

# PASYWNA METODA POMIARU WYBRANYCH ZANIECZYSZCZEŃ POWIETRZA NA POTRZEBY OCENY JAKOŚCI POWIETRZA W POLSCE

Tomasz Śnieżek, Anna Degórska

**Śnieżek T., Degórska A., 2009:** Pasywna metoda pomiaru wybranych zanieczyszczeń powietrza na potrzeby oceny jakości powietrza w Polsce (*Passive method measurement of air pollution in air quality assessment in Poland*), Monitoring Środowiska Przyrodniczego, Nr 10, s. 19-27, Kieleckie Towarzystwo Naukowe, Kielce.

**Zarys treści:** W artykule przedstawiono porównanie wyników pomiarów stężenia dwutlenku azotu i dwutlenku siarki metodą pasywną – wykorzystywaną w ocenach jakości powietrza w strefach o niewielkim zanieczyszczeniu oraz metodą przepływową – uznaną za referencyjną w niektórych sieciach międzynarodowych.

**Słowa kluczowe:** Dwutlenek siarki, dwutlenek azotu, metoda pasywna, metoda przepływowa

**Keywords:** Sulphur dioxide, nitrogen dioxide, passive method, continuous flow method

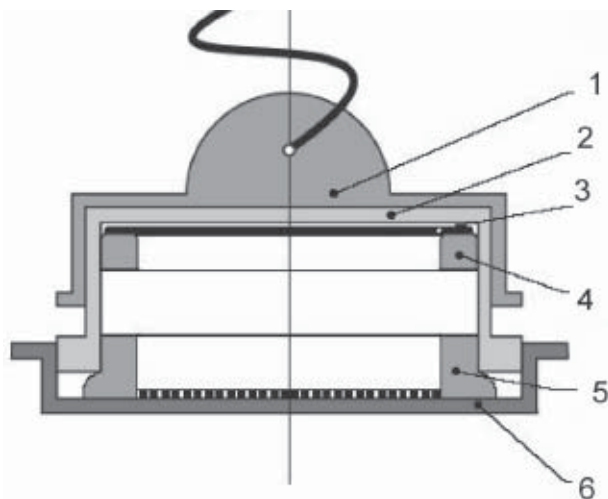
Tomasz Śnieżek, Anna Degórska, Instytut Ochrony Środowiska, Warszawa, e-mail: bn@ios.edu.pl

## 1. Wprowadzenie

Zanieczyszczenia powietrza emitowane są w wielu procesach związanych z działalnością człowieka. Po wyemitowaniu zanieczyszczenia te transportowane są w atmosferze na znaczne odległości, podlegając przemianom fizykochemicznym pod wpływem różnych czynników. Stanowią o jakości powietrza na obszarze, gdzie dopływają. Stężenia tych zanieczyszczeń kontrolowane są w ramach monitoringu zanieczyszczenia atmosfery. W skali międzynarodowej jest on realizowany m.in. w ramach *Wspólnego programu monitoringu i oceny przenoszenia zanieczyszczeń powietrza na dalekie odległości w Europie*, zwany dalej *EMEP – European Monitoring and Evaluation Programme* (EMEP, 198), działającego w ramach Konwencji w sprawie Transgranicznego Zanieczyszczenia Powietrza na Dalekie Odległości podpisanej w Genewie w roku 1979 w celu kontroli emisji i oceny transportu transgranicznego zanieczyszczeń powietrza (Konwencja Genewska, 1979). W skali krajowej jest to Państwowy Monitoring Środowiska (PMSŚ, 2006), funkcjonujący w Polsce

w ramach Ustawy – Prawo ochrony środowiska (Prawo ochrony środowiska, 2001, 2008), w zakresie którego prowadzone są m.in. oceny jakości powietrza na terenie kraju oraz oceny długofalowych skutków oddziaływania zanieczyszczeń powietrza na geosystemy.

W niniejszym opracowaniu przedstawiono porównanie wyników pomiarów podstawowych zanieczyszczeń powietrza – dwutlenku azotu i dwutlenku siarki dwoma metodami: metodą pasywną oraz metodą przepływową, wykonywanych na Stacji Kompleksowego Monitoringu Środowiska Puszcza Borecka. Metoda pasywna, która jako tania i prosta może być wykorzystywana do pomiarów stężeń ww. zanieczyszczeń powietrza w Polsce w celu oceny jakości powietrza w strefach, które zostały zaliczone do klasy o najniższym poziomie stężeń zanieczyszczeń Ze względu na swoją małą rozdzielczość pomiarową (min. 1 miesiąc) metoda pasywna może być stosowana dla ocen średnich rocznych stężeń  $\text{NO}_2$  i  $\text{SO}_2$  (Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 3.03.2008 w sprawie poziomów niektórych substancji w powietrzu, 2008). Metoda przepływowa jest stosowana na stacjach sieci monitoringu



Ryc. 1. Przekrój poprzeczny i widok próbnika  $\text{SO}_2$  i  $\text{NO}_2$  wykorzystywanego w metodzie pasywnej

1 – uchwyt z żyłką, 2 – część środkowa, 3 – krążek absorbujący, 4 – pierścień dociskający, 5 – pierścień z przegrodą porowatą, 6 – zatyczka  
 Fig. 1. Cross section and view of the sampler for  $\text{SO}_2$  and  $\text{NO}_2$  used in the passive method  
 1 – holder, 2 – middle part, 3 – absorbing element, 4 – holding ring, 5 – ring with porous barrier, 6 – covering

atmosfery działających zgodnie z programem EMEP i jest metodą droższą i bardziej skomplikowaną niż metoda pasywna.

Stacja KMŚ Puszcza Borecka jest stacją badawczą Instytutu Ochrony Środowiska w Warszawie, położoną na terenie województwa warmińsko-mazurskiego, w powiecie giżyckim, w gminie Kruklanki, na terenie leśnictwa Diabla Góra. Działalność badawczą rozpoczęła w roku 1983, a po roku 1993 zaczęła pracować dla następujących sieci monitoringowych:

- sieci EMEP, w ramach której dostarcza informacji o stężeniach i strumieniach wybranych zanieczyszczeń docierających do podłoża,
- sieci ZMŚP (Zintegrowany Monitoring Środowiska Przyrodniczego), w ramach której dostarcza danych do określania aktualnego stanu środowiska i śledzenia jego przemian w warunkach zmian klimatu i antropopresji,
- sieci monitoringu regionalnego (wojewódzkiego), w ramach której dostarcza do Wojewódzkiego Inspektoratu Ochrony Środowiska w Olsztynie informacji o stężeniach wybranych zanieczyszczeń powietrza na potrzeby ocen jakości powietrza.

W ramach wszystkich trzech wymienionych sieci monitoringowych wykonywane są na Stacji między innymi pomiary stężeń  $\text{NO}_2$  i  $\text{SO}_2$ . Dla różnych odbiorców metody wykonywania tych pomiarów są jednak różne. Stosowana jest metoda pasywna pomiarów stężenia tych zanieczyszczeń (Krochmal, Górski, 1992; Kalina, Krochmal, 1997, 1999), wykorzystująca specjalne poborniki z substancją czynną oraz metoda przepływowa opracowana przez Norweski Instytut Badania Powietrza NILU wykorzystująca pakiety filtrów (teflonowych i celulozowych) oraz filtry ceramiczne (EMEP manual for sampling and chemical analysis,

1995). Poniżej podano krótki opis tych metod, a następnie w części analitycznej porównano wyniki uzyskane przy ich zastosowaniu oraz przedstawiono przydatność metody pasywnej w ocenach jakości powietrza.

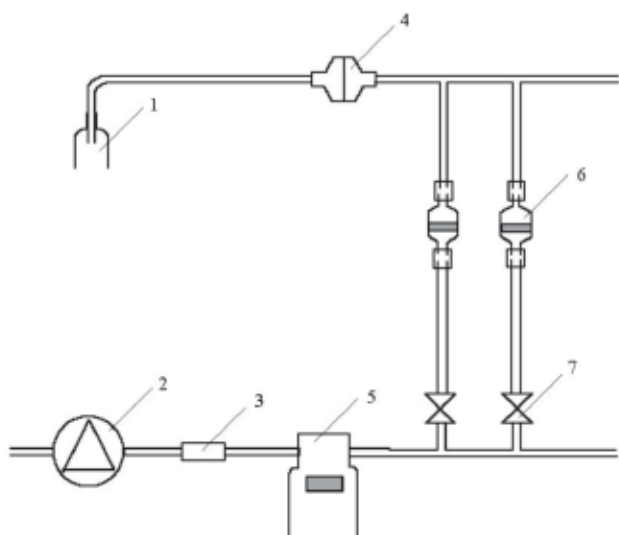
Wyniki badań ze Stacji KMŚ Puszcza Borecka wykorzystane w opracowaniu uzyskano w ramach programu EMEP oraz programu ZMŚP realizowanych na zlecenie Głównego Inspektoratu Ochrony Środowiska ze środków finansowych Narodowego Funduszu Ochrony Środowiska i Gospodarki Wodnej.

## 2. Materiały i metody

### Metoda pasywna

W sytuacji, gdy wystarczająca będzie informacja o wartości średniej miesięcznej stężeń  $\text{NO}_2$  i  $\text{SO}_2$  (a następnie uśrednianie do wartości średnich rocznych dla ocen jakości powietrza) stosowana bywa metoda pasywna pomiaru. W metodzie tej badane substancje gazowe docierają do wnętrza próbnika na drodze dyfuzji lub permeacji. Tam pochłaniane są przez krążek absorbujący wykonany z bibuły Whatman 1 Chr, nasyconej 0,1 ml 20% wodnego roztworu trietanolaminy (Ryc.1).

Masa zatrzymanego składnika jest proporcjonalna do jego stężenia w powietrzu i do czasu ekspozycji. Po ekspozycji analiza chemiczna zaabsorbowanych związków prowadzona jest w laboratorium. Metodę tę opracowano w Zakładzie Chemii Analitycznej Instytutu Chemii i Technologii Nieorganicznej Politechniki Krakowskiej, w oparciu o japońską metodę pomiaru Amaya (Amaya, Sugiura, 1983), dla dwóch substancji zanieczyszczających: dwutlenku azotu i dwutlenku siarki. Oznaczanie stężenia  $\text{NO}_2$  odbywa się meto-



Ryc. 2a. Schemat urządzenia do dwutlenku azotu (3)  
1 – czerpnia, 2 – pompa, 3 – kapilara, 4 – prefiltr, 5 – gazomierz, 6 – osiem kanałów pomiarowych, 7 – zawór elektromagnetyczny

Fig. 2a. Sampling system for nitrogen dioxide (3)  
1 – funnel, 2 – pump, 3 – capillary, 4 – prefilter, 5 – gas meter, 6 – eight sampling lines, 7 – electromagnetic valve

dą spektrofotometryczną (zgodnie z normą PN 89/Z-04092/08), natomiast stężenie  $\text{SO}_2$  określa się wykorzystując metodę chromatografii jonowej.

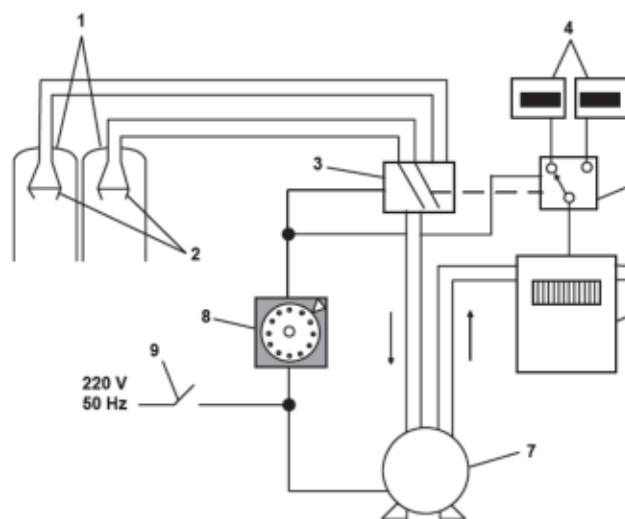
Pomiary wykonywane metodą pasywną charakteryzują się wysokim progiem oznaczalności. W celu uzyskania większej dokładności pomiarów w jednym punkcie pomiarowym wykorzystywane są trzy próbki. Stężenie zanieczyszczeń z pojedynczego okresu ekspozycji obliczane jest jako średnia z trzech wyników. Potrójny pomiar zwiększa gwarancję uzyskania informacji o poziomie stężenia w przypadku ewentualnego zniszczenia próbki.

### Metoda przepływowa

Dwutlenek azotu absorbowany jest w układzie wielokanałowym (Ryc. 2a) na filtrach ceramicznych impregnowanych NaJ, z których każdy umieszczony jest w szklanej banieczce (Ryc. 3a) W metodzie tej pobierane są próbki  $\text{NO}_2$  przy przepływie powietrza ok.  $0,8 \text{ m}^3/\text{dobę}$ . Schemat układu do pobierania próbek



Ryc. 3a. Banieczka z filtrem ceramicznym do dwutlenku azotu (3)  
Fig. 3a. Sintered glass filter in a glass bulb for  $\text{NO}_2$  sampling (3)



Ryc. 2b. Schemat urządzenia do dwutlenku siarki i innych zanieczyszczeń (3)

1 – czerpnia, 2 – filterpaki, 3 – zawór przełączający, 4 – licznik przepływu, 5 – przełącznik, 6 – gazomierz, 7 – pompa, 8 – zegar, 9 – wyłącznik

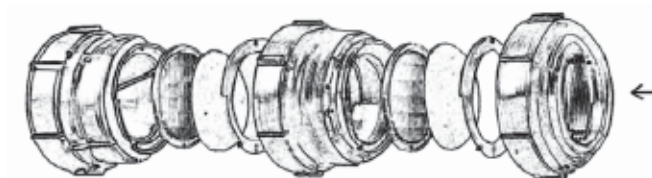
Fig. 2b. Sampling system for sulphur dioxide and other pollutants (3)  
1 – funnel, 2 – filterpacks, 3 – solenoid valve, 4 – air volume counters, 5 – relay, 6 – gas meter, 7 – air pump, 8 – timer, 9 – power switch

dwutlenku siarki przedstawiono na Ryc. 2b, a na Ryc. 3b pokazano budowę filterpacka, na który pobierane są próbki przy przepływie powietrza ok.  $16 \text{ m}^3/\text{dobę}$ . Dwutlenek siarki absorbowany jest na drugim filtrze celulozowym impregnowanym wodnym roztworem KOH.

Pomiary zawartości dwutlenku azotu i dwutlenku siarki wykonywane są w cyklu dobowym. Codziennie o godzinie 06:00 UTC następuje wymiana filtra. Filtry po ekspozycji są wysyłane do laboratorium, gdzie wykonywane są oznaczenia zawartości wymienionych wyżej zanieczyszczeń. Metoda przepływowa przyjęta została jako metoda referencyjna w poniższej analizie.

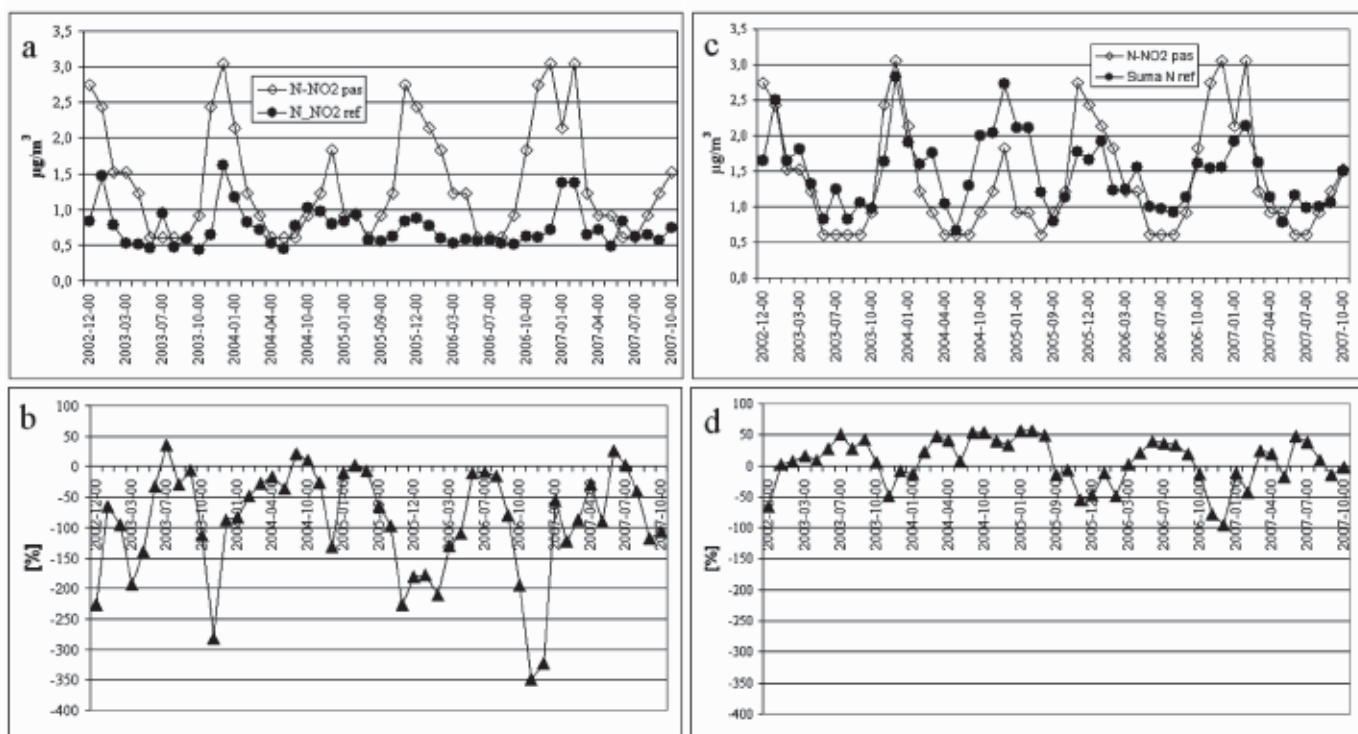
### 3. Wyniki

W przedstawionej analizie porównano wyniki pomiarów stężeń dwutlenku azotu i dwutlenku siarki zebrane na Stacji KMS Puszczka Borecka w Diablej Górze



Ryc. 3b. Dwustopniowy uchwyt filtrów (filterpack) z filtrem aerozolowym i filtrem impregnowanym (strzałka wskazuje wlot powietrza) (3)

Fig. 3b. Two stage filter holder system with one aerosol filter and one impregnated filter (the arrow marks air inlet) (3)



Ryc. 4. Stężenia związków tlenowych azotu zmierzone metodą pasywną i referencyjną oraz względne różnice wyników tych pomiarów  
 Fig. 4. Concentration of nitrogen oxygen compounds measured with the passive and the reference method and the relative differences of these results

w latach hydrologicznych 2003-2007 (Śnieżek i wsp., 2008). Wyniki stężeń dobowych  $\text{NO}_2$  i  $\text{SO}_2$  uzyskane metodą przepływową zostały uśrednione do wartości średnich miesięcznych i w takiej formie podlegały dalszemu opracowaniu. Do analizy wykorzystano 51 wyników stężeń średnich miesięcznych  $\text{NO}_2$  oraz 40 wyników stężeń średnich miesięcznych  $\text{SO}_2$  uzyskanych metodami pasywną i referencyjną. Pominięto wyniki pomiarów poniżej progu wykrywalności. Analizą objęto okres od 1 listopada 2002 do 31 października 2007.

W tym okresie porównano ze sobą:

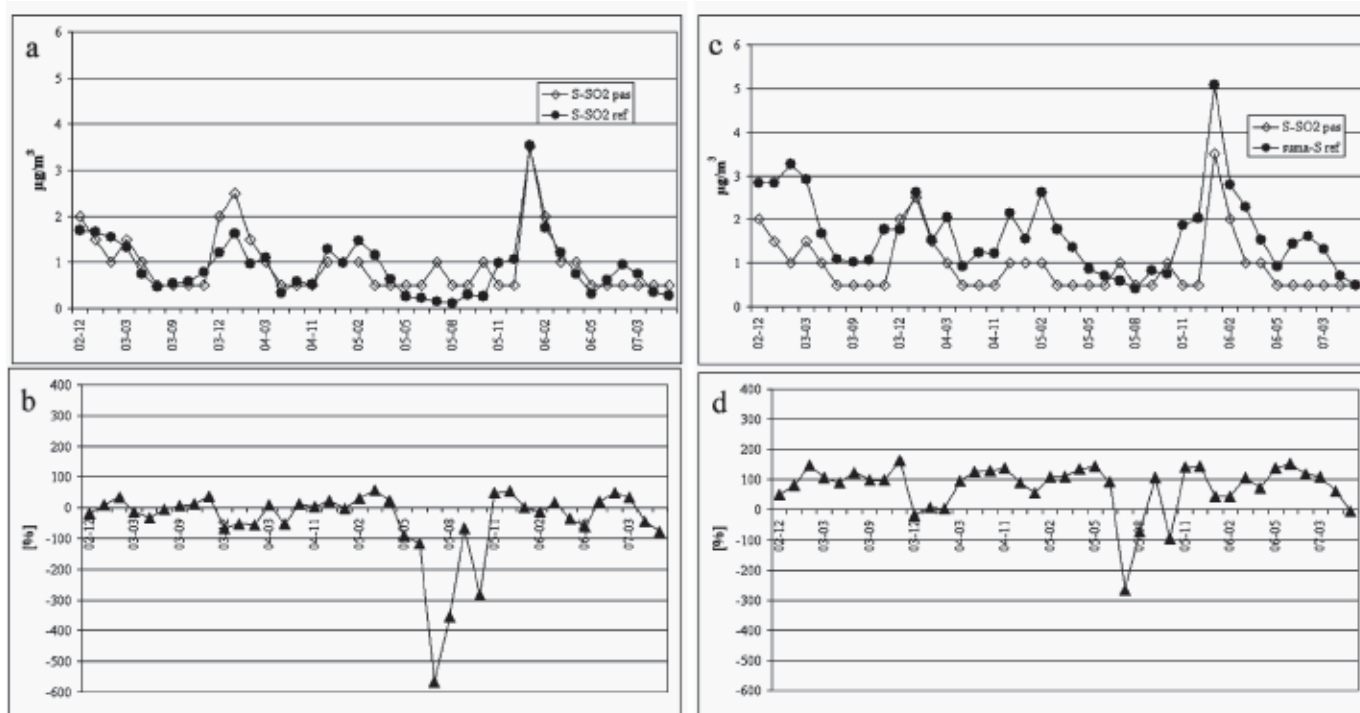
- stężenia średnie miesięczne dwutlenku azotu ( $\text{N-NO}_2$ ) i dwutlenku siarki ( $\text{S-SO}_2$ );
- stężenia średnie dla pory ciepłej (maj–październik) dwutlenku azotu ( $\text{N-NO}_2$ ) i dwutlenku siarki ( $\text{S-SO}_2$ );
- stężenia średnie dla pory chłodnej (listopad–kwiecień) dwutlenku azotu ( $\text{N-NO}_2$ ) i dwutlenku siarki ( $\text{S-SO}_2$ );
- stężenia średnie roczne dwutlenku azotu ( $\text{N-NO}_2$ ) i dwutlenku siarki ( $\text{S-SO}_2$ ).

#### Wartości miesięczne

Przebieg stężeń ( $\text{N-NO}_2$ ) mierzonego metodą pasywną i ( $\text{N-NO}_2$ ) mierzonego metodą referencyjną a także ( $\text{N-NO}_2$ ) mierzonego metodą pasywną i  $\text{N-(NO}_2+\text{HNO}_3+\text{NO}_3)$  mierzonego metodą referencyjną przedstawiono na Rycinie 4.

Jak widać z przebiegów na wykresie (Ryc. 4a) stężenia  $\text{N-NO}_2$  mierzone metodą referencyjną wykazują mniejszą zmienność niż mierzone metodą pasywną oraz są zwykle znacznie niższe. Różnice względne (odniesione do wartości stężenia uzyskanego metodą referencyjną) pomiędzy stężeniami mierzonymi metodą pasywną a stężeniami mierzonymi metodą referencyjną wahają się w zakresie od -350% do +52% (Ryc. 4b). Największe różnice stężeń występują w okresie późnej jesieni: listopad–grudzień. Nieco inaczej przedstawiają się przebiegi sumy azotu w postaci związków tlenowych: dwutlenku azotu  $\text{NO}_2$ ,  $\text{HNO}_3$  i jonu azotanowego  $\text{NO}_3^-$ . Tutaj przebieg stężeń określonych jedną i drugą metodą jest dużo bardziej zgodny (Ryc. 4c). Różnice względne pomiędzy stężeniami mierzonymi obydwiema metodami (Ryc. 4d) wahają się od -95% do +79%. W tym przypadku nie można powiedzieć, że istnieją jakieś powtarzające się miesiące, w których różnice są szczególnie duże tak, jak to miało miejsce w przypadku porównywania stężenia jedynie dwutlenku azotu. Przy tak porównywanych stężeniach azotu zawartego w związkach tlenowych przebiegi są bardzo zbliżone.

Przeprowadzono testy statystyczne porównując stężenia dwutlenku azotu  $\text{N-NO}_2$  zmierzone metodą pasywną i referencyjną oraz stężenia  $\text{N-NO}_2$  zmierzone metodą pasywną i sumy tlenowych związków azotu  $\text{N-(NO}_2+\text{HNO}_3+\text{NO}_3)$  mierzone metodą referencyjną. Porównano wariancję, wartość średnią oraz wyniki



Ryc. 5. Stężenia związków siarki metodą pasywną i referencyjna oraz względne różnice wyników tych stężeń  
 Fig. 5. Concentration of sulphur compounds measured with the passive method and the reference method and the relative differences of these results

pojedynczych pomiarów porównywanych parami. Dla obydwu serii pomiarowych wariancje różniły się istotnie (Tab. 1). Wartości średnie serii pomiarowych i wartości pojedynczych wyników porównywane parami różniły się jedynie dla pomiarów N-NO<sub>2</sub> obydwoma metodami. Natomiast wartości średnie oraz wartości pojedynczych wyników porównywanych parami nie różniły się istotnie dla porównywanej serii pomiarów pasywnych N-NO<sub>2</sub> oraz sumy N otrzymywanej z pomiarów referencyjnych.

Podobnie jak w przypadku tlenowych związków azotu, porównano stężenia S-SO<sub>2</sub> mierzone metodą pasywną i referencyjną oraz S-SO<sub>2</sub> mierzonych metodą pasywną i sumę związków siarki S-(SO<sub>2</sub>+SO<sub>4</sub>) mierzonych metodą referencyjną. Przebiegi tych stężeń układają się nieco inaczej niż w przypadku tlenowych związków azotu (Ryc. 5). Wartości stężeń S-SO<sub>2</sub> uzyskanych metodą pasywną są bardzo podobne do tych uzyskanych metodą referencyjną (Ryc. 5a).

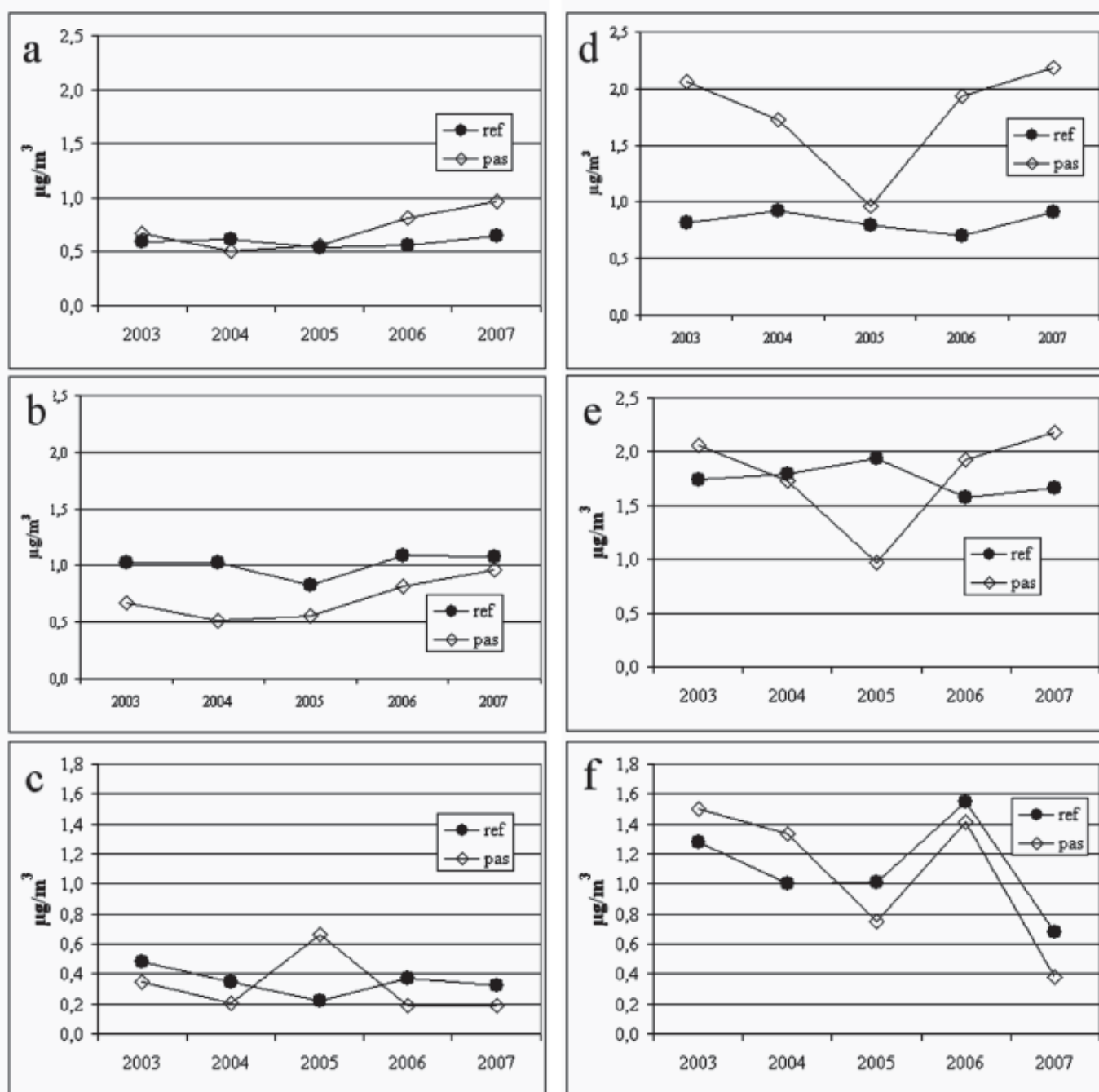
Względne różnice stężeń S-SO<sub>2</sub> mierzonych metodą pasywną i referencyjną wahają się w granicach od -567% do +86% przy czym znaczna większość różnic względnych zawiera się w przedziale ±100%. Tylko cztery przypadki w okresie objętym analizą przekraczają te granice (VI, VII, VIII i X 2005) (Ryc. 5b). Inaczej kształtuje się porównanie stężeń S-SO<sub>2</sub> mierzonych metodą pasywną i sumy związków siarki S-(SO<sub>2</sub>+SO<sub>4</sub>) mierzonych metodą referencyjną (Ryc. 5c). W tym przypadku stężenia siarki mierzone metodą referencyjną znacznie przekra-

czają stężenia siarki mierzone metodą pasywną. Zmienność względnych różnic stężeń waha się od -267% do +321% (Ryc. 5d). Tylko trzy przypadki stężeń mierzonych metodą pasywną przekraczają znacznie wartości stężeń mierzonych metodą referencyjną (VII, VIII, X 2005). W pozostałych przypadkach stężenie sumy związków siarki zmierzone metodą referencyjną znacznie przekracza stężenie S-SO<sub>2</sub> mierzone metodą pasywną.

Podobnie jak dla związków azotu przeprowadzono testy statystyczne, porównując stężenia dwutlenku siarki S-SO<sub>2</sub> mierzone metodami pasywną i referencyjną oraz S-SO<sub>2</sub> metodą pasywną i stężenia sumy związków siarki S-(SO<sub>2</sub>+SO<sub>4</sub>) mierzone metodą referencyjną. Porównano dla pomiarów pasywnych i referencyjnych wariancję, wartość średnią oraz wyniki pojedynczych pomiarów porównywanych parami. Dla obydwu serii pomiarowych wariancje, wartości średnie serii pomiarowych i porównanie pojedynczych wyników parami nie różniły się istotnie (Tab. 2). Natomiast przy porównaniu S-SO<sub>2</sub> i S-(SO<sub>2</sub>+SO<sub>4</sub>) wariancje obydwu serii nie różniły się istotnie natomiast wartości średnie oraz wartości pojedynczych wyników porównywanych parami różniły się istotnie.

### Ciepłe i chłodne półroczce

Biorąc pod uwagę rezultaty analizy przeprowadzonej w poprzedniej części artykułu do dalszych rozważań wzięto jedynie wyniki pasywnych i referencyjnych pomiarów stężeń N-NO<sub>2</sub> i N-(NO<sub>2</sub>+HNO<sub>3</sub>+NO<sub>3</sub>) oraz S-SO<sub>2</sub> w chłodnych (listopad-kwiecień) i ciepłych



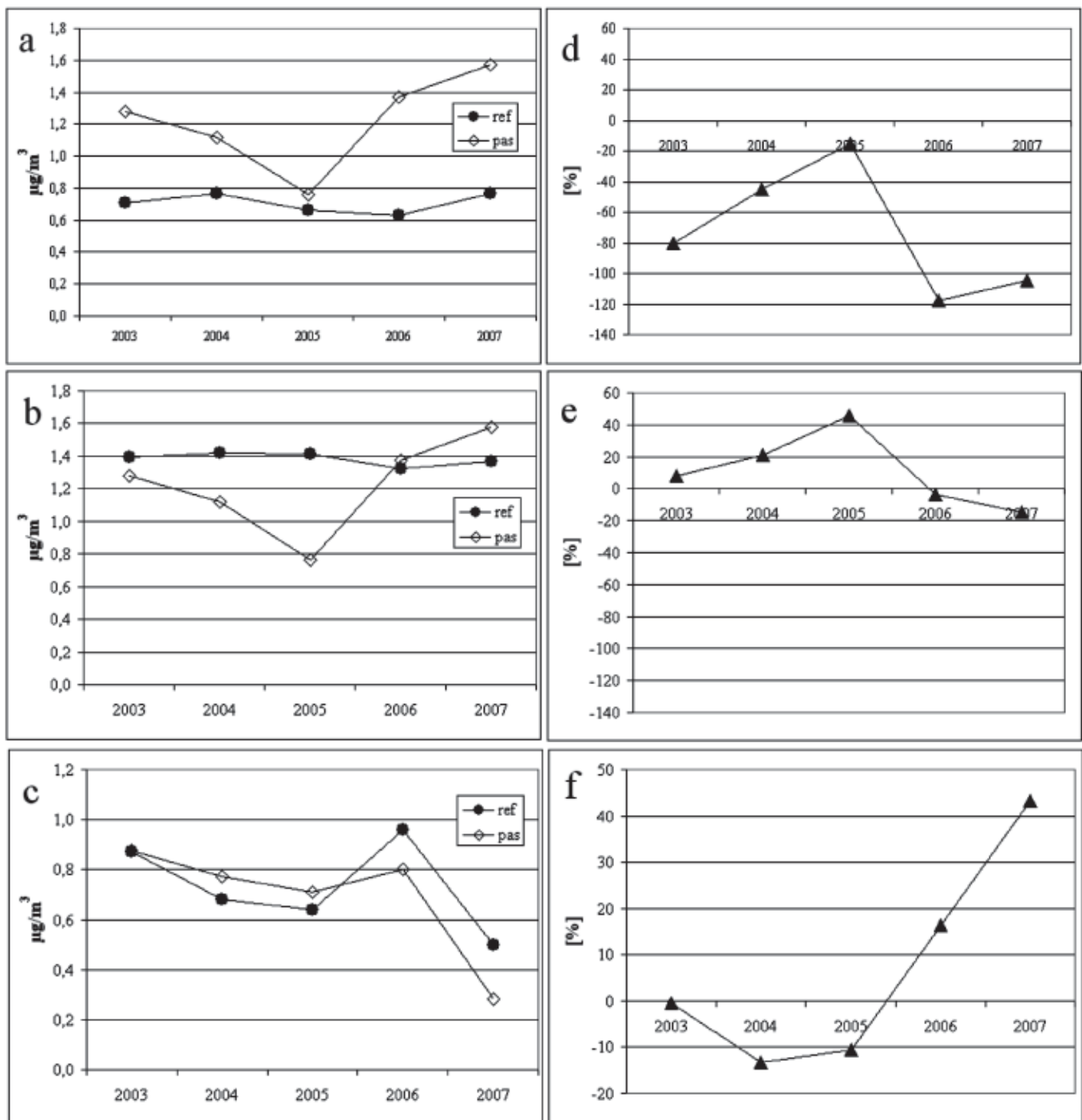
Ryc. 6. Średnie wartości stężeń azotu i siarki dla ciepłego i chłodnego półrocza w okresie 2003-2007  
 a – NO<sub>2</sub> ciepłe, b - N-(NO<sub>2</sub>+NO<sub>3</sub>) – ciepłe, c – SO<sub>2</sub> ciepłe, d – NO<sub>2</sub> chłodne, e – N-(NO<sub>2</sub>+NO<sub>3</sub>) chłodne, f – SO<sub>2</sub> chłodne  
 Fig. 6. Mean values of the concentration of nitrogen and sulphur for the warm and cold seasons in the years 2003-2007  
 a – NO<sub>2</sub> warm, b - N-(NO<sub>2</sub>+NO<sub>3</sub>) warm, c – SO<sub>2</sub> warm, d – NO<sub>2</sub> cold, e – N-(NO<sub>2</sub>+NO<sub>3</sub>) cold, f – SO<sub>2</sub> cold

(maj-październik) półroczach okresu 2003-2007.

Na Ryc. 6 przedstawiono przebiegi stężeń średnich odpowiednio dla chłodnych i ciepłych pór roku. Bardzo zbliżone do siebie były stężenia średnie dla półrocza ciepłego dla dwutlenku azotu uzyskane obydwoma metodami (Ryc. 6a). Jedynie w latach 2006 i 2007 wartości te nieco różniły się od siebie. W ciepłej połowie roku średnie stężenia dwutlenku siarki dla okresu 2003-2007 mierzone metodami pasywną i referencyjną nie wykazywały szczególnej współzależności (Ryc. 6c).

W ciepłych sezonach lat 2003 i 2004 oraz 2006 i 2007 wyższe wartości stężeń pochodziły z pomiarów wykonanych metodą referencyjną. Jedynie w ciepłej połowie roku 2005 stężenie wyznaczone metodą pasywną przewyższyło stężenie uzyskane metodą referencyjną.

Znaczne różnice stężeń w porze chłodnej miały miejsce dla dwutlenku azotu (Ryc.6d). Tutaj w całym okresie 2003-2007 stężenia mierzone metodą pasywną były znacznie wyższe niż metodą referencyjną. Najmniejsza różnica tych stężeń wystąpiła w roku 2005.



Ryc. 7. Średnie roczne stężenia związków azotu i siarki w latach 2003-2005

a – NO<sub>2</sub>, b – N-(NO<sub>2</sub>+NO<sub>3</sub>), c – SO<sub>2</sub>, d – różnice względne NO<sub>2</sub>, e – różnice względne N-(NO<sub>2</sub>+NO<sub>3</sub>), f – różnice względne SO<sub>2</sub>.  
 Fig. 7. Mean annual concentration of nitrogen and sulphur compounds in 2003 – 2005  
 a – NO<sub>2</sub>, b – N-(NO<sub>2</sub>+NO<sub>3</sub>), c – SO<sub>2</sub>, d – relative differences NO<sub>2</sub>, e – relative differences N-(NO<sub>2</sub>+NO<sub>3</sub>), f – relative differences SO<sub>2</sub>

Inaczej zmieniały się średnie wartości stężeń w chłodnej połowie roku dla dwutlenku azotu mierzonego metodą pasywną i sumy tlenowych związków azotu mierzonej metodą referencyjną (Ryc. 5e). Tutaj wartości stężeń były podobne w latach 2003, 2004, 2006 i 2007, a jedynie w roku 2005 różniły się znacząco. W chłodnej połowie roku zaobserwowano, iż po latach 2003 i 2004,

kiedy stężenia S-SO<sub>2</sub> uzyskiwane metodą pasywną były średnio wyższe niż uzyskiwane metodą referencyjną lata następane odwróciły tę tendencję (Ryc. 6f).

### Stężenia średnie roczne

Przebiegi stężeń średnich rocznych dwutlenku azotu i sumy tlenowych związków azotu oraz dwutlenku

siarki przedstawiono na Rycinie 7. Wykresy na Rycinach 7a, 7b i 7c przedstawiają przebiegi średnich rocznych stężeń N-NO<sub>2</sub> i N-(NO<sub>2</sub>+HNO<sub>3</sub>+NO<sub>3</sub>), S-SO<sub>2</sub> natomiast wykresy na Rycinach 7d, 7e i 7f przedstawiają względne różnice średnich rocznych stężeń wymienionych wyżej związków. Średnie roczne stężenia N-NO<sub>2</sub> mierzone metodami pasywną i referencyjną różnią się od -20 do -110% (pomiar pasywny zaniża wyniki). Dużo lepsza sytuacja jest przy pomiarach N-NO<sub>2</sub> metodą pasywną i N-(NO<sub>2</sub>+HNO<sub>3</sub>+NO<sub>3</sub>) metodą referencyjną. Tutaj metoda pasywna różni się od metody referencyjnej jedynie w granicach od 45 do -15%. Widać dosyć dobrą zgodność przebiegów stężenia S-SO<sub>2</sub>. Względne różnice pomiędzy pomiarem referencyjnym a pasywnym dla czterech lat zamykają się w przedziale ±20%, a jedynie w roku 2007 wykraczają poza ten przedział.

#### 4. Dyskusja wyników

Pomiary na Stacji KMS Puszcz Borecka prowadzone są w warunkach wyjątkowo niskich stężeń zarówno dwutlenku azotu, jak i dwutlenku siarki, reprezentujących tło zanieczyszczenia powietrza. Wnioski płynące z tej analizy mogą dotyczyć stacji o podobnym poziomie stężeń. W przyszłości warto byłoby podobną analizą objąć stacje, na których mierzone stężenia dwutlenku azotu i dwutlenku siarki są wielokrotnie wyższe.

Reasumując przedstawioną analizę można powziąć się na następujące wnioski:

- pomiar pasywny stężenia N-NO<sub>2</sub> zawyża w stosunku do pomiaru referencyjnego stężenia N-NO<sub>2</sub> – szczególnie w porze chłodnej, nawet o 350% dla wartości średnich miesięcznych;
- analiza statystyczna wskazuje na istotne różnice wariancji, wartości średnich i wyników porównywanych parami przy pomiarach stężenia średniomiesięcznego N-NO<sub>2</sub> obydwoma metodami;
- pomiary pasywne i referencyjne S-SO<sub>2</sub> wykazują duże podobieństwo wartości średnich miesięcznych. Analiza statystyczna wskazuje na brak istotnych różnic wariancji, wartości średnich i wyników porównywanych parami przy pomiarach obydwoma metodami;
- przebiegi stężeń średnich miesięcznych S-SO<sub>2</sub> metodą pasywną i sumy S metodą referencyjną różnią się znacznie nawet o ±350%;
- wyraźnie widać dobrą zgodność średnich rocznych stężeń S-SO<sub>2</sub> oraz N-NO<sub>2</sub> i N-(NO<sub>2</sub>+HNO<sub>3</sub>+NO<sub>3</sub>) uzyskiwanych metodami pasywną i referencyjną.
- Podsumowując można uznać, że metoda pasywna pomiaru S-SO<sub>2</sub> daje średnie roczne wartości stężeń

zbliżone do metody referencyjnej i może z powodzeniem być stosowana przy ocenie jakości powietrza w strefach, które w procesie klasyfikacji zostały zaliczone do klas o najniższym poziomie stężeń.

Nie można tego w pełni powiedzieć o pomiarze N-NO<sub>2</sub>. Jak wynika z przeprowadzonej analizy metodą pasywną mierzone jest stężenie sumy tlenowych związków azotu, a nie jak wymagają tego przepisy regulujące ocenę jakości powietrza w Polsce – jedynie dwutlenku azotu.

#### 5. Literatura

- Amaya K., Sugiura K., 1983:** *A simple, inexpensive and reliable method of measuring nitrogen dioxide concentration in ambient air*, Environmental Protection Engineering 9: 5-9.
- EMEP, 1984:** *The 1984 Geneva Protocol on Long-term Financing of the Cooperative Programme for Monitoring and Evaluation of the Long-range Transboundary Air Pollutants in Europe*, [http://www.unece.org/env/lrtap/emep\\_h1.htm](http://www.unece.org/env/lrtap/emep_h1.htm).
- EMEP manual for sampling and chemical analysis, 1995:** EMEP report 1/95.
- Konwencja Genewska, 1979:** *Convention on Long-range Transboundary Air Pollution* <http://www.unece.org/env/lrtap/welcome.html>.
- Krochmal D., Kalina A., 1997:** *A method of nitrogen dioxide and sulphur dioxide determination in ambient air by use of a passive samplers and ion chromatography*, Atmospheric Environment, Vol. 31, No. 20.
- Kalina A., Krochmal D., 1999:** *Oznaczanie gazowych zanieczyszczeń powietrza za pomocą dozymetrów pasywnych*. CIOP, Warszawa.
- Krochmal D., Górski L., 1992:** *Metody oznaczania podstawowych zanieczyszczeń gazowych powietrza atmosferycznego oraz ich kalibracji*, referat na konferencję Monitoring zanieczyszczeń powietrza atmosferycznego, Opole.
- PMŚ, 2006:** *Program Państwowego Monitoringu Środowiska na lata 2007-2009*, Główny Inspektor Ochrony Środowiska, Warszawa, [http://www.gios.gov.pl/dokumenty/pms\\_prog2007.pdf](http://www.gios.gov.pl/dokumenty/pms_prog2007.pdf).
- Polska Norma PN-89/Z-04092/08** *Oznaczanie dwutlenku azotu w powietrzu atmosferycznym (imisja) metodą spektrofotometryczną z pasywnym pobieraniem*.
- Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 3.03.2008 w sprawie poziomów niektórych substancji w powietrzu, 2008:** Dz. U. 2008 nr 47



poz. 281, <http://isip.sejm.gov.pl/servlet/Search?to-do=file&id=WDU20080470281&type=2&name=D20080281.pdf>

Śnieżek T. i wsp., 2008: Raport ZMŚP za lata 2003-2007.

Prawo Ochrony Środowiska, Ustawa z dnia 27. 04. 2001, z późniejszymi zmianami, Dz. U. 2008 nr 25 poz.150, <http://isip.sejm.gov.pl/servlet/Search?to-do=file&id=WDU20080250150&type=3&name=D20080150Lj.pdf>.

## PASSIVE METHOD MEASUREMENT OF AIR POLLUTION IN AIR QUALITY ASSESSMENT IN POLAND

### Summary

This article presents a comparison of the results of the measurement of nitrogen dioxide and sulphur dioxide with the passive method, used to assess air quality in low pollution areas, and the continuous flow method – recognised as a reference one by some international networks.

Tabela 1. Statystyki porównania wyników pomiarów stężeń N-NO<sub>2</sub> oraz sumy N-(NO<sub>2</sub>+NO<sub>x</sub>)  
Table 1. Statistical comparison of N-NO<sub>2</sub> and N-(NO<sub>2</sub>+NO<sub>x</sub>) concentration results

Porównanie stężeń N-NO <sub>2</sub> (ref.) i N-NO <sub>2</sub> (pas.)	Porównanie stężeń sumy N (ref.) i N-NO <sub>2</sub> (pas.)
<b>Porównanie wariancji dwóch próbek - test F</b> Test dwustronny Poziom ufności: 99% Wariancje próbek <b>różnią się istotnie.</b> P = 100% F <sub>exp</sub> = 8.091, F <sub>kryt</sub> (99%, 44, 44) = 2.206	<b>Porównanie wariancji dwóch próbek - test F</b> Test dwustronny Poziom ufności: 99% Wariancje próbek <b>różnią się istotnie.</b> P = 99.51% F <sub>exp</sub> = 2.377, F <sub>kryt</sub> (99%, 44, 44) = 2.206
<b>Porównanie wartości średnich dwóch próbek</b> Test dwustronny Poziom ufności: 99% Wartości średnie próbek <b>różnią się istotnie.</b> P = 100% t <sub>exp</sub> = 5.673, t <sub>kryt</sub> (99%, 54) = 2.670	<b>Porównanie wartości średnich dwóch próbek</b> Test dwustronny Poziom ufności: 99% Wartości średnie próbek <b>nie różnią się istotnie.</b> P = 33.04% t <sub>exp</sub> = 0.428, t <sub>kryt</sub> (99%, 75) = 2.643
<b>Porównanie wartości dwóch próbek parami</b> Test dwustronny Poziom ufności: 99% Wartości próbek parami <b>różnią się istotnie</b> P = 100% t <sub>exp</sub> = 7.057, t <sub>kryt</sub> (99%, 44) = 2.692	<b>Porównanie wartości dwóch próbek parami</b> Test dwustronny Poziom ufności: 99% Wartości próbek parami <b>nie różnią się istotnie.</b> P = 47.64% t <sub>exp</sub> = 0.643, t <sub>kryt</sub> (99%, 44) = 2.692

Tabela 2. Statystyki porównania wyników pomiarów stężeń S-SO<sub>2</sub> oraz sumy S-(SO<sub>2</sub>+SO<sub>x</sub>)  
Table 2. Statistical comparison of S-SO<sub>2</sub> and S-(SO<sub>2</sub>+SO<sub>x</sub>) concentration results

Porównanie stężeń S-SO <sub>2</sub> (ref.) i S-SO <sub>2</sub> (pas.)	Porównanie stężeń sumy S (ref.) i S-SO <sub>2</sub> (pas.)
<b>Porównanie wariancji dwóch próbek - test F</b> Test dwustronny Poziom ufności: 99% Wariancje próbek <b>nie różnią się istotnie.</b> P = 27.6% F <sub>exp</sub> = 1.119, F <sub>kryt</sub> (99%, 40, 40) = 2.296	<b>Porównanie wariancji dwóch próbek - test F</b> Test dwustronny Poziom ufności: 99% Wariancje próbek <b>nie różnią się istotnie.</b> P = 95.53% F <sub>exp</sub> = 1.905, F <sub>kryt</sub> (99%, 40, 40) = 2.296
<b>Porównanie wartości średnich dwóch próbek</b> Test dwustronny Poziom ufności: 99% Wartości średnie próbek <b>nie różnią się istotnie.</b> P = 20.49% t <sub>exp</sub> = 0.261, t <sub>kryt</sub> (99%, 80) = 2.639	<b>Porównanie wartości średnich dwóch próbek</b> Test dwustronny Poziom ufności: 99% Wartości średnie próbek <b>różnią się istotnie.</b> P = 99.99% t <sub>exp</sub> = 4.000, t <sub>kryt</sub> (99%, 80) = 2.639
<b>Porównanie wartości dwóch próbek parami</b> Test dwustronny Poziom ufności: 99% Wartości próbek parami <b>nie różnią się istotnie.</b> P = 47.13% t <sub>exp</sub> = 0.636, t <sub>kryt</sub> (99%, 40) = 2.705	<b>Porównanie wartości dwóch próbek parami</b> Test dwustronny Poziom ufności: 99% Wartości próbek parami <b>różnią się istotnie</b> P = 100% t <sub>exp</sub> = 7.920, t <sub>kryt</sub> (99%, 40) = 2.705