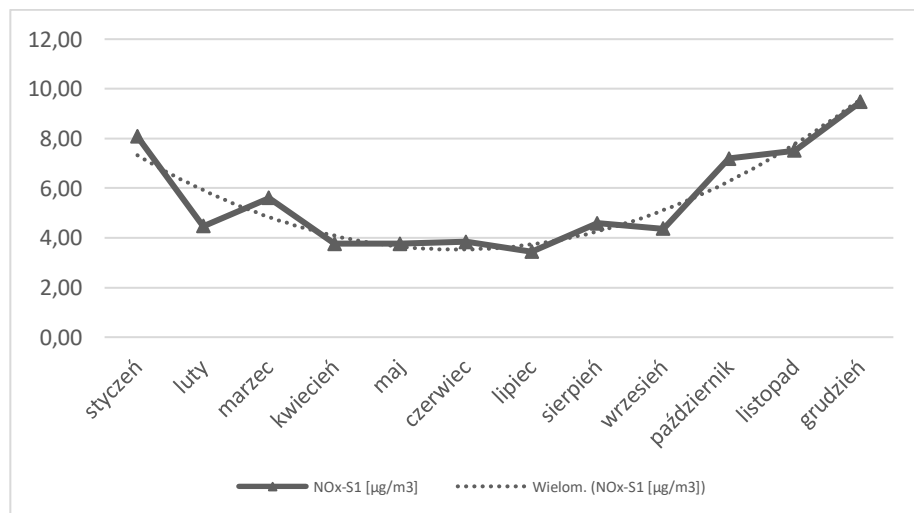
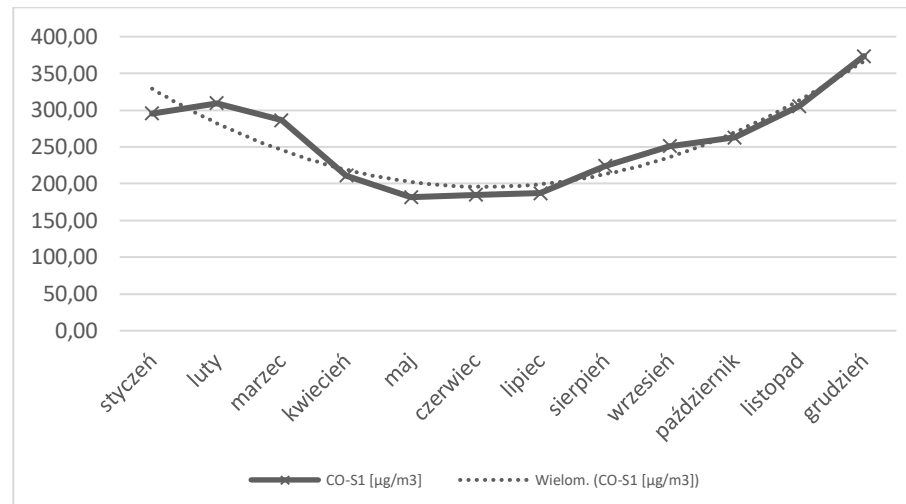
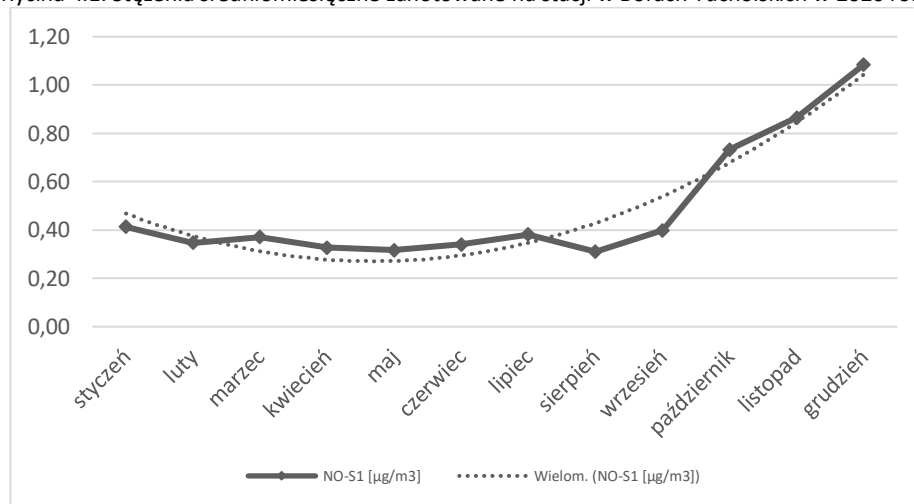
Rycina 4.6. Rozkład dobowy sumy stężeń jednogodzinnych dla $C_6 - C_{12}$ zalecanych do monitorowania, zgodnie z RMKiŚ 2020 poz. 2279 oraz O_3 i BTX, w okresie letnim w dniach 25/26 sierpnia 2020 na stacji w Borach Tucholskich.

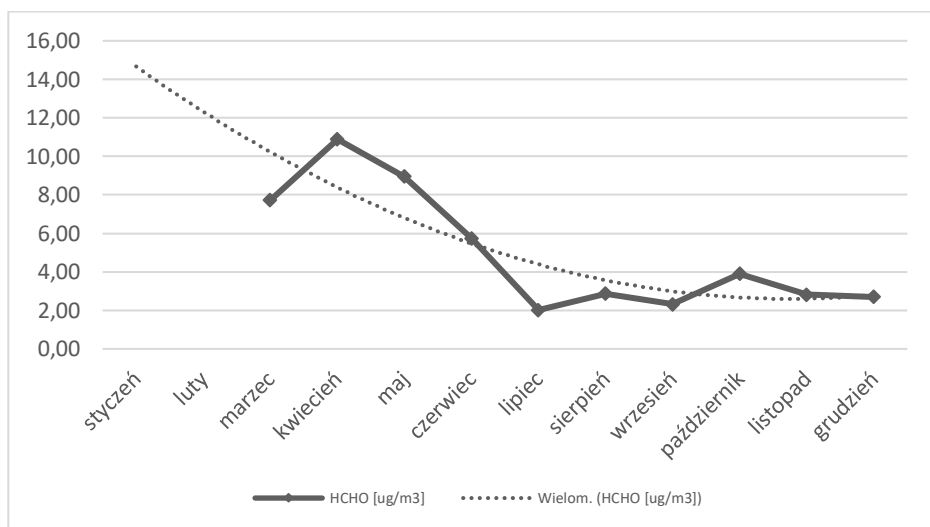
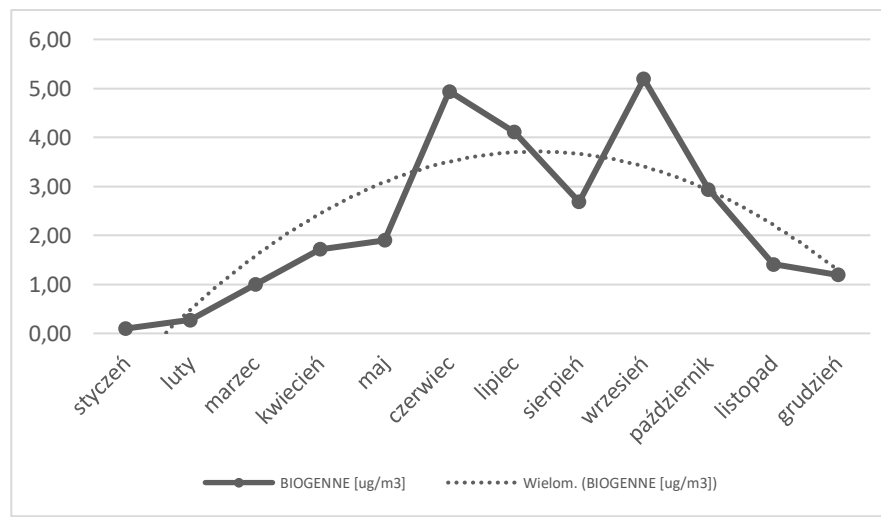
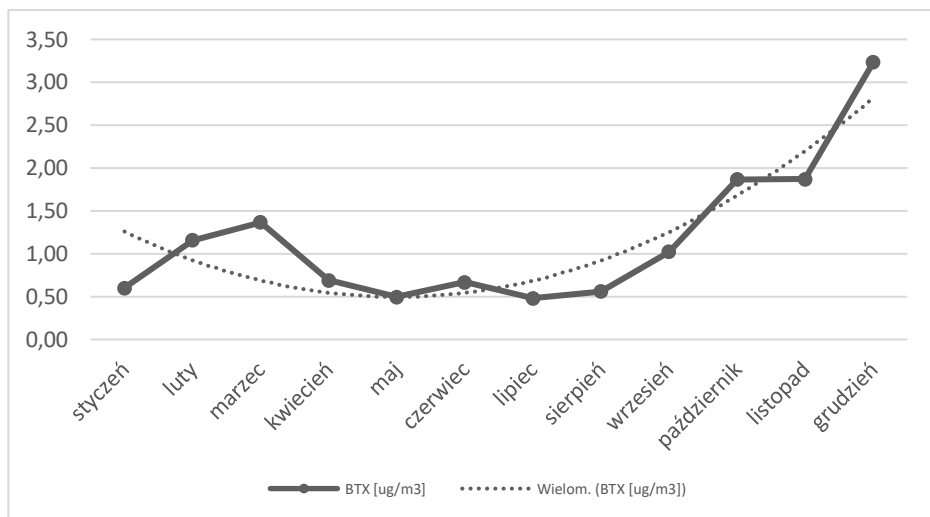
Rycina 4.7. Rozkład dobowy sumy stężeń jednogodzinnych dla $C_6 - C_{12}$ zalecanych do monitorowania, zgodnie z RMKiŚ 2020 poz. 2279 oraz O_3 i BTX, w okresie zimowym w dniach 21/22 grudnia 2020 na stacji w Borach Tucholskich.

Rycina 4.8. Zawartość procentowa dla $C_2 - C_{12}$, zalecanych do monitorowania, zgodnie z RMKiŚ 2020 poz. 2279, w poszczególnych miesiącach w roku.

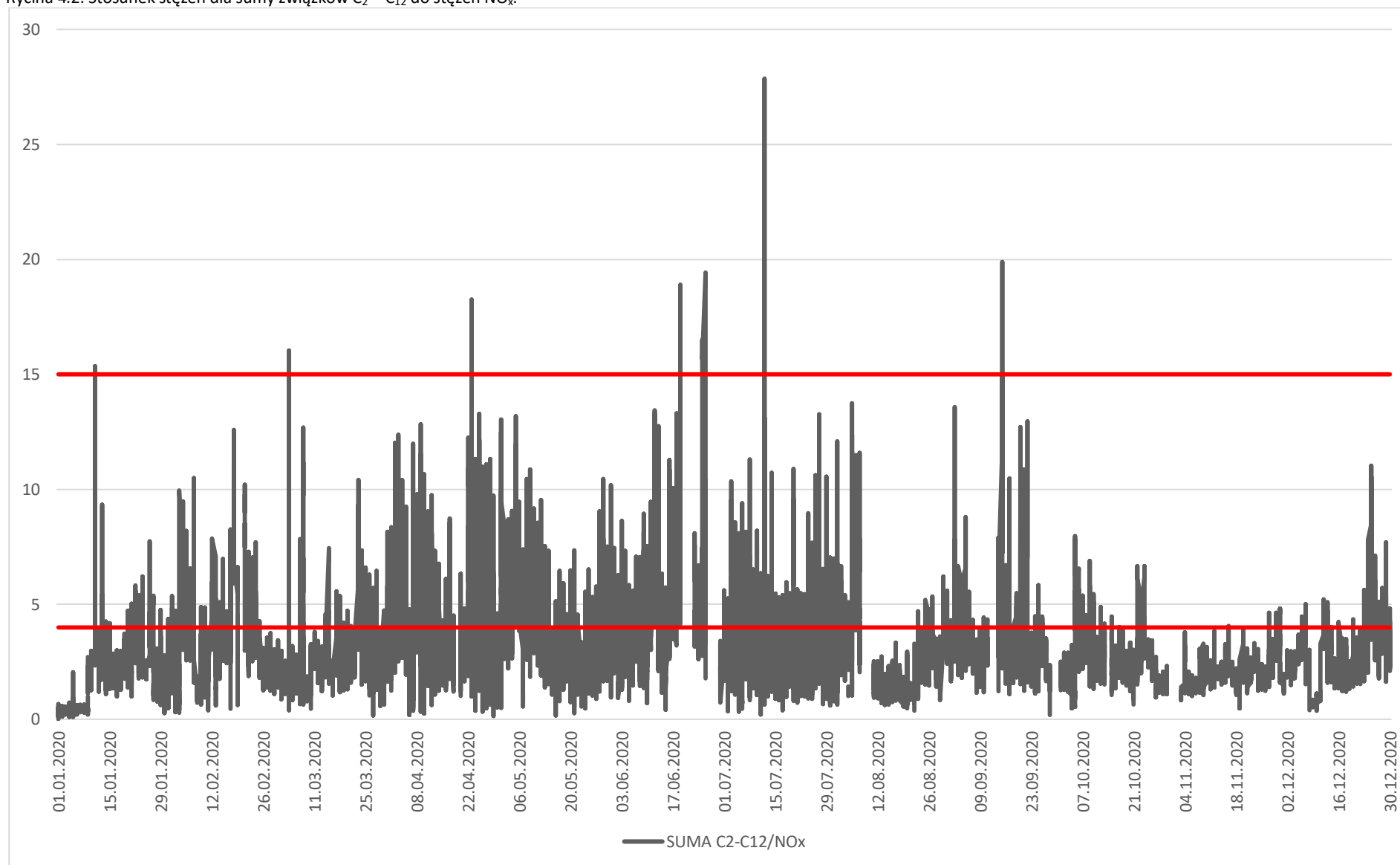
Rycina 4.9. Zawartość procentowa dla związków biogenych, w poszczególnych miesiącach w roku.

Rycina 4.1. Stężenia średniomiesięczne zanotowane na stacji w Borach Tucholskich w 2020 roku.

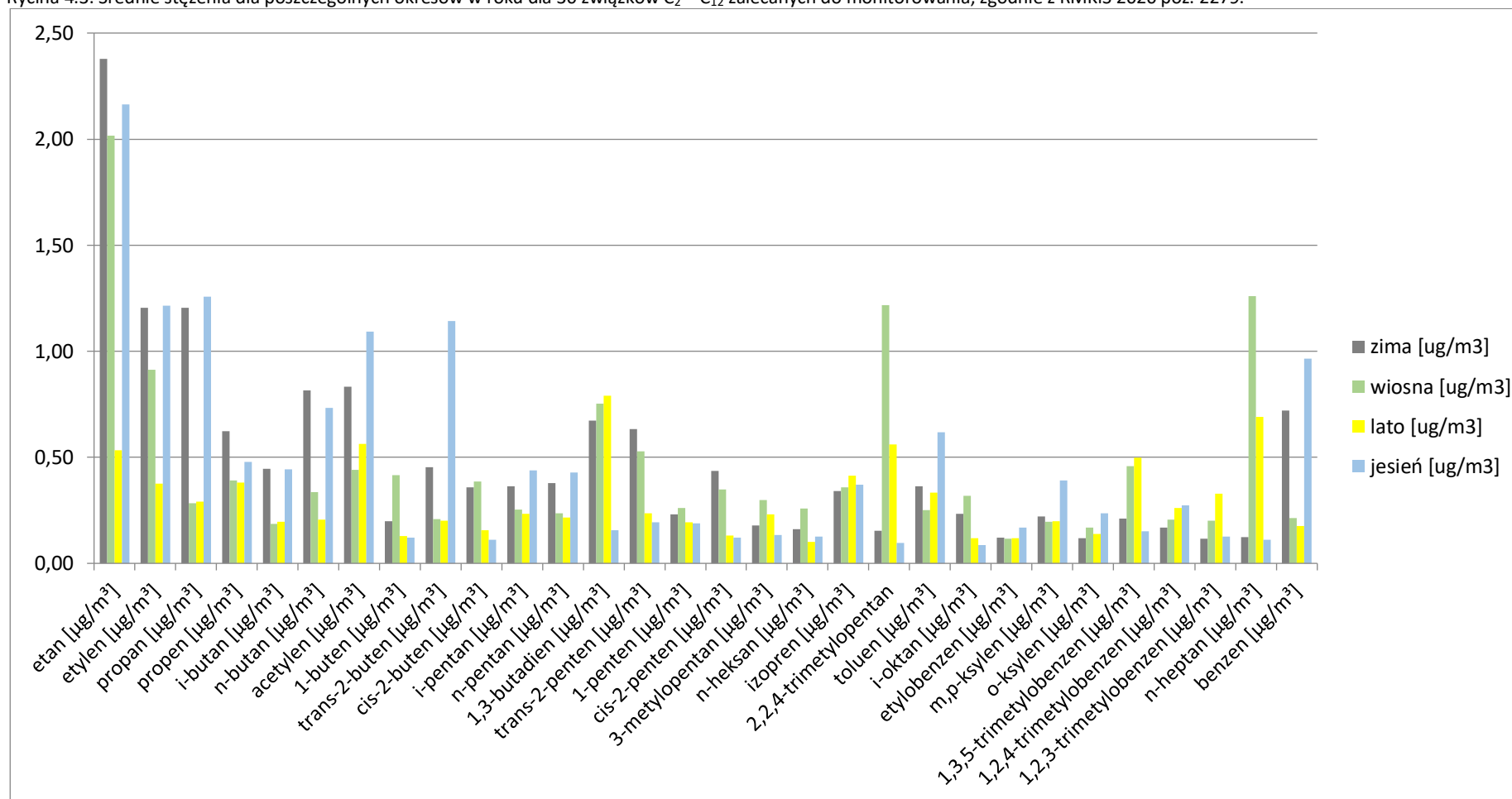




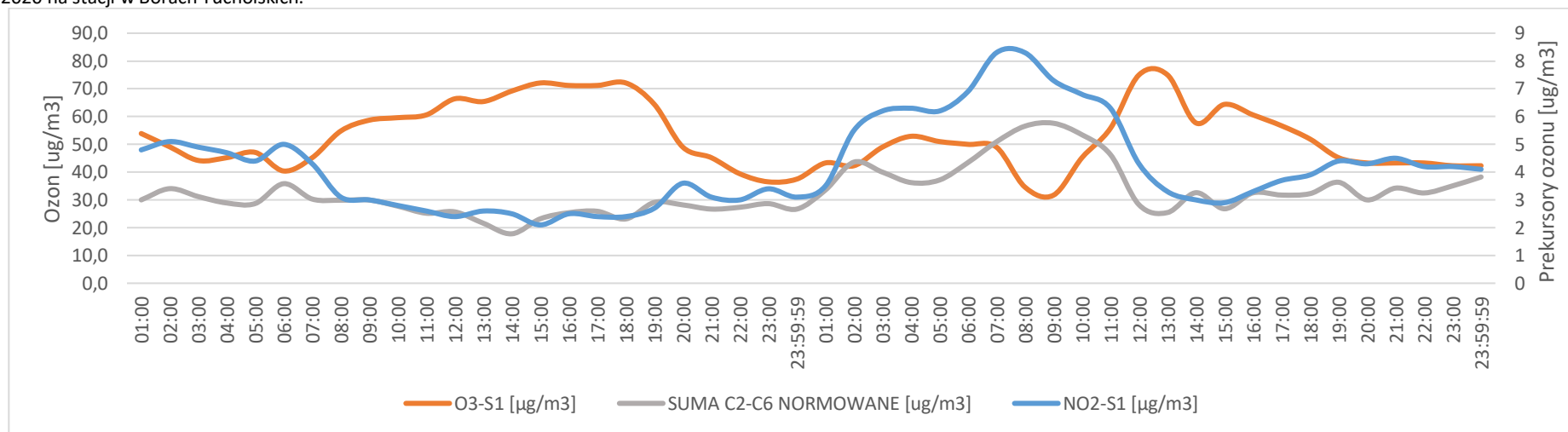
Rycina 4.2. Stosunek stężeń dla sumy związków $C_2 - C_{12}$ do stężeń NO_x .



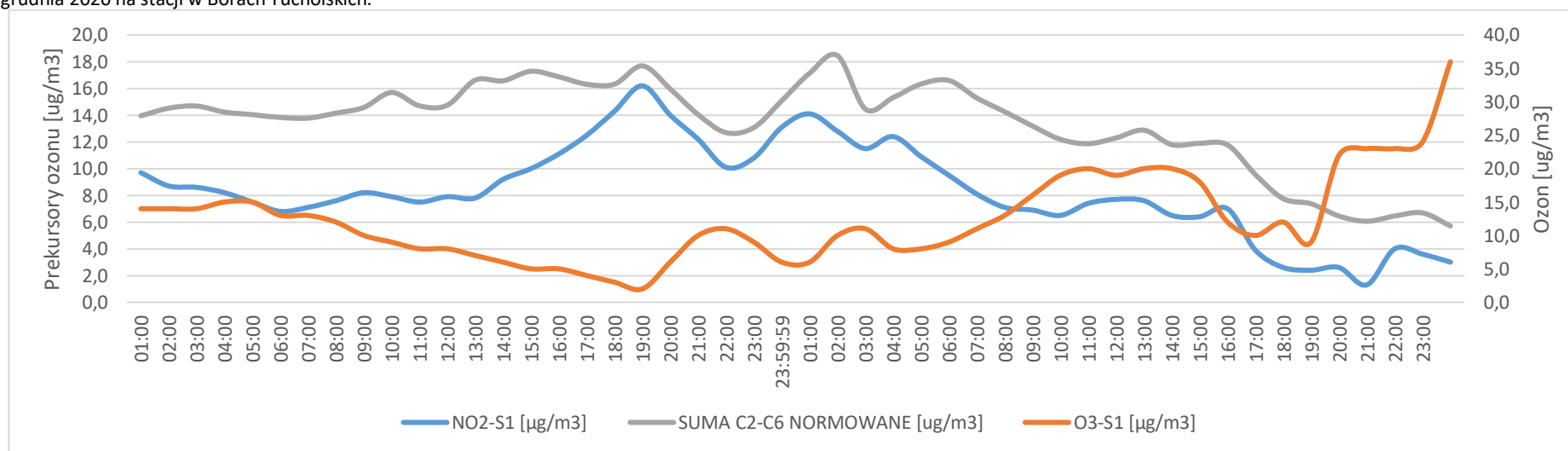
Rycina 4.3. Średnie stężenia dla poszczególnych okresów w roku dla 30 związków C₂ – C₁₂ zalecanych do monitorowania, zgodnie z RMKiŚ 2020 poz. 2279.



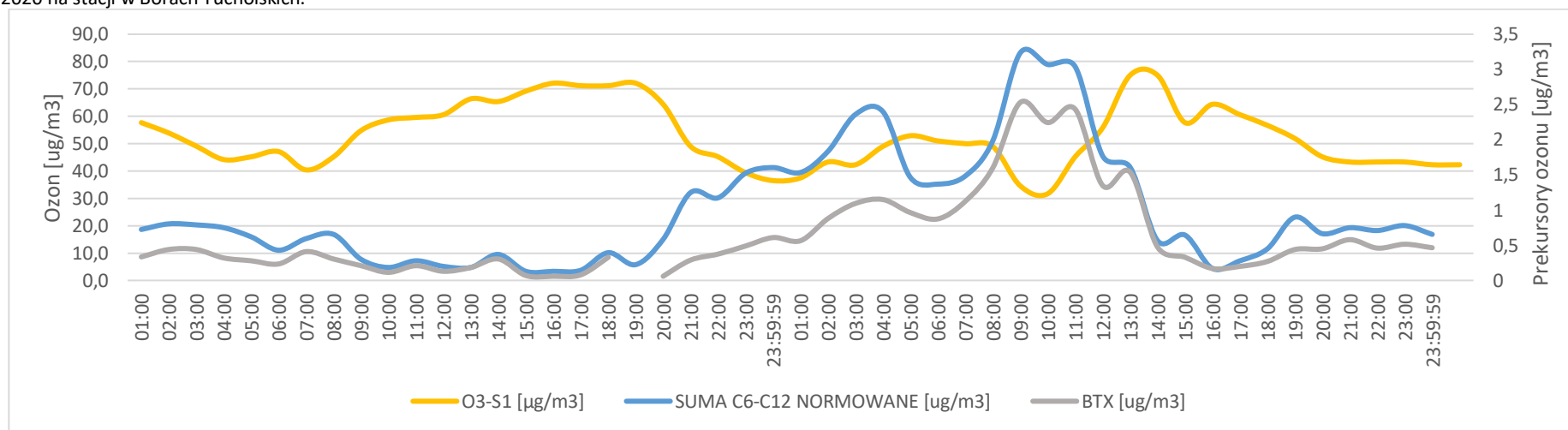
Rycina 4.4. Rozkład dobowy sumy stężeń jednogodzinnych dla $C_2 - C_6$ zalecanych do monitorowania, zgodnie z RMKiŚ 2020 poz. 2279 oraz O_3 i NO_2 , w okresie letnim w dniach 25/26 sierpnia 2020 na stacji w Borach Tucholskich.



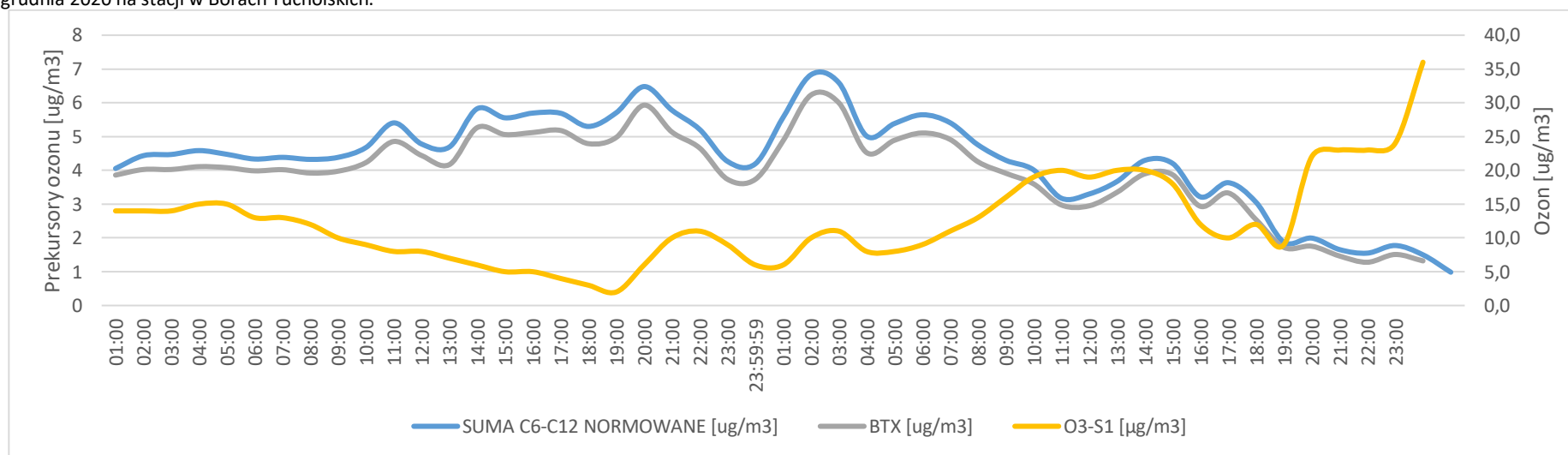
Rycina 4.5. Rozkład dobowy sumy stężeń jednogodzinnych dla $C_2 - C_6$ zalecanych do monitorowania, zgodnie z RMKiŚ 2020 poz. 2279 oraz O_3 i NO_2 , w okresie zimowym w dniach 21/22 grudnia 2020 na stacji w Borach Tucholskich.



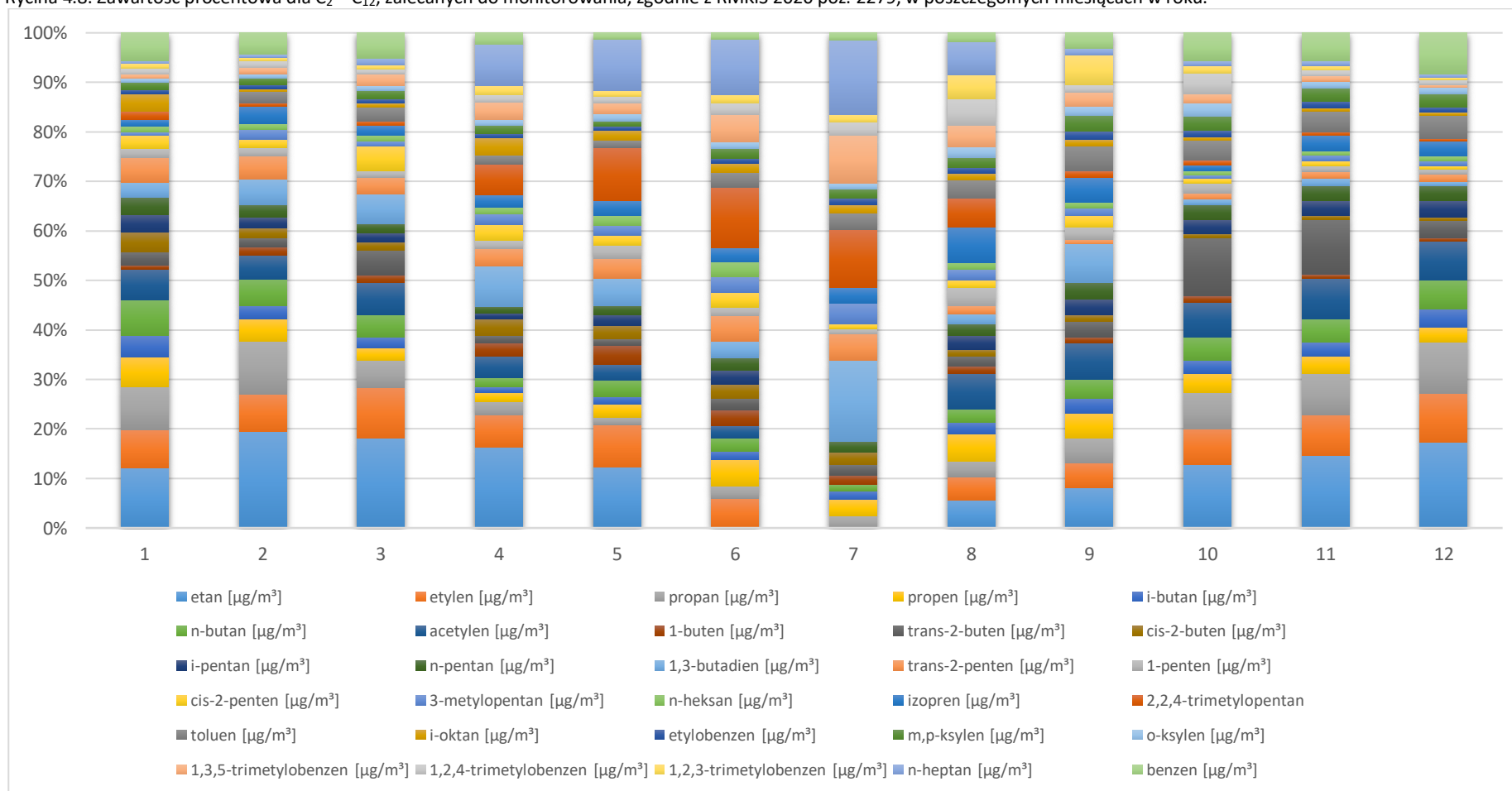
Rycina 4.6. Rozkład dobowy sumy stężeń jednogodzinnych dla C₆ – C₁₂ zalecanych do monitorowania, zgodnie z RMKiŚ 2020 poz. 2279 oraz O₃ i BTX, w okresie letnim w dniach 25/26 sierpnia 2020 na stacji w Borach Tucholskich.



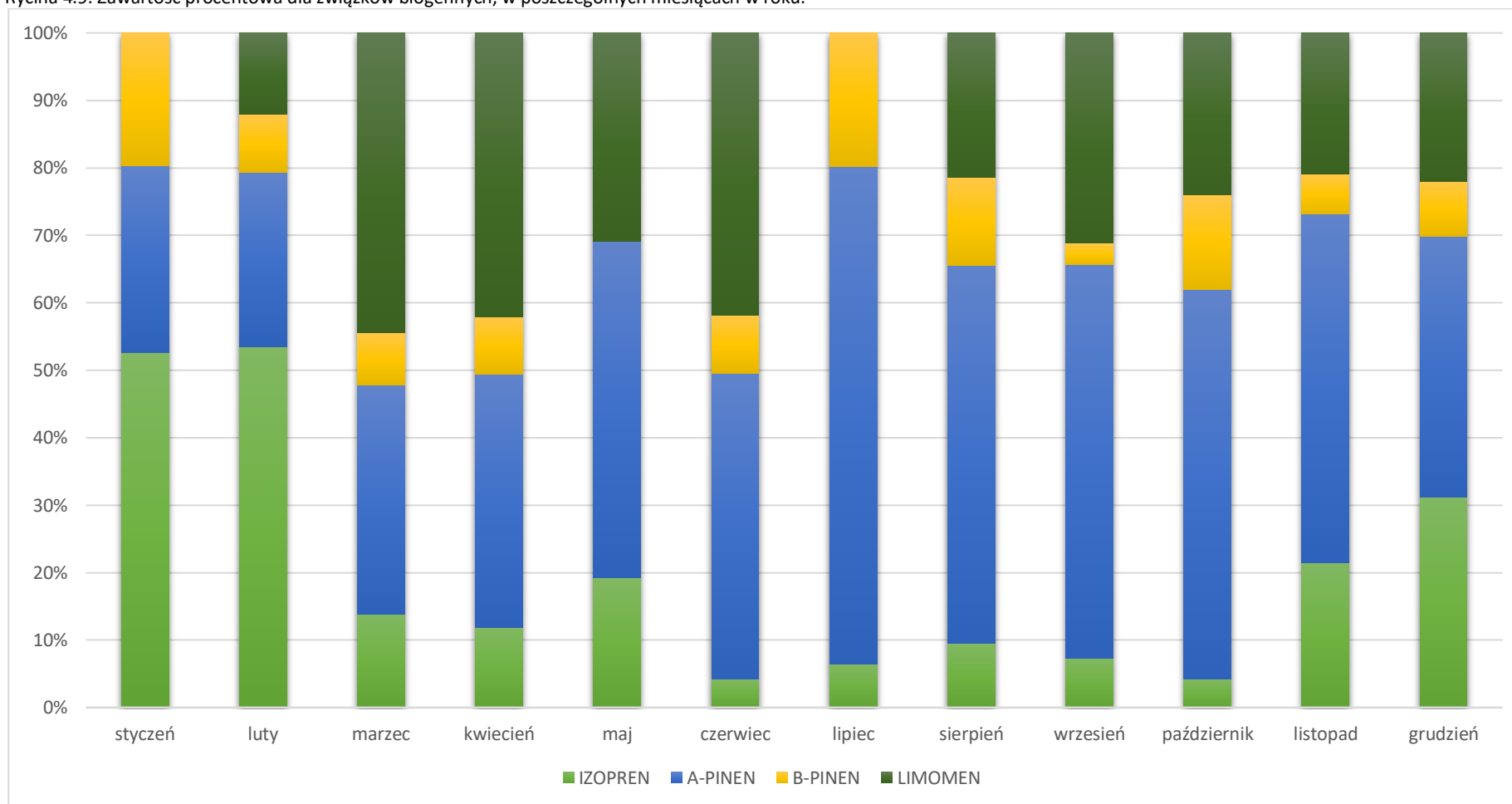
Rycina 4.7. Rozkład dobowy sumy stężeń jednogodzinnych dla C₆ – C₁₂ zalecanych do monitorowania, zgodnie z RMKiŚ 2020 poz. 2279 oraz O₃ i BTX, w okresie zimowym w dniach 21/22 grudnia 2020 na stacji w Borach Tucholskich.



Rycina 4.8. Zawartość procentowa dla C₂ – C₁₂, zalecanych do monitorowania, zgodnie z RMKiŚ 2020 poz. 2279, w poszczególnych miesiącach w roku.



Rycina 4.9. Zawartość procentowa dla związków biogenych, w poszczególnych miesiącach w roku.



ZAŁĄCZNIK 5

TABELARYCZNE I GRAFICZNE PRZEDSTAWIENIE WYNIKÓW ANALIZ STATYSTYCZNYCH DLA ZANIECZYSZCZEŃ POWIETRZA ORAZ DLA WĘGLOWODOROWYCH PREKURSORÓW OZONU – WYNIKI DLA OKRESU OD 1.01.2020 DO 31.12.2020

Tabela 5.1. Tabela parametrów statycznych wybranych substancji i parametrów meteorologicznych, mierzonych na stacji Bory Tucholskie Zielonka w 2020 roku.

Tabela 5.3. Tabela parametrów statycznych wybranych substancji i parametrów meteorologicznych, mierzonych na stacji Bory Tucholskie Zielonka, w poszczególnych miesiącach w 2020 roku.

Tabela 5.1. Tabela parametrów statycznych wybranych substancji i parametrów meteorologicznych, mierzonych na stacji Bory Tucholskie Zielonka w 2020 roku.

ROK	Nważnych	% Ważnych	Średnia	Minimum	Maksimum	Odch.std
ETAN	5262	59,9	1,87	0,18	5,73	1,01
ETYLEN	5323	60,6	0,97	0,1	6,15	0,74
PROPAN	6530	74,3	0,79	0,05	7,065	0,72
PROPEN	6878	78,3	0,45	0,06	7,285	0,36
I-BUTAN	4984	56,7	0,36	0,05	3	0,28
N-BUTAN	5625	64,0	0,56	0,05	2,385	0,38
ACETYLEN	5919	67,4	0,75	0,12	3	0,44
1-BUTEN	1962	22,3	0,17	0,04	1,65	0,20
TRANS-2-BUTEN	3066	34,9	0,79	0,05	13,185	1,14
CIS-2-BUTEN	767	8,7	0,15	0,04	1,91	0,16
I-PENTAN	5132	58,4	0,34	0,04	2,37	0,23
N-PENTAN	5766	65,6	0,33	0,04	2,46	0,24
1,3-BUTADIEN	1456	16,6	0,31	0,04	5,89	0,71
TRANS-2-PENTEN	297	3,4	0,25	0,04	1,89	0,36
1-PENTEN	671	7,6	0,22	0,04	1,71	0,23
CIS-2-PENTEN	230	2,6	0,16	0,04	0,87	0,16
I-HEKSAN	869	9,9	0,15	0,04	0,79	0,12
N-HEKSAN	3153	35,9	0,13	0,04	0,92	0,08
IZOPREN	3324	37,8	0,36	0,04	2,47	0,28
I-OKTAN	778	8,9	0,36	0,05	1,79	0,37
TOLUEN	5860	66,7	0,41	0,05	2,97	0,36
N-OKTAN	1210	13,8	0,53	0,05	7,46	1,06
ETYLOBENZEN	3562	40,5	0,14	0,05	1,485	0,11
M+P-KSYLENY	5523	62,9	0,27	0,05	5,055	0,31
O-KSYLEN	4570	52,0	0,17	0,05	1,605	0,15
135-TMB	4313	49,1	0,35	0,05	6,24	0,46
124-TMB	3281	37,3	0,24	0,05	21,15	0,65
123-TMB	2502	28,5	0,24	0,05	4,4	0,37
N-HEPTAN	1668	19,0	0,45	0,05	6,84	0,92
BENZEN	6282	71,5	0,56	0,05	4,115	0,60
NO	8583	97,7	0,49	0	8,7	0,56
NO2	8583	97,7	4,75	0,3	27,4	3,19
NOx	8583	97,7	5,51	0,5	31,3	3,64
CO	8494	96,7	256,38	102	676	82,56
O3	8443	96,1	49,52	0	143,4	28,44
HCHO	1718	19,6	4,94	0,1	38	6,86
TEMPERATURA POW.	7105	80,9	14,60	-6	37,4	8,09
WILGOTNOŚĆ	8141	92,7	65,76	0	100	25,80
PROMIENIOWANIE	8605	97,9	106,52	0	919	192,31
SUMA C2-C6 NORM.	7364	83,8	5,70	0,05	22,915	4,28
SUMA C6-C12 NORM.	7509	85,5	1,43	0	21,905	1,42
SUMA C2-C12 NORM.	7998	91,0	6,59	0	32,37	5,07
SUMA C2-C6	7364	83,8	8,43	0,05	32,9	5,08
SUMA C6-C12	7531	85,7	7,63	0,11	71,955	6,93
SUMA C2-C12	8000	91,1	14,94	0,095	78,235	9,30
BTX	7287	82,9	1,21	0,05	11,915	1,31
BIOGENNE	7364	83,8	5,70	0,05	22,915	4,28

Tabela 5.3. Tabela parametrów statycznych wybranych substancji i parametrów meteorologicznych, mierzonych na stacji Bory Tucholskie Zielonka, w poszczególnych miesiącach w 2020 roku.

STYCZEŃ	Nważnych	% Ważnych	Średnia	Minimum	Maksimum	Odch.std
ETAN	469	63,1	1,75	0,935	3,395	0,51
ETYLEN	367	49,4	1,10	0,15	3,52	0,79
PROPAN	483	65,0	1,26	0,515	3,05	0,44
PROPEN	483	65,0	0,85	0,06	2,015	0,39
I-BUTAN	478	64,3	0,62	0,24	1,85	0,30
N-BUTAN	478	64,3	1,05	0,45	2,385	0,37
ACETYLEN	483	65,0	0,90	0,28	2,58	0,55
1-BUTEN	176	23,7	0,11	0,04	0,37	0,05
TRANS-2-BUTEN	15	2,0	0,40	0,05	2,14	0,60
CIS-2-BUTEN	10	1,3	0,56	0,12	1,91	0,55
I-PENTAN	477	64,2	0,52	0,185	2,315	0,25
N-PENTAN	483	65,0	0,49	0,15	1,84	0,28
1,3-BUTADIEN	179	24,1	0,45	0,04	5,89	0,74
TRANS-2-PENTEN	17	2,3	0,72	0,05	1,89	0,64
1-PENTEN	14	1,9	0,26	0,05	0,81	0,25
CIS-2-PENTEN	7	0,9	0,38	0,05	0,71	0,23
I-HEKSAN	89	12,0	0,10	0,05	0,36	0,04
N-HEKSAN	338	45,5	0,16	0,05	0,675	0,09
IZOPREN	5	0,7	0,21	0,1	0,42	0,14
I-OKTAN	492	66,2	0,52	0,06	1,79	0,39
TOLUEN	0	0,0				
N-OKTAN	4	0,5	0,24	0,21	0,25	0,02
ETYLOBENZEN	217	29,2	0,12	0,05	0,59	0,06
M+P-KSYLENY	600	80,8	0,22	0,05	2,485	0,25
O-KSYLEN	419	56,4	0,11	0,05	0,87	0,07
135-TMB	213	28,7	0,12	0,06	0,64	0,07
124-TMB	265	35,7	0,17	0,05	21,15	1,29
123-TMB	275	37,0	0,14	0,06	0,45	0,07
N-HEPTAN	83	11,2	0,09	0,05	0,71	0,07
BENZEN	239	32,2	0,81	0,14	3,23	0,56
NO	743	100,0	0,41	0	6,1	0,49
NO2	743	100,0	7,44	0,3	27,4	5,17
NOx	743	100,0	8,09	0,5	30,3	5,52
CO	743	100,0	295,66	173	607	83,65
O3	743	100,0	40,46	6	81	17,17
HCHO	0	0,0				
TEMPERATURA POW.	743	100,0	8,56	0,6	17,6	3,21
WILGOTNOŚĆ	743	100,0	82,11	41	100	14,20
PROMIENIOWANIE	743	100,0	16,64	0	462	41,94
SUMA C2-C6 NORM.	483	65,0	8,61	1,51	21,47	3,73
SUMA C6-C12 NORM.	738	99,3	0,69	0	21,615	1,12
SUMA C2-C12 NORM.	740	99,6	6,31	0	27,735	5,13
SUMA C2-C6	483	65,0	9,61	2,76	24,1	4,17
SUMA C6-C12	739	99,5	6,48	0,11	39,1	5,69
SUMA C2-C12	741	99,7	12,73	0,35	53,82	9,86
BTX	656	88,3	0,60	0,05	4,46	0,73
BIOGENNE	122	16,4	0,10	0,05	0,42	0,06

LUTY	Nważnych	% Ważnych	Średnia	Minimum	Maksimum	Odch.std
ETAN	469	67,4	2,88	1,01	5,58	0,77
ETYLEN	368	52,9	1,11	0,11	5,335	0,67
PROPAN	421	60,5	1,59	0,34	4,815	1,02
PROPEN	483	69,4	0,67	0,17	7,285	0,86
I-BUTAN	342	49,1	0,40	0,21	1,44	0,16
N-BUTAN	289	41,5	0,78	0,35	1,81	0,14
ACETYLEN	488	70,1	0,72	0,26	2,935	0,36
1-BUTEN	92	13,2	0,26	0,05	1,38	0,30
TRANS-2-BUTEN	40	5,7	0,27	0,05	1,1	0,25
CIS-2-BUTEN	40	5,7	0,29	0,05	0,86	0,22
I-PENTAN	200	28,7	0,33	0,18	0,82	0,09
N-PENTAN	477	68,5	0,38	0,065	1,745	0,26
1,3-BUTADIEN	81	11,6	0,75	0,06	3,41	0,92
TRANS-2-PENTEN	8	1,1	0,70	0,1	1,83	0,67
1-PENTEN	5	0,7	0,25	0,05	0,48	0,17
CIS-2-PENTEN	6	0,9	0,25	0,05	0,73	0,25
I-HEKSAN	15	2,2	0,29	0,06	0,72	0,20
N-HEKSAN	193	27,7	0,17	0,05	0,74	0,13
IZOPREN	10	1,4	0,54	0,1	1,66	0,47
I-OKTAN	35	5,0	0,09	0,06	0,47	0,07
TOLUEN	635	91,2	0,34	0,05	2,3	0,31
N-OKTAN	66	9,5	0,09	0,06	0,915	0,11
ETYLOBENZEN	330	47,4	0,12	0,06	0,895	0,09
M+P-KSYLENY	532	76,4	0,20	0,06	2,155	0,20
O-KSYLEN	293	42,1	0,12	0,06	0,99	0,09
135-TMB	330	47,4	0,18	0,06	2,02	0,27
124-TMB	156	22,4	0,20	0,06	14,78	1,18
123-TMB	53	7,6	0,10	0,06	0,24	0,05
N-HEPTAN	107	15,4	0,09	0,06	0,28	0,03
BENZEN	532	76,4	0,65	0,135	3,11	0,52
NO	689	99,0	0,35	0	3	0,29
NO2	689	99,0	3,92	0,3	12,1	2,14
NOx	689	99,0	4,46	0,8	16,7	2,36
CO	689	99,0	309,18	187	643	81,09
O3	689	99,0	58,87	7	99	13,11
HCHO	0	0,0				
TEMPERATURA POW.	691	99,3	9,75	-1,3	21,1	3,90
WILGOTNOŚĆ	688	98,9	67,32	10	100	19,67
PROMIENIOWANIE	691	99,3	46,18	0	445	86,72
SUMA C2-C6 NORM.	488	70,1	7,93	0,83	22,915	3,04
SUMA C6-C12 NORM.	643	92,4	1,00	0	14,78	1,17
SUMA C2-C12 NORM.	645	92,7	6,99	0	25,295	4,60
SUMA C2-C6	488	70,1	10,90	2,08	28,88	4,63
SUMA C6-C12	643	92,4	5,43	0,44	39,035	4,59
SUMA C2-C12	645	92,7	13,66	0,9	44,765	6,91
BTX	641	92,1	1,16	0,09	6,2	1,11
BIOGENNE	450	64,7	0,27	0,05	4,19	0,45

MARZEC	Nważnych	% Ważnych	Średnia	Minimum	Maksimum	Odch.std
ETAN	528	70,7	2,50	0,8	4,845	0,50
ETYLEN	579	77,5	1,41	0,18	4,98	0,74
PROPAN	682	91,3	0,76	0,235	2,95	0,27
PROPEN	661	88,5	0,35	0,07	1,3	0,19
I-BUTAN	587	78,6	0,32	0,07	1,325	0,17
N-BUTAN	583	78,0	0,62	0,26	1,855	0,25
ACETYLEN	563	75,4	0,88	0,36	2,4	0,32
1-BUTEN	102	13,7	0,23	0,05	1,65	0,28
TRANS-2-BUTEN	27	3,6	0,69	0,05	3,79	1,00
CIS-2-BUTEN	36	4,8	0,23	0,05	1,64	0,33
I-PENTAN	549	73,5	0,25	0,065	1,18	0,14
N-PENTAN	655	87,7	0,27	0,05	1,28	0,20
1,3-BUTADIEN	106	14,2	0,82	0,05	5,63	1,26
TRANS-2-PENTEN	4	0,5	0,48	0,22	0,75	0,22
1-PENTEN	3	0,4	0,18	0,05	0,33	0,14
CIS-2-PENTEN	1	0,1	0,68	0,68	0,68	
I-HEKSAN	25	3,3	0,14	0,05	0,57	0,12
N-HEKSAN	197	26,4	0,16	0,06	0,475	0,09
IZOPREN	473	63,3	0,28	0,06	1,84	0,31
I-OKTAN	34	4,6	0,10	0,06	0,31	0,06
TOLUEN	647	86,6	0,39	0,06	1,85	0,32
N-OKTAN	69	9,2	0,13	0,06	1,76	0,21
ETYLOBENZEN	358	47,9	0,12	0,06	0,54	0,07
M+P-KSYLENY	478	64,0	0,24	0,06	2,21	0,22
O-KSYLEN	325	43,5	0,13	0,06	0,7	0,08
135-TMB	490	65,6	0,33	0,06	4,33	0,43
124-TMB	198	26,5	0,13	0,06	2,83	0,21
123-TMB	25	3,3	0,11	0,06	0,32	0,07
N-HEPTAN	112	15,0	0,19	0,06	2,06	0,32
BENZEN	683	91,4	0,71	0,165	2,865	0,48
NO	741	99,2	0,37	0	3,5	0,39
NO2	741	99,2	5,02	0,5	26,1	3,18
NOx	741	99,2	5,60	0,6	26,3	3,45
CO	742	99,3	286,50	179	529	60,53
O3	707	94,6	62,65	9	126	21,06
HCHO	22	2,9	7,72	0,33	33,82	10,74
TEMPERATURA POW.	744	99,6	10,00	-6	28,5	6,07
WILGOTNOŚĆ	672	90,0	56,52	0	100	29,22
PROMIENIOWANIE	744	99,6	114,43	0	749	187,33
UMA C2-C6 NORM.	696	93,2	6,53	0,05	16,705	2,57
SUMA C6-C12 NORM.	702	94,0	1,29	0	8,735	1,07
SUMA C2-C12 NORM.	714	95,6	7,64	0,24	21,53	3,31
SUMA C2-C6	696	93,2	8,01	0,05	23,88	3,46
SUMA C6-C12	707	94,6	4,93	0,29	26,215	3,66
SUMA C2-C12	714	95,6	12,68	0,955	33,515	6,04
BTX	686	91,8	1,37	0,18	6,64	1,10
BIOGENNE	713	95,4	1,00	0,065	6,965	1,23

KWIECIEŃ	Nważnych	% Ważnych	Średnia	Minimum	Maksimum	Odch.std
ETAN	506	70,3	2,28	0,55	5,73	0,49
ETYLEN	359	49,9	0,90	0,17	4,79	0,49
PROPAN	607	84,3	0,38	0,09	1,445	0,17
PROPEN	605	84,0	0,25	0,115	1,34	0,11
I-BUTAN	479	66,5	0,15	0,05	0,66	0,09
N-BUTAN	549	76,3	0,26	0,06	0,86	0,14
ACETYLEN	367	51,0	0,62	0,15	1,62	0,17
1-BUTEN	24	3,3	0,37	0,06	1,55	0,44
TRANS-2-BUTEN	78	10,8	0,21	0,05	2,35	0,32
CIS-2-BUTEN	14	1,9	0,48	0,05	1,42	0,44
I-PENTAN	320	44,4	0,16	0,05	1,32	0,12
N-PENTAN	374	51,9	0,19	0,05	1,055	0,13
1,3-BUTADIEN	16	2,2	1,13	0,04	3,81	1,36
TRANS-2-PENTEN	12	1,7	0,50	0,07	1,54	0,57
1-PENTEN	10	1,4	0,23	0,08	0,65	0,17
CIS-2-PENTEN	6	0,8	0,46	0,05	0,78	0,35
I-HEKSAN	20	2,8	0,29	0,05	0,79	0,23
N-HEKSAN	76	10,6	0,19	0,05	0,92	0,15
IZOPREN	585	81,3	0,34	0,145	0,82	0,13
I-OKTAN	1	0,1	0,48	0,48	0,48	
TOLUEN	491	68,2	0,25	0,06	1,32	0,19
N-OKTAN	182	25,3	0,88	0,06	5,17	1,15
ETYLOBENZEN	137	19,0	0,13	0,06	0,52	0,08
M+P-KSYLENY	302	41,9	0,22	0,06	1,87	0,22
O-KSYLEN	181	25,1	0,18	0,06	0,92	0,17
135-TMB	433	60,1	0,49	0,07	3,525	0,63
124-TMB	74	10,3	0,20	0,07	3,18	0,37
123-TMB	5	0,7	0,26	0,09	0,46	0,14
N-HEPTAN	108	15,0	1,16	0,07	6,4	1,31
BENZEN	659	91,5	0,33	0,06	1,87	0,27
NO	719	99,9	0,33	0	2,1	0,23
NO2	719	99,9	3,25	0,7	11,5	1,56
NOx	719	99,9	3,77	1,1	13,5	1,72
CO	719	99,9	211,10	136	564	43,18
O3	720	100,0	77,35	15	133	20,76
HCHO	224	31,1	10,88	0,13	37,883	9,36
TEMPERATURA POW.	720	100,0	15,34	-2,2	37,4	8,50
WILGOTNOŚĆ	514	71,4	35,88	0	92	22,13
PROMIENIOWANIE	720	100,0	183,83	0	811	248,15
SUMA C2-C6 NORM.	607	84,3	4,47	0,72	13,5	1,83
SUMA C6-C12 NORM.	664	92,2	1,28	0,07	8,27	1,32
SUMA C2-C12 NORM.	667	92,6	5,34	0,1	16,815	2,82
SUMA C2-C6	607	84,3	11,94	0,85	32,9	6,19
SUMA C6-C12	664	92,2	5,20	0,25	27,255	4,05
SUMA C2-C12	667	92,6	16,04	0,615	46,4	8,47
BTX	662	91,9	0,69	0,065	4,025	0,65
BIOGENNE	666	92,5	1,72	0,095	12,045	2,00

MAJ	Nważnych	% Ważnych	Średnia	Minimum	Maksimum	Odch.std
ETAN	189	25,4	1,75	0,57	2,505	0,32
ETYLEN	157	21,1	1,24	0,635	2,215	0,30
PROPAN	489	65,7	0,22	0,06	1,82	0,19
PROPEN	530	71,2	0,38	0,075	2,5	0,47
I-BUTAN	92	12,4	0,23	0,07	0,91	0,15
N-BUTAN	320	43,0	0,47	0,07	2,34	0,45
ACETYLEN	699	94,0	0,45	0,12	0,96	0,15
1-BUTEN	169	22,7	0,56	0,07	1,51	0,32
TRANS-2-BUTEN	12	1,6	0,18	0,07	0,46	0,10
CIS-2-BUTEN	13	1,7	0,40	0,07	1,03	0,31
I-PENTAN	176	23,7	0,32	0,07	2,27	0,34
N-PENTAN	185	24,9	0,26	0,07	1,03	0,18
1,3-BUTADIEN	8	1,1	0,79	0,05	2,7	0,86
TRANS-2-PENTEN	5	0,7	0,57	0,06	1,53	0,63
1-PENTEN	6	0,8	0,38	0,08	0,73	0,29
CIS-2-PENTEN	8	1,1	0,30	0,06	0,78	0,24
I-HEKSAN	4	0,5	0,28	0,08	0,55	0,23
N-HEKSAN	24	3,2	0,28	0,09	0,67	0,15
IZOPREN	236	31,7	0,44	0,09	1,96	0,23
I-OKTAN	7	0,9	0,29	0,07	0,64	0,21
TOLUEN	520	69,9	0,21	0,06	1,395	0,17
N-OKTAN	87	11,7	1,53	0,07	7,46	1,90
ETYLOBENZEN	113	15,2	0,11	0,06	0,32	0,05
M+P-KSYLENY	309	41,5	0,16	0,06	0,65	0,12
O-KSYLEN	290	39,0	0,20	0,06	0,98	0,19
135-TMB	246	33,1	0,32	0,07	1,535	0,29
124-TMB	110	14,8	0,18	0,07	2,075	0,28
123-TMB	187	25,1	0,17	0,07	0,73	0,12
N-HEPTAN	109	14,7	1,49	0,07	6,53	1,46
BENZEN	637	85,6	0,18	0,06	0,98	0,13
NO	744	100,0	0,32	0	1,4	0,22
NO2	744	100,0	3,27	1,1	12,8	1,61
NOx	744	100,0	3,77	1,3	14,2	1,75
CO	744	100,0	181,69	120	373	32,26
O3	744	100,0	66,52	3	133,5	21,38
HCHO	209	28,1	8,96	0,17	35,39	8,43
TEMPERATURA POW.	744	100,0	18,95	2,6	35,2	6,65
WILGOTNOŚĆ	685	92,1	54,03	0	100	29,94
PROMIENIOWANIE	744	100,0	175,56	0	904	235,55
SUMA C2-C6 NORM.	715	96,1	2,31	0,43	8,71	1,42
SUMA C6-C12 NORM.	705	94,8	0,94	0	7,575	1,20
SUMA C2-C12 NORM.	737	99,1	3,14	0,075	12	2,03
SUMA C2-C6	715	96,1	7,92	0,7	29,255	5,89
SUMA C6-C12	720	96,8	6,00	0,17	29,175	4,37
SUMA C2-C12	738	99,2	13,52	0,38	43,145	7,47
BTX	692	93,0	0,49	0,06	2,69	0,43
BIOGENNE	728	97,8	1,90	0,1	16,32	2,22

CZERWIEC	Nważnych	% Ważnych	Średnia	Minimum	Maksimum	Odch.std
ETAN	0	0,0				
ETYLEN	391	54,3	0,60	0,13	1,55	0,27
PROPAN	319	44,3	0,25	0,06	1,345	0,17
PROPEN	402	55,8	0,54	0,11	2,985	0,45
I-BUTAN	274	38,1	0,18	0,05	0,98	0,12
N-BUTAN	320	44,4	0,28	0,07	1,3	0,17
ACETYLEN	480	66,7	0,24	0,14	0,835	0,07
1-BUTEN	13	1,8	0,32	0,08	0,825	0,22
TRANS-2-BUTEN	42	5,8	0,25	0,06	0,73	0,14
CIS-2-BUTEN	15	2,1	0,29	0,05	1,01	0,26
I-PENTAN	332	46,1	0,28	0,06	1,71	0,22
N-PENTAN	333	46,3	0,26	0,06	2,46	0,21
1,3-BUTADIEN	17	2,4	0,33	0,07	0,85	0,24
TRANS-2-PENTEN	16	2,2	0,52	0,07	1,79	0,53
1-PENTEN	23	3,2	0,18	0,07	0,43	0,09
CIS-2-PENTEN	15	2,1	0,29	0,05	0,87	0,22
I-HEKSAN	13	1,8	0,32	0,13	0,69	0,19
N-HEKSAN	16	2,2	0,30	0,05	0,635	0,22
IZOPREN	165	22,9	0,29	0,05	1,39	0,22
I-OKTAN	8	1,1	0,18	0,08	0,29	0,08
TOLUEN	440	61,1	0,30	0,06	1,125	0,23
N-OKTAN	64	8,9	1,24	0,07	5,84	1,51
ETYLOBENZEN	200	27,8	0,11	0,065	0,42	0,05
M+P-KSYLENY	413	57,4	0,20	0,07	1,3	0,15
O-KSYLEN	375	52,1	0,13	0,06	0,45	0,06
135-TMB	398	55,3	0,56	0,07	6,24	0,69
124-TMB	208	28,9	0,24	0,07	0,865	0,17
123-TMB	213	29,6	0,17	0,07	0,71	0,12
N-HEPTAN	72	10,0	1,13	0,07	4,5	1,13
BENZEN	395	54,9	0,13	0,06	0,7	0,07
NO	720	100,0	0,34	0	6,3	0,38
NO2	720	100,0	3,31	1,3	11,5	1,35
NOx	720	100,0	3,84	1,5	13,2	1,57
CO	625	86,8	184,99	102	306	41,77
O3	719	99,9	61,72	0	121,1	25,28
HCHO	143	19,9	5,75	0,13	38	6,88
TEMPERATURA POW.	258	35,8	23,23	8,9	35,1	5,76
WILGOTNOŚĆ	720	100,0	66,07	10	100	27,59
PROMIENIOWANIE	720	100,0	184,19	0	919	251,50
SUMA C2-C6 NORM.	493	68,5	2,16	0,095	6,59	1,15
SUMA C6-C12 NORM.	507	70,4	1,33	0	8,615	1,25
SUMA C2-C12 NORM.	516	71,7	3,37	0,095	10,905	1,92
SUMA C2-C6	493	68,5	7,08	0,095	29,76	5,24
SUMA C6-C12	507	70,4	11,22	0,99	69,035	8,98
SUMA C2-C12	516	71,7	17,79	0,095	77,7	11,24
BTX	502	69,7	0,67	0,06	2,525	0,49
BIOGENNE	511	71,0	4,94	0,13	48	6,14

LIPIEC	Nważnych	% Ważnych	Średnia	Minimum	Maksimum	Odch.std
ETAN	0	0,0				
ETYLEN	0	0,0				
PROPAN	383	53,2	0,23	0,05	1,06	0,15
PROPEN	545	75,7	0,33	0,1	0,83	0,12
I-BUTAN	9	1,3	0,17	0,05	0,52	0,16
N-BUTAN	5	0,7	0,12	0,05	0,25	0,08
ACETYLEN	0	0,0				
1-BUTEN	2	0,3	0,18	0,15	0,21	0,04
TRANS-2-BUTEN	673	93,5	0,21	0,065	1,355	0,08
CIS-2-BUTEN	5	0,7	0,26	0,04	0,595	0,22
I-PENTAN	0	0,0				
N-PENTAN	251	34,9	0,20	0,05	0,785	0,12
1,3-BUTADIEN	13	1,8	1,59	0,07	5,25	1,83
TRANS-2-PENTEN	9	1,3	0,52	0,07	1,65	0,56
1-PENTEN	4	0,6	0,11	0,05	0,25	0,10
CIS-2-PENTEN	2	0,3	0,09	0,07	0,1	0,02
I-HEKSAN	5	0,7	0,41	0,1	0,75	0,27
N-HEKSAN	0	0,0				
IZOPREN	519	72,1	0,32	0,04	1,58	0,21
I-OKTAN	8	1,1	0,16	0,07	0,34	0,10
TOLUEN	352	48,9	0,32	0,06	2,53	0,30
N-OKTAN	155	21,5	1,14	0,07	6,33	1,43
ETYLOBENZEN	170	23,6	0,13	0,07	0,66	0,08
M+P-KSYLENY	299	41,5	0,19	0,07	1,265	0,15
O-KSYLEN	302	41,9	0,12	0,07	0,755	0,07
135-TMB	442	61,4	0,92	0,2	4,38	0,73
124-TMB	627	87,1	0,26	0,07	1,27	0,20
123-TMB	4	0,6	0,15	0,08	0,27	0,09
N-HEPTAN	141	19,6	1,42	0,08	6,84	1,53
BENZEN	400	55,6	0,14	0,06	0,83	0,08
NO	719	99,9	0,37	0	5,5	0,45
NO2	719	99,9	2,85	0,3	11,5	1,32
NOx	719	99,9	3,44	0,5	13,2	1,64
CO	720	100,0	186,13	114	377	42,44
O3	720	100,0	55,14	1,9	127	25,92
HCHO	8	1,1	2,02	0,39	4,77	1,55
TEMPERATURA POW.	595	82,6	21,39	10,3	34,3	5,13
WILGOTNOŚĆ	595	82,6	58,76	13	100	26,20
PROMIENIOWANIE	719	99,9	182,53	0	905	237,03
SUMA C2-C6 NORM.	680	94,4	0,96	0,11	6,81	0,60
SUMA C6-C12 NORM.	663	92,1	1,69	0	9,255	1,51
SUMA C2-C12 NORM.	696	96,7	2,55	0	10,045	1,61
SUMA C2-C6	680	94,4	2,72	0,16	13,39	2,32
SUMA C6-C12	663	92,1	10,59	0,84	45,92	7,91
SUMA C2-C12	696	96,7	12,74	0,575	51,255	9,29
BTX	576	80,0	0,49	0,06	3,005	0,48
BIOGENNE	690	95,8	4,18	0,13	30,715	5,20

SIERPIEŃ	Nważnych	% Ważnych	Średnia	Minimum	Maksimum	Odch.std
ETAN	543	73,0	0,42	0,18	1,365	0,13
ETYLEN	544	73,1	0,35	0,1	3,175	0,20
PROPAN	582	78,2	0,24	0,05	0,91	0,13
PROPEN	591	79,4	0,41	0,135	1,24	0,13
I-BUTAN	451	60,6	0,17	0,05	0,69	0,10
N-BUTAN	535	71,9	0,20	0,05	0,83	0,12
ACETYLEN	539	72,4	0,54	0,33	0,87	0,06
1-BUTEN	153	20,6	0,11	0,05	0,42	0,07
TRANS-2-BUTEN	129	17,3	0,15	0,05	0,95	0,10
CIS-2-BUTEN	57	7,7	0,11	0,05	0,37	0,07
I-PENTAN	535	71,9	0,20	0,05	0,85	0,11
N-PENTAN	501	67,3	0,18	0,05	0,71	0,12
1,3-BUTADIEN	47	6,3	0,16	0,05	0,95	0,18
TRANS-2-PENTEN	42	5,6	0,12	0,04	0,4	0,08
1-PENTEN	179	24,1	0,27	0,05	1,71	0,30
CIS-2-PENTEN	42	5,6	0,12	0,05	0,63	0,10
I-HEKSAN	98	13,2	0,16	0,05	0,72	0,17
N-HEKSAN	241	32,4	0,11	0,05	0,48	0,07
IZOPREN	579	77,8	0,53	0,05	2,47	0,24
I-OKTAN	20	2,7	0,09	0,06	0,16	0,03
TOLUEN	285	38,3	0,28	0,06	1,77	0,21
N-OKTAN	66	8,9	0,43	0,06	3,63	0,75
ETYLOBENZEN	134	18,0	0,09	0,06	0,32	0,04
M+P-KSYLENY	228	30,6	0,15	0,06	0,91	0,11
O-KSYLEN	221	29,7	0,15	0,06	0,735	0,14
135-TMB	218	29,3	0,33	0,06	2,175	0,35
124-TMB	180	24,2	0,40	0,07	1,88	0,41
123-TMB	217	29,2	0,36	0,06	2,085	0,38
N-HEPTAN	62	8,3	0,50	0,06	3,9	0,81
BENZEN	271	36,4	0,13	0,05	1,96	0,14
NO	744	100,0	0,31	0	5,8	0,37
NO2	744	100,0	4,08	1,1	22,4	2,13
NOx	744	100,0	4,58	1,3	31,3	2,43
CO	743	99,9	224,19	131	318	31,89
O3	744	100,0	61,02	1,9	143,4	30,50
HCHO	311	41,8	2,86	0,17	22,81	3,60
TEMPERATURA POW.	744	100,0	22,66	10,2	37,3	5,98
WILGOTNOŚĆ	744	100,0	54,93	7	100	27,59
PROMIENIOWANIE	744	100,0	167,37	0	864	240,77
SUMA C2-C6 NORM.	618	83,1	3,12	0,12	8,595	1,26
SUMA C6-C12 NORM.	361	48,5	1,10	0,06	7,235	0,97
SUMA C2-C12 NORM.	640	86,0	3,64	0,29	10,815	1,51
SUMA C2-C6	618	83,1	6,32	0,12	16,57	2,95
SUMA C6-C12	362	48,7	9,22	0,71	30,56	6,65
SUMA C2-C12	640	86,0	11,31	1,74	42,225	7,50
BTX	355	47,7	0,56	0,06	3,205	0,44
BIOGENNE	628	84,4	2,69	0,05	22,47	3,46

WRZESIEŃ	Nważnych	% Ważnych	Średnia	Minimum	Maksimum	Odch.std
ETAN	584	81,1	0,65	0,31	1,725	0,26
ETYLEN	584	81,1	0,40	0,1	1,205	0,22
PROPAN	584	81,1	0,40	0,065	1,8	0,28
PROPEN	584	81,1	0,40	0,195	0,705	0,09
I-BUTAN	302	41,9	0,25	0,09	1,535	0,15
N-BUTAN	573	79,6	0,30	0,05	1,09	0,18
ACETYLEN	584	81,1	0,59	0,24	1,02	0,12
1-BUTEN	40	5,6	0,09	0,04	0,59	0,10
TRANS-2-BUTEN	100	13,9	0,25	0,05	0,93	0,15
CIS-2-BUTEN	5	0,7	0,11	0,05	0,21	0,07
I-PENTAN	573	79,6	0,26	0,04	0,99	0,17
N-PENTAN	533	74,0	0,27	0,04	1,965	0,25
1,3-BUTADIEN	42	5,8	0,62	0,04	5,66	1,36
TRANS-2-PENTEN	10	1,4	0,07	0,04	0,09	0,02
1-PENTEN	23	3,2	0,20	0,04	0,9	0,25
CIS-2-PENTEN	10	1,4	0,19	0,05	0,45	0,16
I-HEKSAN	62	8,6	0,13	0,05	0,56	0,10
N-HEKSAN	283	39,3	0,09	0,04	0,32	0,05
IZOPREN	455	63,2	0,40	0,04	1,665	0,29
I-OKTAN	43	6,0	0,10	0,06	0,23	0,04
TOLUEN	564	78,3	0,40	0,06	1,72	0,28
N-OKTAN	69	9,6	0,11	0,06	0,66	0,08
ETYLOBENZEN	365	50,7	0,14	0,06	0,955	0,11
M+P-KSYLENY	488	67,8	0,26	0,06	2,57	0,29
O-KSYLEN	394	54,7	0,14	0,06	1,295	0,13
135-TMB	403	56,0	0,24	0,06	1,67	0,23
124-TMB	136	18,9	0,11	0,06	0,34	0,05
123-TMB	567	78,8	0,49	0,06	4,4	0,64
N-HEPTAN	103	14,3	0,10	0,06	0,36	0,05
BENZEN	542	75,3	0,26	0,05	1,12	0,18
NO	644	89,4	0,40	0	3,6	0,40
NO2	644	89,4	3,74	0,7	9,5	1,65
NOx	644	89,4	4,36	0,7	10,6	1,79
CO	645	89,6	251,23	176	386	32,45
O3	645	89,6	45,32	0	130,1	29,07
HCHO	247	34,3	2,31	0,125	18,71	3,11
TEMPERATURA POW.	646	89,7	17,66	3,2	32,5	5,48
WILGOTNOŚĆ	646	89,7	69,95	11	100	24,72
PROMIENIOWANIE	646	89,7	112,52	0	690	177,31
SUMA C2-C6 NORM.	585	81,3	3,83	0,9	9,93	1,53
SUMA C6-C12 NORM.	589	81,8	1,32	0,06	6,875	1,21
SUMA C2-C12 NORM.	589	81,8	5,12	0,35	14,075	2,56
SUMA C2-C6	585	81,3	6,14	1,53	13,31	1,94
SUMA C6-C12	589	81,8	8,02	0,78	66,675	8,97
SUMA C2-C12	589	81,8	14,12	1,245	75,96	10,09
BTX	585	81,3	1,02	0,06	5,915	0,87
BIOGENNE	589	81,8	5,19	0,28	51,72	6,90

PAŹDZIERNIK	Nważnych	% Ważnych	Średnia	Minimum	Maksimum	Odch.std
ETAN	647	87,0	1,48	0,84	2,845	0,39
ETYLEN	647	87,0	0,83	0,24	6,15	0,53
PROPAN	646	86,8	0,85	0,08	7,065	0,78
PROPEN	647	87,0	0,46	0,155	1,75	0,14
I-BUTAN	645	86,7	0,30	0,06	1,15	0,15
N-BUTAN	646	86,8	0,55	0,185	1,32	0,18
ACETYLEN	543	73,0	0,80	0,335	1,745	0,21
1-BUTEN	442	59,4	0,15	0,05	0,78	0,12
TRANS-2-BUTEN	599	80,5	1,37	0,05	13,185	1,99
CIS-2-BUTEN	71	9,5	0,09	0,05	0,17	0,04
I-PENTAN	643	86,4	0,33	0,07	2,37	0,19
N-PENTAN	646	86,8	0,35	0,09	1,12	0,18
1,3-BUTADIEN	213	28,6	0,12	0,04	4,73	0,34
TRANS-2-PENTEN	75	10,1	0,13	0,05	1,46	0,19
1-PENTEN	251	33,7	0,24	0,05	1,32	0,23
CIS-2-PENTEN	61	8,2	0,11	0,05	0,33	0,06
I-HEKSAN	40	5,4	0,08	0,05	0,15	0,02
N-HEKSAN	550	73,9	0,10	0,05	0,72	0,06
IZOPREN	186	25,0	0,15	0,05	2,43	0,33
I-OKTAN	46	6,2	0,09	0,06	0,29	0,04
TOLUEN	548	73,7	0,47	0,07	2,97	0,31
N-OKTAN	131	17,6	0,10	0,06	0,88	0,09
ETYLOBENZEN	438	58,9	0,14	0,06	1,135	0,10
M+P-KSYLENY	537	72,2	0,34	0,06	2,98	0,30
O-KSYLEN	538	72,3	0,30	0,06	1,53	0,23
135-TMB	489	65,7	0,21	0,06	1,26	0,12
124-TMB	424	57,0	0,49	0,06	20,045	1,17
123-TMB	452	60,8	0,17	0,06	1,27	0,14
N-HEPTAN	180	24,2	0,11	0,06	0,38	0,05
BENZEN	548	73,7	0,66	0,13	2,315	0,40
NO	701	94,2	0,73	0	4,4	0,67
NO2	701	94,2	6,06	1,3	16,3	2,34
NOx	701	94,2	7,19	1,6	17,8	2,65
CO	698	93,8	262,89	177	394	37,62
O3	604	81,2	20,58	0,9	68,5	13,62
HCHO	162	21,8	3,89	0,1	32,998	6,62
TEMPERATURA POW.	703	94,5	13,46	2,9	23,8	4,01
WILGOTNOŚĆ	703	94,5	77,55	35	100	15,94
PROMIENIOWANIE	703	94,5	53,10	0	505	99,30
SUMA C2-C6 NORM.	648	87,1	7,46	1,59	19,55	3,11
SUMA C6-C12 NORM.	548	73,7	2,17	0,22	21,905	1,64
SUMA C2-C12 NORM.	653	87,8	9,23	1,355	32,37	3,95
SUMA C2-C6	648	87,1	8,40	1,78	26,35	3,43
SUMA C6-C12	548	73,7	12,29	1,625	71,955	10,88
SUMA C2-C12	653	87,8	18,65	1,78	78,235	11,59
BTX	548	73,7	1,87	0,345	8,26	1,09
BIOGENNE	582	78,2	2,94	0,05	23,715	2,44

LISTOPAD	Nważnych	% Ważnych	Średnia	Minimum	Maksimum	Odch.std
ETAN	659	91,5	1,90	0,82	3,91	0,57
ETYLEN	659	91,5	1,06	0,21	3,9	0,75
PROPAN	659	91,5	1,08	0,1	2,715	0,51
PROPEN	659	91,5	0,46	0,13	1,38	0,24
I-BUTAN	657	91,3	0,36	0,05	2,12	0,28
N-BUTAN	659	91,5	0,61	0,175	1,765	0,28
ACETYLEN	505	70,1	1,06	0,565	2,65	0,39
1-BUTEN	277	38,5	0,10	0,04	0,56	0,07
TRANS-2-BUTEN	659	91,5	1,44	0,33	4,075	0,67
CIS-2-BUTEN	83	11,5	0,11	0,04	0,66	0,11
I-PENTAN	659	91,5	0,38	0,08	1,36	0,21
N-PENTAN	659	91,5	0,40	0,08	1,68	0,28
1,3-BUTADIEN	286	39,7	0,19	0,04	4,56	0,54
TRANS-2-PENTEN	79	11,0	0,18	0,04	1,27	0,22
1-PENTEN	85	11,8	0,15	0,04	0,66	0,14
CIS-2-PENTEN	58	8,1	0,13	0,04	0,49	0,11
I-HEKSAN	389	54,0	0,15	0,04	0,555	0,10
N-HEKSAN	587	81,5	0,11	0,04	0,56	0,07
IZOPREN	67	9,3	0,41	0,04	2,17	0,72
I-OKTAN	30	4,2	0,08	0,07	0,12	0,01
TOLUEN	659	91,5	0,54	0,07	2,2	0,42
N-OKTAN	50	6,9	0,10	0,07	0,2	0,03
ETYLOBENZEN	446	61,9	0,17	0,07	0,94	0,13
M+P-KSYLENY	624	86,7	0,35	0,07	3,15	0,39
O-KSYLEN	534	74,2	0,17	0,07	1,185	0,14
135-TMB	248	34,4	0,14	0,07	0,51	0,06
124-TMB	332	46,1	0,15	0,07	0,53	0,08
123-TMB	315	43,8	0,13	0,07	0,485	0,07
N-HEPTAN	176	24,4	0,11	0,07	0,245	0,04
BENZEN	660	91,7	0,74	0,06	3,18	0,61
NO	655	91,0	0,87	0	4,1	0,64
NO2	655	91,0	6,18	1,7	18,3	2,96
NOx	655	91,0	7,51	2,2	20,6	3,49
CO	662	91,9	305,39	194	585	65,76
O3	661	91,8	18,45	0	48	10,26
HCHO	189	26,3	2,82	0,12	28,98	4,48
TEMPERATURA POW.	0					
WILGOTNOŚĆ	663	92,1	77,60	30	98	12,84
PROMIENIOWANIE	663	92,1	22,16	0	376	54,70
SUMA C2-C6 NORM.	659	91,5	8,92	3,27	21,55	3,69
SUMA C6-C12 NORM.	660	91,7	1,55	0,08	8,515	1,37
SUMA C2-C12 NORM.	660	91,7	10,46	0,63	28,51	4,94
SUMA C2-C6	659	91,5	9,80	3,35	22,84	3,92
SUMA C6-C12	660	91,7	4,61	0,755	19,9	3,19
SUMA C2-C12	660	91,7	14,40	2,11	36,795	6,59
BTX	660	91,7	1,87	0,165	9,255	1,59
BIOGENNE	660	91,7	1,41	0,18	12,04	1,47

GRUDZIEŃ	Nważnych	% Ważnych	Średnia	Minimum	Maksimum	Odch.std
ETAN	668	89,8	3,11	1,535	5,525	0,85
ETYLEN	668	89,8	1,76	0,31	4,43	0,88
PROPAN	668	89,8	1,85	0,705	3,615	0,61
PROPEN	668	89,8	0,52	0,105	1,16	0,22
I-BUTAN	668	89,8	0,68	0,185	3	0,36
N-BUTAN	668	89,8	1,04	0,4	2,155	0,35
ACETYLEN	668	89,8	1,41	0,465	3	0,50
1-BUTEN	472	63,4	0,11	0,05	0,375	0,05
TRANS-2-BUTEN	668	89,8	0,62	0,07	5,44	0,80
CIS-2-BUTEN	418	56,2	0,14	0,05	0,35	0,04
I-PENTAN	668	89,8	0,60	0,21	1,5	0,23
N-PENTAN	668	89,8	0,53	0,15	1,59	0,24
1,3-BUTADIEN	448	60,2	0,15	0,04	3,77	0,35
TRANS-2-PENTEN	20	2,7	0,27	0,04	0,87	0,22
1-PENTEN	68	9,1	0,18	0,05	0,67	0,19
CIS-2-PENTEN	14	1,9	0,13	0,05	0,64	0,16
I-HEKSAN	109	14,7	0,17	0,05	0,41	0,10
N-HEKSAN	648	87,1	0,16	0,05	0,54	0,08
IZOPREN	33	4,4	0,56	0,05	2,12	0,71
I-OKTAN	54	7,3	0,09	0,05	0,32	0,04
TOLUEN	705	94,8	0,84	0,12	2,28	0,45
N-OKTAN	263	35,3	0,09	0,05	0,22	0,03
ETYLOBENZEN	654	87,9	0,20	0,05	1,485	0,16
M+P-KSYLENY	705	94,8	0,48	0,05	5,055	0,50
O-KSYLEN	694	93,3	0,23	0,065	1,605	0,18
135-TMB	380	51,1	0,10	0,05	0,23	0,03
124-TMB	547	73,5	0,18	0,05	0,57	0,10
123-TMB	189	25,4	0,08	0,05	0,255	0,03
N-HEPTAN	410	55,1	0,11	0,05	0,28	0,04
BENZEN	705	94,8	1,50	0,18	4,115	0,77
NO	740	99,5	1,08	0	8,7	1,00
NO2	740	99,5	7,80	1,2	24,9	4,06
NOx	740	99,5	9,47	1,4	27,5	4,90
CO	740	99,5	373,66	193	676	96,88
O3	723	97,2	18,80	1	45	10,54
HCHO	203	27,3	2,71	0,11	19,93	4,13
TEMPERATURA POW.	493	66,3	2,36	-3,4	8,6	2,30
WILGOTNOŚĆ	744	100,0	78,53	46	100	12,05
PROMIENIOWANIE	744	100,0	11,71	0	251	30,39
SUMA C2-C6 NORM.	668	89,8	12,63	4,805	22,885	4,20
SUMA C6-C12 NORM.	705	94,8	2,70	0,425	11,415	1,59
SUMA C2-C12 NORM.	717	96,4	14,43	1,12	29,125	6,23
SUMA C2-C6	668	89,8	13,27	4,85	25,06	4,55
SUMA C6-C12	705	94,8	10,14	1,12	34,795	5,50
SUMA C2-C12	717	96,4	22,33	2,11	59,855	9,21
BTX	705	94,8	3,23	0,55	11,915	1,80
BIOGENNE	706	94,9	1,20	0,11	8,535	1,09