

Politechnika Wrocławska
Instytut Inżynierii Ochrony Środowiska

***OKREŚLENIE CZYNNIKÓW FIZYCZNYCH
I CHEMICZNYCH DETERMINUJĄCYCH ZAWARTOŚĆ
SUBSTANCJI UTLENIAJĄCYCH
W ATMOSFERZE MIEJSKIEJ***

mgr inż. Izabela Sówka

**PROF. DR HAB.INŻ. JERZY ZWOŹDZIAK
PROMOTOR ROZPRAWY DOKTORSKIEJ**

Wrocław 2001

**Określenie czynników fizycznych i chemicznych
determinujących zawartość substancji utleniających
w atmosferze miejskiej.**

Izabela Sówka

Słowa kluczowe:

- nadtlenek wodoru
- ozon
- smog fotochemiczny
- czynnik meteorologiczny
- atmosfera miejska
- Wrocław

1. Wprowadzenie	5
2. Cel i zakres badań	7
3. Związki utleniające w atmosferze	10
3.1. Procesy powstawania i usuwania ozonu w fazie gazowej atmosfery	10
3.1.1. Utlenianie tlenku węgla i metanu	10
3.1.2. Fotoliza ozonu	13
3.1.3. Reakcje ozonu ze związkami organicznymi	14
3.2. Procesy powstawania i usuwania ozonu w fazie gazowej atmosfery	17
3.2.1. Samoreakcja rodników wodoronadtlenowych	17
3.2.2. Reakcje związków organicznych z rodnikami hydroksylowymi i azotanowymi	17
3.2.3. Fotoliza formaldehydu, ozonu i reakcje rodników hydroksylowych z tlenkiem węgla	18
3.2.4. Fotoliza nadtlenu wodoru i jego reakcja z rodnikami hydroksylowymi	19
4. Znaczenie ozonu i nadtlenu wodoru w przemianach związku siarki w atmosferze	23
5. Smog fotochemiczny	25
6. Techniki pomiaru związków utleniających w atmosferze	29
6.1. Pomiar stężeń ozonu	29
6.2. Pomiar stężeń nadtlenu wodoru	31
7. Organizacja badań własnych	34
7.1. Teren badań	34
7.2. Metodyka badań	36
7.2.1. Pomiar stężeń ozonu, tlenków azotu, tlenku węgla i dwutlenku siarki	37
7.2.2. Pomiar stężeń sumy nadtlenczków	37
7.2.3. Pomiar stężeń benzenu, toluenu i ksylenu	43
7.2.4. Pomiar zapylenia i stężeń WWA	44
7.2.5. Pomiar parametrów meteorologicznych	45

8. Wyniki badań terenowych	46
8.1. Charakterystyka warunków meteorologicznych w okresie prowadzonych badań	46
8.2. Charakterystyka zanieczyszczenia powietrza pyłem i WWA	53
8.3. Zmierzone we Wrocławiu stężenia zanieczyszczeń gazowych	56
8.3.1. Stężenia ozonu, nadtlenu wodoru, tlenków azotu, tlenku węgla i dwutlenku siarki	57
8.3.2. Stężenia benzenu, toluenu i ksylenu	71
8.4. Dyskusja wyników	72
8.5. Podsumowanie	77
9. Analiza statystyczna wyników pomiarów przy użyciu techniki regresyjnej	78
9.1. Metodyka badań	78
9.2. Wyniki obliczeń i ich dyskusja	80
9.1.1. Współczynniki regresji	80
9.1.2. Współczynniki korelacji liniowej	83
9.1.3. Liniowa regresja wielowymiarowa	93
9.3. Podsumowanie	98
10. Model przemian chemicznych w atmosferze Wrocławia	99
10.1. Proces fotostacjonarny	99
10.1.1. Podstawowe równania	99
10.1.2. Dane wejściowe do modelu	101
10.1.3. Wyniki obliczeń i ich dyskusja	103
10.2. Procesy powstawania i usuwania nadtlenu wodoru	104
10.2.1. Podstawowe równania	104
10.2.2. Dane wejściowe do modelu	107
10.2.3. Wyniki obliczeń i ich dyskusja	109
10.3. Podsumowanie	113

11. Podsumowanie i wnioski końcowe	114
12. Literatura	119
13. Załączniki	134

<i>Załącznik 1: Obliczone podstawowe statystyki opisowe dla stężeń 16 WWA i pyłu zawieszonego ogółem zmierzonych we Wrocławiu latem 1998 oraz zimą 1998/1999</i>	<i>134</i>
<i>Załącznik 2: Wyniki dopasowania rozkładu do zmierzonych we Wrocławiu stężeń ozonu i nadtlenu wodoru</i>	<i>136</i>
<i>Załącznik 3: Wyniki obliczeń współczynników regresji</i>	<i>148</i>
<i>Załącznik 4: Wyniki obliczeń współczynników korelacji</i>	<i>155</i>
<i>Załącznik 5: Wyniki obliczeń uzyskane przy zastosowaniu modelu regresji wielowymiarowej</i>	<i>161</i>
<i>Załącznik 6: Obliczenia szybkości utleniania S(IV) do S(VI) w obecności ozonu i nadtlenu wodoru w atmosferze Wrocławia: założenia i wyniki</i>	<i>170</i>
<i>Załącznik 7: Spis reakcji</i>	<i>174</i>
<i>Załącznik 8: Spis tabel</i>	<i>177</i>
<i>Załącznik 9: Spis rysunków</i>	<i>178</i>

1. Wprowadzenie

Pomimo, że wiele zagadnień związanych z mechanizmami przemian ozonu (O_3) i nadtlenu wodoru (H_2O_2) w powietrzu uważa się za wyjaśnione, to jednak na przełomie XX i XXI wieku nadal wiele uwagi poświęca się substancjom utleniającym (Das i Aneya, 1994; De Serves i in., 1996; Dommen i in., 1994; Grant i Wong, 1999; Hastie i in., 1996; Hering i in., 1998; Imhoff i in., 1994; Jackson i Hewitt, 1996; Klasinic i Cvitas, 1996; Lal i in., 2000; Lehning i in., 1996; Liu i in., 1994; Moutssioupoulos i in., 1996; Oltmans i Levy, 1994; Seinfeld i Pandis, 1998; Sillman i Samson, 1995; Soja i Soja, 1999).

O tak dużym znaczeniu **ozonu** w chemii atmosfery przesądzają: jego duża reaktywność chemiczna oraz własności fizykochemiczne. Posiada on bowiem zdolność absorpcji promieniowania słonecznego. Dzięki temu do powierzchni ziemi prawie w ogóle nie dochodzi promieniowanie o długości fali mniejszej od 280 nm i możliwe jest życie biologiczne na naszej planecie. Z drugiej strony fotodysocjacja ozonu prowadzi do powstania rodników hydroksylowych ($OH\cdot$), a w efekcie końcowym rodników wodoronadtlenowych ($HO_2\cdot$), które dalej mogą brać udział w cyklu przemian tlenu węgla oraz węglowodorów obecnych w atmosferze. Ozon reagować może również bezpośrednio z tlenkami azotu i dwutlenkiem siarki przyczyniając się do powstawania kwaśnych aerozoli. Znane są także jego bezpośrednie reakcje ze związkami organicznymi. Jednak prowadzone na świecie badania skoncentrowały się głównie na kinetyce reakcji ozonu z alkenami i węglowodorami biogennymi (Aschamann i Atkinson, 1994; Atkinson i Carter, 1984; Atkinson i Aschamann, 1993; Atkinson, 1994; Jenkin i Hayman, 1995; Ruppert., 1995; Grosjean i in., 1994; Horie i Moortgat, 1991; Horie i in., 1994 a,b; Neeb i in., 1995; Neeb i in., 1996; Paulson i in., 1992ab; Paulson i Seinfeld, 1992; Thomas i in., 1995).

Nadtlenek wodoru uważany jest w chemii atmosfery za istotne ogniwo pomiędzy rodnikami fazy gazowej oraz wodnej atmosfery i traktowany jest jako wskaźnik rodnika wodoronadtlenowego (Gunz i Hoffman, 1990). Jest bardzo dobrze rozpuszczalny w wodzie i w typowych warunkach atmosferycznych jego stężenie w fazie wodnej jest około sześć rzędów wielkości wyższe niż rozpuszczonego ozonu. Wysoka rozpuszczalność H_2O_2 sprawia, że w fazie ciekłej aerozolu atmosferycznego ilość utlenionego dwutlenku siarki może być kilka rzędów większa niż w przypadku ozonu, co potwierdziły prowadzone na świecie badania teoretyczne i terenowe (Daum i in., 1984; Pandis i Seinfeld, 1989).

Występowanie ozonu i nadtlenu wodoru w podwyższonych koncentracjach z maksimum w godzinach południowych lub wczesno- popołudniowych uznaje się za wskaźnik smogu fotochemicznego (Gunz i Hoffman, 1990; Hess, 1989; Hering i in., 1998;

Klasińc i Cvitas, 1996; Moutssioupoulos i in., 1996; Wakamatsu S. i in., 1990), co łącznie z udowodnionym naukowo toksycznym wpływem ozonu na drogi oddechowe u człowieka (Frank-Piskorska i in., 1997) oraz zmianami strukturalnymi w błonie krwinki czerwonej i komórek DNA typu L5178Y-R i L5178Y-S(LY), jakie wywoływać może nadtlenek wodoru (Ertel D., 1993; Kruszewski, 1995) może mieć bezpośredni wpływ na zdrowie, nawet życie człowieka. Prowadzone na świecie badania wykazały również, że zarówno nadtlenek wodoru, jak i ozon zakłócają proces fotosyntezy oraz wywołują uszkodzenia liści i igieł (Gunz i Hoffman, 1990; Godzik, 1997; Murkowski, 1997) .

Pomimo swego negatywnego oddziaływania na organizmy żywe, związki utleniające znalazły zastosowanie w rozmaitych dziedzinach nauki. W badaniach medycznych nadtlenek wodoru może być stosowany jako wskaźnik oksydacyjny (Krajewski i in., 1996), a produkowany w zwiększonych ilościach może być także dodatkowym wskaźnikiem indukowanego niedokrwienia mięśnia sercowego (Kazimierczak, 1996). Ozon i nadtlenek wodoru są stosowane także w zaawansowanych procesach utleniania rzeczywistych ścieków przemysłu włókienniczego zawierających barwniki organiczne – ścieków słabo odbudowywalnych biologicznie, sprawiających problemy w procesach ich biologicznego oczyszczania. Zastosowanie ozonowania, promieniowania UV i nadtlenku wodoru prowadzi do rozkładu opornych na biodegradację zanieczyszczeń. Wykazano to na ściekach rzeczywistych pobranych w jednym z łódzkich zakładów dziewiarskich (Kos i in., 1998) oraz ZPB "Boruta" w Zgierzu (Tosik i in., 1998). Nadtlenek wodoru znalazł także zastosowanie w procesach biodegradacji kwasu moczowego ścieków socjalno-bytowych i wodach rzeki Białej (Świsłocka, 1997). Związki utleniające odgrywają także istotną rolę w chemicznych metodach oczyszczania gruntów. I tak, zastosowany do dekontaminacji gruntów skażonych formaldehydem proces utleniania ozonem i nadtlenkiem wodoru okazał się bardzo efektywny, przyczynił się bowiem do redukcji stężeń formaldehydu ponad stukrotnie (PROT, 2000).

Ze względu na tak duże znaczenie substancji utleniających w chemii atmosfery, ale także w innych dziedzinach nauki, uzasadnionym wydawało się podjęcie badań, które pozwoliłyby *wyspecyfikować główne czynniki kształtujące poziomy stężenie nadtlenku wodoru i ozonu w powietrzu atmosferycznym.*

2. Cel i zakres badań

W ramach pracy zaproponowano program eksperymentalny, którego celem było *zbadanie specyficznych warunków powstawania i przemian chemicznych związków utleniających w atmosferze miejskiej na przykładzie miasta Wrocławia*. I chociaż na świecie prowadzone były już badania naukowe o podobnym zakresie, to jednak nie udzieliły one jednoznacznej odpowiedzi na pytanie: *Jakie czynniki mogą wpływać na kształtowanie się wielkości stężeń ozonu i nadtlenu wodoru w atmosferze miejskiej?* Z drugiej strony prowadzone już wcześniej pomiary we Wrocławiu, obok ogólnie przyjętej na świecie odpowiedniej sekwencji przemian zanieczyszczeń prowadzących do pojawienia się sytuacji smogowych z rejestrowanym maksimum związków utleniających w godzinach popołudniowych, wykazały, że podwyższone koncentracje ozonu i nadtlenu wodoru obserwowane są również w godzinach zmierzchu oraz nocą. Przeprowadzony, obok *studiów literaturowych* dotyczących m.in. mechanizmów przemian chemicznych związków utleniających i związków organicznych w troposferze, *eksperyment terenowy* miał na celu:

- identyfikację zanieczyszczeń oraz czynników meteorologicznych wpływających na pojawienie się ozonu i nadtlenu wodoru w podwyższonych koncentracjach w atmosferze Wrocławia,
- zbadanie możliwości powstawania smogu miejskiego we Wrocławiu na podstawie rozkładu stężeń ozonu i nadtlenu wodoru,
- dopracowanie techniki pomiaru stężeń nadtlenu wodoru w powietrzu,
- zebranie danych eksperymentalnych dla weryfikacji modelu przemian fotochemicznych w warunkach wielkomiejskich.

Dodatkowo przeprowadzone badania pozwoliły na ocenę znaczenia nadtlenu wodoru i ozonu w procesach konwersji dwutlenku siarki do jonów siarczanowych w powietrzu we Wrocławiu .

Poza oznaczeniami stężeń ozonu i nadtlenu wodoru prowadzone na obszarze Wrocławia badania terenowe objęły:

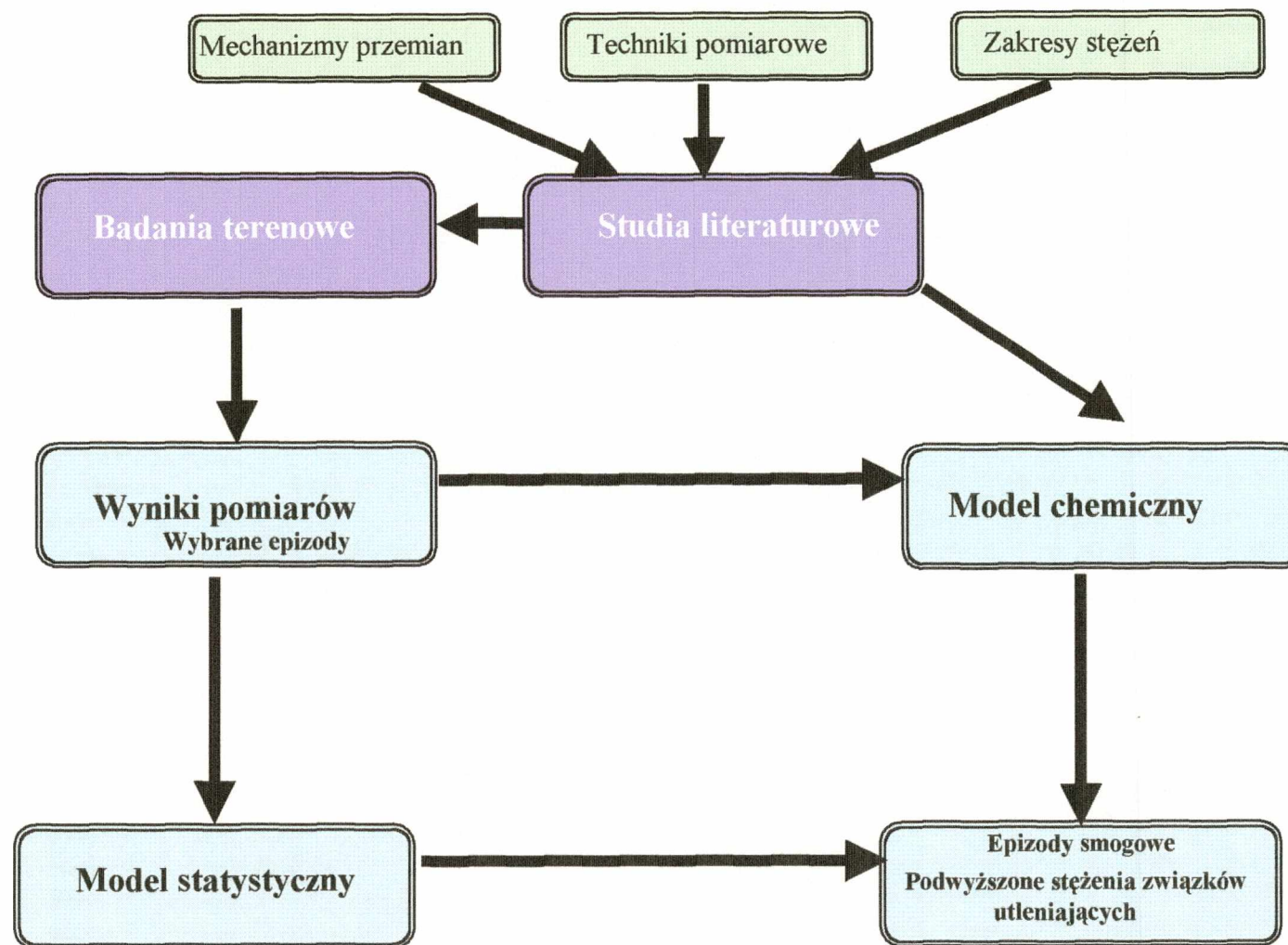
- pomiar i analizę rozkładu koncentracji: dwutlenku siarki, tlenków azotu, tlenku węgla oraz pyłu zawieszonego ogółem,
- pomiar i analizę rozkładu stężeń związków organicznych w powietrzu i zaadsorbowanych na cząstkach pyłu zawieszonego ogółem,
- pomiar podstawowych parametrów meteorologicznych tj. temperatury, wilgotności, prędkości i kierunku wiatru oraz natężenia promieniowania słonecznego.

Uzupełnieniem do przeprowadzonych pomiarów były wyniki pionowych sondaży atmosfery uzyskane z Brytyjskiego Centrum Danych Atmosferycznych (BADC – British Atmosphere Data Centre) .

W celu określenia głównych czynników chemicznych determinujących zawartość stężeń związków utleniających w powietrzu we Wrocławiu opracowano *model przemian chemicznych* uwzględniający podstawowe procesy powstawania i usuwania ozonu oraz nadtlenu wodoru w fazie gazowej atmosfery. Przeprowadzone pomiary terenowe pozwoliły na jego weryfikację i ocenę możliwości zastosowania do prognoz stężeń ozonu i nadtlenu wodoru w atmosferze miejskiej, szczególnie na obszarach, gdzie informacje o stężeniach związków utleniających pochodzące z sieci monitoringu są niepełne.

Dla wybranych dni, podczas których zarejestrowany przebieg stężeń związków utleniających i towarzyszące warunki meteorologiczne mogłyby wskazywać na wystąpienie epizodu smogowego, opracowano również model regresji wielowymiarowej.

Schemat pracy przedstawiono na rysunku 2- 1.



Rysunek 2-1. Schemat pracy.

3. Związki utleniające w atmosferze

Ozon i nadtlenek ogrywają istotną rolę w procesach utleniania zachodzących w fazie gazowej i ciekłej aerozolu atmosferycznego.

Fotoliza ozonu oraz następujące po niej reakcje z cząsteczkami wody są podstawowym źródłem rodników hydroksylowych. Rodników, inicjujących procesy utleniania i usuwania związków organicznych i nieorganicznych z atmosfery. Reakcje fotolizy ozonu, powstawanie rodników hydroksylowych oraz ich reakcje z tlenkiem węgla są również istotne w procesach powstawania rodników wodoronadtlenowych, a zatem i w tworzeniu nadtlenu wodoru w fazie gazowej atmosfery. Z kolei procesy przenikania ozonu i nadtlenu wodoru z fazy gazowej do fazy ciekłej oraz utlenianie rozpuszczonego dwutlenku siarki są bardzo istotne w powstawania kwaśnych aerozoli.

3.1 Procesy powstawania i usuwania ozonu w fazie gazowej atmosfery

3.1.1 Utlenianie tlenku węgla i metanu

Do lat 70-tych uważano, że głównym źródłem ozonu w troposferze jest jego transport ze stratosfery. Wprawdzie w latach 50-tych zaczęły się pojawiać doniesienia o możliwości powstawania ozonu w atmosferze miejskiej, to jednak dopiero Crutzen (1973, 1974) oraz Tiao i in. (1975) przedstawili mechanizm tworzenia ozonu w troposferze. Według Crutzena ozon może powstawać w cyklu utleniania tlenku węgla (CO) i metanu (CH₄). Ostatecznie jednak przebieg tych reakcji zależy od stężenia tlenku azotu (NO). W warunkach typowych dla nie zanieczyszczonej atmosfery, dla koncentracji NO powyżej $1.2 \cdot 10^{-2} \mu\text{g}/\text{m}^3$ (0.01 ppb) i średnim stężeniu ozonu w granicach $43\text{--}64 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (20-30 ppb) dominuje reakcja utleniania tlenku węgla do dwutlenku węgla (CO₂), która prowadzi do powstawania ozonu na drodze reakcji katalitycznych z udziałem rodników hydroksylowych (OH) i nadtlenowodorowych (HO₂) oraz tlenku i dwutlenku azotu (NO₂) (Crutzen, 1988, 1995):





Natomiast przy stężeniach tlenku azotu poniżej $1.2 \cdot 10^{-2} \mu\text{g}/\text{m}^3$ (0.01 ppb) lub przy stężeniach tlenków azotu powyżej $4-6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (2-3 ppb) reakcja utleniania tlenku węgla do dwutlenku węgla prowadzi do niszczenia ozonu (Crutzen, 1995; Marthur i in., 1994):



Uważa się, że drugi z cykli reakcji odgrywa większą rolę niż pierwszy przy stosunku koncentracji tlenku azotu do ozonu mniejszym od $2 \cdot 10^{-4}$. W przypadku małych stężeń tlenku azotu (ok. $6 \cdot 10^{-7} \mu\text{g}/\text{m}^3$), np. nad oceanem, może następować w ciągu dnia szybka konwersja NO_x ($NO+NO_2$) do kwasu azotowego:



natomiast nocą do N_2O_5 :



który reagując z wodą w obrębie chmur i/ lub aerozolu tworzy kwas azotowy:



Tak, jak w przypadku tlenku węgla, wynik procesu utleniania metanu (rysunek 3.1.1-1) w obecności rodników hydroksylowych zależy od stężenia tlenku azotu w atmosferze. W bogatym w NO środowisku powstaje ozon i formaldehyd ($HCHO$) (Crutzen, 1995):

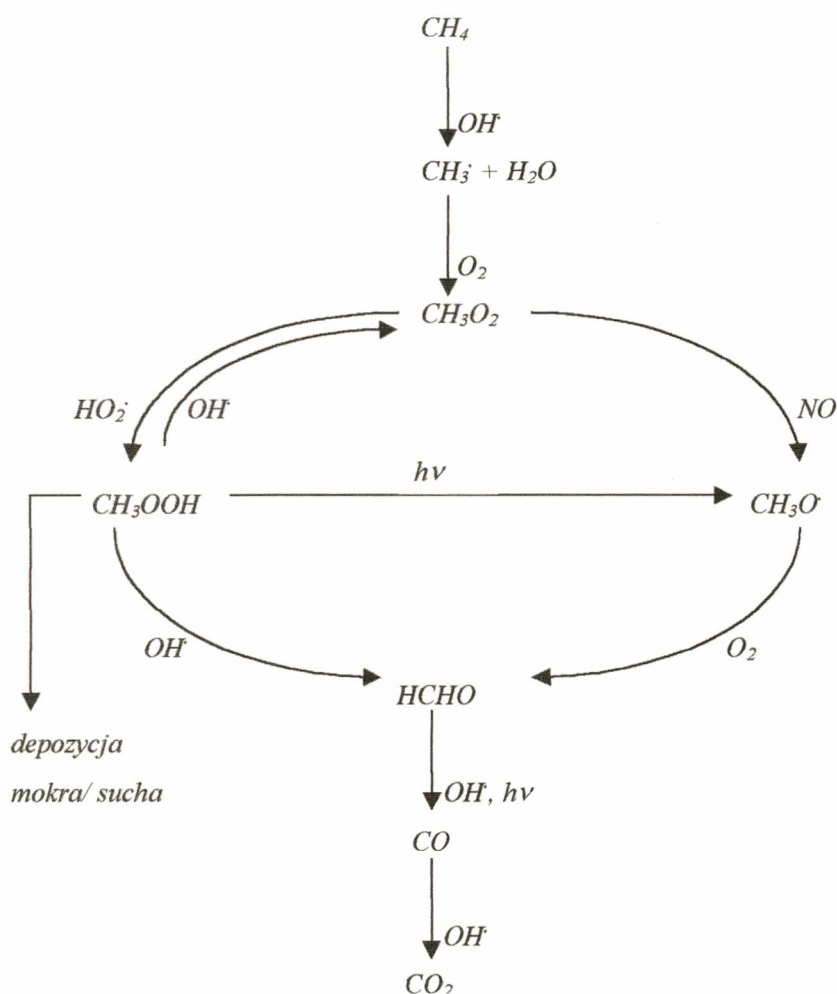


Natomiast w ubogim w NO środowisku, CH_4 jest utleniany do $HCHO$ na drodze reakcji:





lub:



Rysunek 3.1.1-1. Uproszczony cykl utleniania metanu w atmosferze (Scinfeld i Pandis, 1998)

Wyprodukowany w reakcjach (18), (21), (23) formaldehyd może być utleniany do CO na drodze trzech mechanizmów reakcji:



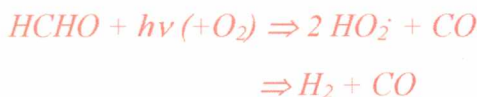
lub:



lub bezpośrednio na drodze reakcji :



Powstałe w reakcji (24a) atom wodoru (H) i rodnik formylowy (HCO[•]) reagują bardzo szybko z tlenem prowadząc do powstania rodników wodoronadtlenowych i tlenku węgla. Reakcję (24a) i (24b) można wówczas zapisać :



Przeprowadzone przez Rogers'a (1990) badania wskazały, że w warunkach maksymalnego osłonecznienia, fotoliza formaldehydu w około 45% przebiega poprzez reakcję (24a), a w 55% poprzez reakcję (24b).

Powstałe w cyklu reakcji (26a) i (26b) rodniki wodoronadtlenowe, zależnie od stężeń tlenku azotu i ozonu, mogą dalej ulegać reakcjom (3), (7) lub (19), bądź prowadzić do powstawania nadtlenku wodoru w reakcji:



3.1.2 Fotoliza ozonu

W ciągu dnia ozon w troposferze może ulegać zniszczeniu na skutek fotolizy:



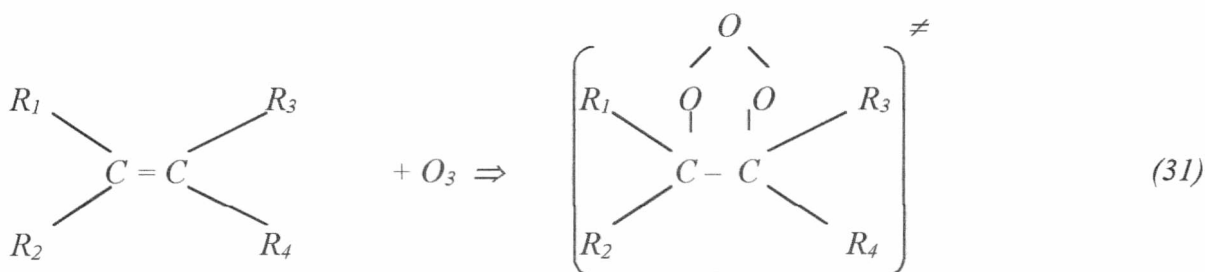
Powstaje wówczas wzbudzony elektronowo atom tlenu O(¹D), który wchodząc w reakcję z wodą :



prowadzi do wytworzenia rodników hydroksylowych. Oszacowano, że przy wilgotności względnej 50% i w temperaturze 298K jest produkowane średnio 0.2 cząstki OH[•] na każdy atom O(¹D) (Seinfeld i Pandis, 1998).

3.1.3 Reakcje ozonu ze związkami organicznymi

Znaczenie w bilansie stężeń ozonu mogą mieć również przebiegające w ciągu dnia jego reakcje ze związkami organicznymi, zwłaszcza alkenami, które polegają na przyłączaniu ozonu do podwójnego wiązania olefin:



i późniejszym szybkim rozpadzie powstałego w reakcji (31) molozonku ($[R_1R_2C_2O_3R_3R_4]^\neq$) (Atkinson i Carter, 1984; Seinfeld i Pandis, 1998). Głównymi produktami cyklu reakcji alken-ozon są: dwurodniki ($\dot{R}C\dot{H}OO\dot{O}$) i rodniki hydroksylowe (OH[•]).

Badania prowadzone przez Atkinson'a i in. (1995) wykazały, że w bilansie rodnika hydroksylowego powstałego w cyklu reakcji alken-ozon w kolejności malejącej mają: 1-metylocykloheksen (0.90), cyklopenten (0.61), 2,3 –dwumetylo-1- buten (0.50), 1-penten (0.37), 1-heksen (0.32), 1-hepten (0.27) oraz 1-okten (0.18).

Chociaż kinetyka reakcji pomiędzy alkenami a ozonem w fazie gazowej była intensywnie badana na świecie (Atkinson i Carter, 1984; Horie i Moortgat, 1991; Grosjean i in., 1994; Atkinson, 1994; Horie i in., 1994 a,b; Neeb i in., 1995; Thomas i in., 1995; Neeb i in., 1996), to jednak do tej pory nie wyjaśniono jeszcze wszystkich mechanizmów tych reakcji. Większość prowadzonych na badań dotyczyła usuwania z atmosfery dwurodników ($\dot{R}C\dot{H}OO\dot{O}$) w reakcjach z wodą, tlenkiem i dwutlenkiem azotu, dwutlenkiem siarki bądź tlenkiem węgla (Atkinson i Carter, 1984; Seinfeld i Pandis, 1998):





W warunkach atmosferycznych reakcja (32a) jest uznawana za dominującą.

W atmosferze nie zanieczyszczonej mogą mieć znaczenie reakcje ozonu z węglowodorami biogennymi (Paulson i in., 1992ab; Paulson i Seinfeld, 1992; Atkinson, 1994; Jenkin i Hayman, 1995; Ruppert., 1995). W reakcji przyłączania ozonu do podwójnego wiązania w izoprenie powstają dwa ozonki, z których każdy rozpada się na karbonyle i produkty dwurodnikowe. Ostatecznymi produktami reakcji izopren- ozon są: formaldehyd, metakroleina i keton metylowinyłowy (Aschamann i Atkinson, 1994). W cyklu reakcji izoprenu z ozonem powstaje około 0.27 molekuly OH⁻ (Atkinson i Aschamann, 1993; Paulson i in., 1992b).

Stałe szybkości reakcji powstawania i usuwania ozonu w fazie gazowej atmosfery przedstawiono w tabelach 3.1.3-1a i 3.1.3-1b.

Tabela 3.1.3-1a. Stałe szybkości reakcji powstawania i usuwania ozonu w fazie gazowej atmosfery (Markiewicz, 1996).

Lp.	Reakcja	Stała szybkości reakcji [cm ³ /cząstka *s]
1.	$NO_2 + h\nu \Rightarrow NO + O$	Zależna od stopnia nasłonecznienia ¹
2.	$O + O_2 + M \Rightarrow O_3 + M$	$5.8 \times 10^{-34} (T/300)^{-2.6}$
3.	$O_3 + NO \Rightarrow NO_2 + O_2$	$1.8 \times 10^{-12} \exp(-1370/T)$
4.	$O_3 + h\nu \Rightarrow O(^1D) + O_2$	Zależna od stopnia nasłonecznienia ²
5.	$O(^1D) + M \Rightarrow O + M$	$2.1 \times 10^{-11} \exp(100/T)$
6.	$O(^1D) + H_2O \Rightarrow 2 OH$	2.2×10^{-10}
7.	$O_3 + OH \Rightarrow HO_2 + O_2$	$1.9 \times 10^{-12} \exp(-1000/T)$
8.	$O_3 + HO_2 \Rightarrow OH + 2 O_2$	$1.4 \times 10^{-14} \exp(-600/T)$
9.		$1.4 \times 10^{-14} \exp(-600/T)$

Tabela 3.1.3-1b. Stałe szybkości reakcji dla cyklu reakcji alken- ozon i izopren-ozon w fazie gazowej atmosfery (Seinfeld i Pandis, 1998).

Lp.	Reakcja	Stała szybkości reakcji [*] k (298K) x 10 ¹⁸ [cm ³ /cząstka *s]
1.	Eten	1.59
2.	Propen	10.1
3.	1-buten	9.64
4.	Cis-2-buten	125
5.	Trans-2-buten	190
6.	1-penten	10
7.	2-metylo-2-buten	403
8.	1-heksen	11
9.	2,3-dimetylo-2-buten	1130
10.	Cykloheksen	72
11.	Izopren	12.8

* stałe szybkości reakcji dla temperatury 298K.

¹ Stała fotolizy zależnie od natężenia promieniowania zawiera się w przedziale $9.49 \times 10^{-3} \div 7.32 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ (SYSAPP, 1996)

² Wartość stałej fotolizy zależnie od natężenia promieniowania zawiera się w przedziale $2.17 \times 10^{-6} \div 7.82 \times 10^{-8} \text{ s}^{-1}$ (SYSAPP, 1996)

W bilansie ozonu w troposferze z chemicznego punktu widzenia najistotniejsze będą reakcje utleniania tlenku węgla i metanu. Ich przebieg zależeć jednak będzie od stężeń tlenków azotu. W ciągu dnia w procesach usuwania ozonu z fazy gazowej atmosfery istotną rolę odgrywać będą reakcje jego fotolizy oraz reakcje ze związkami organicznymi.

Warunki meteorologiczne, a szczególnie promieniowanie słoneczne, temperatura i prędkość wiatru już dawno zostały uznane za istotne czynniki, obok składników chemicznych, determinujące poziomy stężenie ozonu w atmosferze (Pagnotti, 1990; Waikim, 1990). W badaniach mających na celu określenie czynników determinujących zawartość ozonu w powietrzu używano wiele metod statystycznych. I tak, Waikim (1990) użył w tym celu standardowej regresji, Shively (1991) opracował model w którym częstość przekroczeń różnych progów stężeń ozonu (np. 120 ppb) była modelowana jako niejednorodny proces Poisson'a, a Cox i Chu (1993) zastosowali metodę probabilistyczną opartą na rozkładzie Weitbulla'a. W swoich obliczeniach zakładali oni, że stężenie ozonu wzrasta wraz temperaturą i maleje ze wzrostem prędkości wiatru, wilgotności względnej oraz zachmurzeniem. Przeprowadzona natomiast przez Aneja i in (1991) analiza statystyczna wykazała związek pomiędzy maksimum stężeń ozonu a maksimum temperatury. Wartość współczynnika korelacji kolejno dla roku 1987 i 1988 wyniosła 0.21 i 0.26. Dodatnią zależność pomiędzy temperaturą a stężeniem ozonu wykazał również Dogde (1989), a wyliczone przez Soja i Soja (1999) dla dwóch serii pomiarowych współczynniki korelacji pomiędzy stężeniem ozonu a temperaturą oraz pomiędzy stężeniem ozonu a promieniowaniem słonecznym wyniosły kolejno 0.67, 0.56 oraz 0.57 i 0.49. Znaczenie czynników chemicznych i parametrów meteorologicznych w epizodach stężeń ozonu było badane także przez Liu i innych (1994). Wykazali oni, że spadkowi stężeń NO towarzyszy wzrost stężeń ozonu i dwutlenku azotu. Nie znaleźli oni jednak pozytywnej korelacji pomiędzy całkowitym promieniowaniem słonecznym a maksymalnymi stężeniami ozonu. Te ostatnie wnioski są zupełnie sprzeczne z badaniami przeprowadzonymi przez Edmonds'a i Basabe (1989) oraz Yoshikado i Mitzuno (1985), a Lal i in. (2000) zaobserwowali, że wzrostowi stężeń ozonu towarzyszy spadek koncentracji tlenku węgla i tlenków azotu (NO_x). W warunkach miejskich, jak i w atmosferze poza aglomeracjami miejsko- przemysłowymi badano również korelację między stężeniem ozonu i całkowitym reaktywnym azotem (NO_y). Przeprowadzone przez Imhoffa i in. (1994) pomiary ozonu i NO_y w smudze z Atlanty pokazały wzrost stężeń ozonu ze wzrostem NO_y ($\Delta\text{O}_3/\Delta\text{NO}_y = 8$, dla NO_y od 4 do 12 ppb) oraz jego niszczenie, jeżeli NO_y było większe od ok. 12 ppb.

3.2 Procesy powstawania i usuwania nadtlenu wodoru w fazie gazowej atmosfery

3.2.1 Samoreakcja rodników wodoronadtlenowych

Źródłem nadtlenu wodoru w fazie gazowej atmosfery jest już wspomniana wcześniej samoreakcja rodników wodoronadtlenowych (Gunz i Hoffmann, 1990):



Jednakże w obecności tlenu azotu może zachodzić reakcja konkurencyjna :



Natomiast w przypadku obecności pary wodnej tworzy się kompleks:



przyspieszający produkcję H_2O_2 zgodnie z równaniami:



3.2.2 Reakcje związków organicznych z rodnikami hydroksylowymi i azotanowymi

Rodniki wodoronadtlenowe (będące źródłem nadtlenu wodoru w powietrzu) mogą być produkowane w fazie gazowej atmosfery jako produkty pośrednie i/ lub finalne reakcji rodnikowych alkanów (Atkinson 1987, 1994; Lightfoot i in., 1992; Wallington i in., 1992), alkenów (Atkinson, 1989, 1994), aldehydów (Seinfeld i Pandis, 1998), związków aromatycznych (Andino i in., 1996), ketonów (Atkinson, 1989), alkoholi (Atkinson, 1989), związków biogennych (Paulson i in., 1992ab; Paulson i Seinfeld, 1992; Atkinson, 1994; Jenkin i Hayman, 1995; Ruppert., 1995; Carter i Atkinson, 1996) i eterów (Wallington i in., 1988, 1989; Atkinson, 1989; Japar i in., 1990, 1991; Wallington i Japar, 1991), a także cyklu reakcji metanu (Crutzen, 1995) i fotolizy ketonów (Singh i in., 1995). Informacje na temat składu zarówno ilościowego, jak i jakościowego związków organicznych uważane są za istotne w przemianach i powstawaniu substancji utleniających w atmosferze (Su i in. 1975; Buffalini, 1971). Przebadano już wiele mechanizmów chemicznych związków organicznych, których produktem są rodniki HO_2 uważane za prekursory nadtlenu wodoru. I tak, Bufalini i in. (1971) udowodnili, że fotoliza formaldehydu może prowadzić do powstania H_2O_2 , a Aumont i in. (1996) zaproponowali ogólny mechanizm powstawania rodników wodoronadtlenowych przy udziale lotnych związków organicznych. Ww. rodniki mogą powstawać m.in. w wyniku: termicznego rozkładu azotanu nadtlenu acetylu, fotolizy

aldehydu mrówkowego oraz utleniania izoprenu (Gunz i Hoffman, 1990; Gaffney i in., 1987, Fehsenfeld i in., 1992).

Ogólnie mechanizm reakcji rodników hydroksylowych z lotnymi związkami organicznymi (LZO) będący źródłem rodników wodoronadtlenowych można zapisać (Aumont i in., 1996):



W ciągu nocy istotne dla produkcji rodników wodoronadtlenowych będą reakcje związków organicznych z rodnikami azotanowymi (Gunz i Hoffmann, 1990):



3.2.3 Fotoliza formaldehydu, ozonu i reakcje rodników hydroksylowych z tlenkiem węgla

Podczas gdy głównym źródłem rodników nadtlenowodorowych w atmosferze zanieczyszczonej może być fotoliza formaldehydu (reakcja 24a) (Calvert i Stockwell, 1983), w ubogiej w NO_x atmosferze jest fotoliza ozonu z następującą po niej reakcją rodników wodorotlenowych z tlenkiem węgla (Kleiman, 1986).



Ważnym czynnikiem determinującym powstawanie nadtlenku wodoru będzie zatem w tym przypadku obok ozonu, tlenku węgla również stężenie rodników hydroksylowych w troposferze, których źródłem może być także fotoliza kwasu azotawego oraz reakcja rodników wodoronadtlenowych z tlenkiem azotu. Obecny w atmosferze miejskiej i wytworzony podczas godzin nocnych, kwas azotawy ulega fotolizie w ciągu dnia, produkując rodniki OH (Calvert i in., 1994):



Rodniki hydroksylowe mogą również brać udział w powstawaniu kwasu azotawego w reakcji:



Źródłem rodników hydroksylowych jest także reakcja rodników wodoronadtlenowych z tlenkiem azotu (Seinfeld i Pandis, 1998):



3.2.4 Fotoliza nadtlenu wodoru i jego reakcja z rodnikami hydroksylowymi

Obecność rodnika hydroksylowego może przyczyniać się do usuwania nadtlenu wodoru z powietrza w reakcji:



W ciągu dnia może dochodzić do niszczenia molekuł nadtlenu wodoru w reakcji:



Reakcje (46) i (47) ostatecznie mogą prowadzić także do usuwania rodników z powietrza:



Na rysunku 3.2.4-1 przedstawiono schematycznie mechanizmy powstawania nadtlenu wodoru w fazie wodnej i gazowej atmosfery. Stałe szybkości reakcji dla przemian nadtlenu wodoru w fazie gazowej umieszczono w tabeli 3.2.4-1 a i b.

Tabela 3.2.4-1a. Stałe szybkości reakcji powstawania i usuwania nadtlenu wodoru gazowej (Gunz i Hoffmann, 1990; Sainfeld, Pandis, 1998; SYSAPP, 1996).

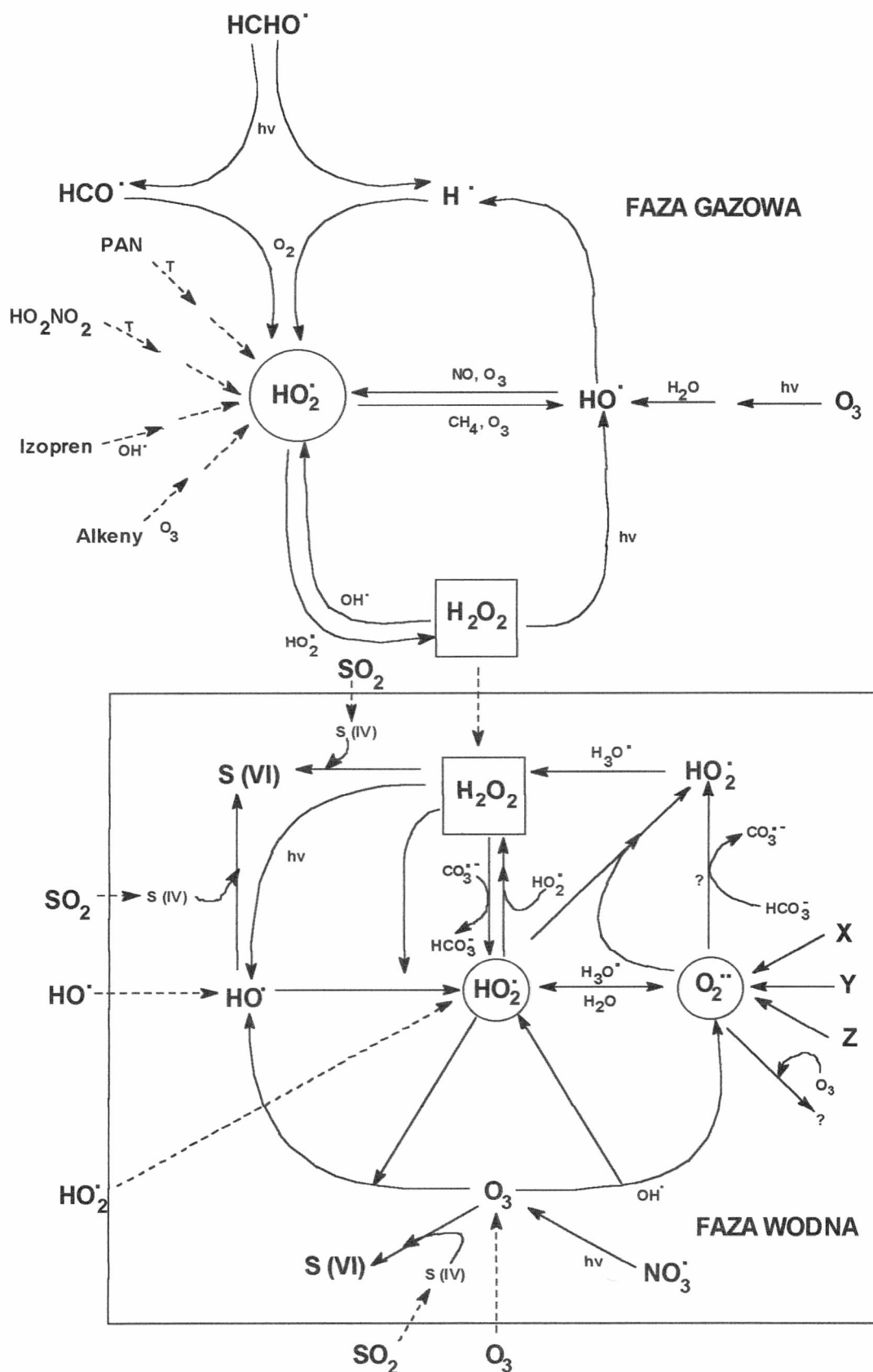
Lp.	Reakcja	Stała szybkości reakcji [cm ³ /cząstka s]
1.	$HO_2 + HO_2 \Rightarrow H_2O_2 + O_2$	$5.6 \cdot 10^{-12} (*)$
2.	$HO_2 + HO_2 + H_2O \xrightarrow{M} H_2O_2 + O_2 + H_2O$	$k_2 = (k_{21} + k_p) f_w^3$
3.	$H_2O_2 + h\nu (+O_2) \Rightarrow HO_2 + H_2O$	Zależna od stopnia nasłonecznienia ⁴
4.	$H_2O_2 + OH \Rightarrow HO_2 + H_2O$	$1.69 \cdot 10^{-12}$
5.	$HO_2 + NO \Rightarrow NO_2 + OH$	$8.5 \cdot 10^{-12}$
6.	$HCHO + h\nu (+O_2) \Rightarrow 2HO_2 + CO$	Zależna od stopnia nasłonecznienia ⁵
7.	$HCHO + NO_3 \Rightarrow HNO_3 + HCO$	$6.3 \cdot 10^{-16}$
8.	$HCO + O_2 \Rightarrow HO_2 + CO$	$4.5 \cdot 10^{-12}$
9.	$R-CH_3 + NO_3 \Rightarrow R-CH_2 + HNO_3$	$\approx 10^{-16} - 10^{-17}$
10.	$CH_3 + O_2 \xrightarrow{M} CH_3O_2$	$1.1 \cdot 10^{-12}$
11.	$CH_3O_2 + NO \Rightarrow CH_3O + NO_2$	$7.6 \cdot 10^{-13}$
12.	$CH_3O + O_2 \Rightarrow HCHO + HO_2$	$1.3 \cdot 10^{-15}$
13.	$CO + OH \xrightarrow{M} HO_2 + CO_2$	$2.2 \cdot 10^{-13}$

Objaśnienia: (*) wilgotność względna 50%, p=1atm, T=300K,

³ Gdzie $k_{21} = 2 \cdot 10^{-13} \exp(600/T)$, $k_p = 1.7 \cdot 10^{-33} [M] \exp(1000/T)$, $f_w = 1 + 1.4 \cdot 10^{-21} [H_2O] \exp(2200/T)$ (Seinfeld i Pandis, 1998)

⁴ Stała fotolizy zależnie od natężenia promieniowania zawiera się w przedziale $1.21 \cdot 10^{-5} \div 1.35 \cdot 10^{-7} s^{-1}$ (SYSAPP, 1996)

⁵ Stała fotolizy zależnie od natężenia promieniowania zawiera się w przedziale $3.55 \cdot 10^{-5} \div 6.53 \cdot 10^{-7} s^{-1}$ (SYSAPP, 1996)



Rysunek 3.2.4-1. Drogi powstawania i usuwania nadtlenu wodoru w fazie gazowej i wodnej atmosfery (Gunz i Hoffmann, 1990).

Tabela.3.2.4-1b. Wybrane stałe szybkości reakcji dla cyklu reakcji związków organicznych- rodnik hydroksylowy w fazie gazowej atmosfery (Seinfeld i Pandis, 1998).

Lp.	Reakcja	Stała szybkości reakcji ^(**) $k \times 10^{12} [\text{cm}^3 / \text{cząstka s}]^{\text{a}}$
1.	Etan	0.257
2.	Eten	8.52
3.	Benzen	1.23
4.	Toluen	5.96
5.	Ksylen	23.6
6.	Aceton	0.219
7.	Formaldehyd	9.37
8.	Metanol	0.944
9.	Izopren	101
10.	Eter dwumetylu	2.98

Objaśnienia: () stałe szybkości reakcji dla temperatury 298K.**

W powstawaniu nadtlenu wodoru w fazie gazowej atmosfery najistotniejsze będą zatem: fotoliza formaldehydu oraz fotoliza ozonu i następujące po niej reakcje rodników hydroksylowych z tlenkiem węgla. Ważne w dodatnim bilansie rodników nadtlenuwodorowych, a zatem i w tworzeniu nadtlenu wodoru w troposferze, będą również procesy utleniania związków organicznych przy udziale rodnika hydroksylowego. Reakcjami konkurencyjnymi w stosunku do powstawania H_2O_2 będą: fotoliza nadtlenu wodoru, jego utlenianie oraz procesy oksydacji tlenku azotu do dwutlenku azotu w obecności rodników hydroksylowych. W warunkach podwyższonej wilgotności, ze względu na dużą stałą Henry'ego ($H=7.45 \cdot 10^{-1} \text{ M/Pa}$), nadtlenek wodoru będzie przenikał z fazy gazowej do wodnej atmosfery, gdzie może brać udział w procesach utleniania dwutlenku siarki do jonów siarczanowych.

Na stężenia nadtlenu wodoru w powietrzu, podobnie jak w przypadku ozonu, obok składników fotochemicznych oraz rodzaju i koncentracji innych zanieczyszczeń wpływ mają warunki meteorologiczne (Das i Aneya,1994). Przeprowadzone przez Dogde (1989) badania wskazują, że stężenia nadtlenu wodoru wzrastają wraz z temperaturą pod warunkiem, że inne parametry meteorologiczne i stężenia pozostałych zanieczyszczeń są stałe. Potwierdzeniem zależności pomiędzy temperaturą a stężeniem nadtlenu wodoru są badania przeprowadzone przez Jackson'a i Hewitt'a (1996). Autorzy ci wskazują również, że koncentracja nadtlenu wodoru spada wraz ze wzrostem wilgotności. Takie trendy były już odnotowane we wcześniejszych badaniach Perrosa (1993), Olszyny i in. (1988) oraz Sakugawy in.(1990). Przeprowadzone przez Das'a i Aneyę (1994) pomiary i analiza statystyczna wykazały m.in. wzrost stężeń nadtlenu wodoru przy intensywnym

promieniowaniu słonecznym ($r=0.4$) i wysokiej temperaturze ($r=0.5$) oraz w obecności ozonu ($r=0.55$) i formaldehydu ($r=0.33$) oraz przy niskich stężeniach CO i NO_x ($r=-0.33$).

Zauważyli oni także, że koncentracja H₂O₂ jest skorelowana bardzo słabo ze stężeniem dwutlenku siarki ($r=0.04$). Dane na podstawie których obliczone zostały współczynniki korelacji przedstawiono tabela nr 3.2-1.

Tabela 3.2-2. Stężenia zanieczyszczeń i podstawowe parametry meteorologiczne zarejestrowane podczas pomiarów w 1991 roku w Raleigh w Północnej Karolinie (Das i Aneya,1994).

Wartość mierzona	Ilość pomiarów	Średnia	Odch. Stand.	Min.	Max.
H ₂ O ₂ , µg/m ³ (ppb)	188	0.31 (0.21)	0.33 (0.22)	<OD*	1.47 (0.97)
Ozon, µg/m ³ (ppb)	162	81.00 (37.80)	53.57 (25.0)	1.93 (0.90)	174.00 (81.2)
NO ₂ , µg/m ³ (ppb)	160	20.58 (10.02)	19.98 (9.73)	<OD*	83.43 (40.64)
NO, µg/m ³ (ppb)	155	15.31 (11.43)	13.38 (9.99)	0.68 (0.51)	57.59 (43.00)
HCHO, µg/m ³ (ppb)	179	6.05 (4.52)	2.40 (1.79)	<OD*	11.89 (8.88)
SO ₂ , µg/m ³ (ppb)	161	4.97 (1.74)	3.74 (1.31)	0.17 (0.06)	17.46 (6.11)
CO, µg/m ³ (ppb)	188	771.25 (620)	596.25 (480)	117.50 (94)	3412.50 (2730)
Temperatura, °F	191	24.6	4.6	16.4	35.00
Wilgotność względna, %	191	58.6	25.4	7	95.00
Prędkość wiatru, m/s	191	2.6	1.2	0	5.10
Energia słoneczna, µE/m ² /sec	191	384	497	0	1441.0

Oznaczenia: OD* odchylenie standartowe

Ze względu na to, że w procesach usuwania związków utleniających ważną rolę odgrywają procesy przenikania do fazy ciekłej atmosfery i utleniania dwutlenku siarki w tejże fazie, omówione zostaną procesy konwersji dwutlenku siarki przy udziale ozonu i nadtlenu wodoru.

4. Znaczenie ozonu i nadtlenu wodoru w przemianach związków siarki w atmosferze

Procesy przenikania gazowych związków siarki do fazy ciekłej oraz utlenianie rozpuszczonego w fazie wodnej SO_2 do siarczanów (rys.4-1) uważane się za bardzo istotne w zrozumieniu procesów powstawania kwaśnych aerozoli. Rezultatem rozpuszczania dwutlenku siarki w wodzie jest powstanie trzech substancji chemicznych: uwodnionego dwutlenku siarki ($\text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), jonu bisiarczynowego (HSO_3^-) i jonu siarczynowego (SO_3^{2-}). Przemiany związków siarki w atmosferze mogą przebiegać w fazie gazowej, a produkty utleniania wnikają następnie do fazy ciekłej lub w fazie ciekłej, gdzie wnikają substraty i tam też przebiegają procesy utleniania. W warunkach atmosferycznych procesy transformacji S(IV) do S(VI) przebiegają bardzo powoli, aż do momentu pojawienia się czynników przyspieszających utlenianie. Obecnie jako substancje utleniające uznaje się: *ozon, nadtlenek wodoru*, tlen (katalizowane obecnością jonów manganu oraz żelaza), rodniki wodorotlenowe i wodoronadtlenowe, azotan nadtlenu acetylu, rodniki azotanowe, dwutlenek azotu, formaldehyd oraz chlor.

Utlenianie dwutlenku siarki w reakcji z ozonem było badane przez wielu naukowców (Ericson i in., 1977; Penkett i in., 1979; Maahs, 1983; Martin, 1984). Hoffman i Calvert (1985) zaproponowali równanie szybkości reakcji utleniania dwutlenku siarki z rozpuszczonym ozonem:

$$\frac{dS(VI)}{dt} = k_{(\text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O})} \cdot [\text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}] + k_{(\text{HSO}_3^-)} \cdot [\text{HSO}_3^-] + k_{(\text{SO}_3^{2-})} \cdot [\text{SO}_3^{2-}]$$

gdzie:

$[\text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$, $[\text{HSO}_3^-]$, $[\text{SO}_3^{2-}]$ – stężenie uwodnionego dwutlenku siarki, jonów bisiarczynowych i siarczynowych w fazie ciekłej, mol/l

$$k_{(\text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O})} = 2.4 \cdot 10^4 \pm 1.1,$$

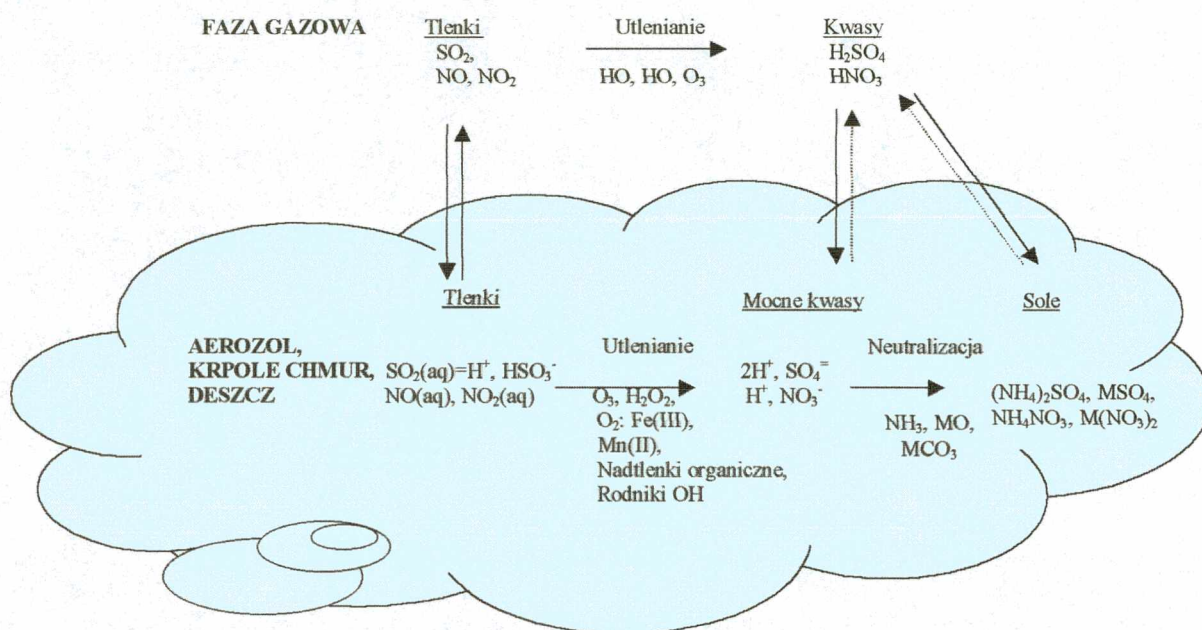
$$k_{(\text{HSO}_3^-)} = 3.7 \cdot 10^5 \pm 0.7, \quad \text{– stałe szybkości reakcji, mol/l*s}$$

$$k_{(\text{SO}_3^{2-})} = 1.5 \cdot 10^9 \pm 0.6$$

Udowodnili oni, że ozon powinien szybciej reagować z jonami siarczynowymi niż jonami bisiarczynowymi, natomiast jony bisiarczynowe powinny szybciej reagować z O_3 niż z uwodnionym dwutlenkiem siarki. Prawdopodobnie tę potwierdzają wartości stałych szybkości reakcji: $k_{(\text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O})}$, $k_{(\text{HSO}_3^-)}$, $k_{(\text{SO}_3^{2-})}$. Wyjaśnia to, dlaczego wraz ze wzrostem odczynu rośnie rola ozonu w procesie utleniania S(IV) do S(VI): wzrost odczynu fazy ciekłej będzie

powodował wzrost stężeń jonów siarczynowych i bisiarczynowych, co w konsekwencji wywoła wzrost szybkości reakcji utleniania.

Wartość szybkość konwersji dwutlenku siarki do jonów siarczanowych dla wartości pH równej 2 może być o kilka rzędów wielkości mniejsza niż dla wartości pH=6. I tak, dla stężenia ozonu w fazie gazowej równego $64 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (30 ppb), szybkość konwersji zmieniała się od $0.001 \mu\text{M}/\text{h}$ dla pH=2 do $3000 \mu\text{M}/\text{h}$ dla pH=6.



Rysunek 4-1. Procesy utleniania dwutlenku siarki w fazie gazowej i ciekłej aerozolu atmosferycznego (Calvert, 1984).

Badania szybkości utleniania S(IV) nadtlenkiem wodoru wykazały natomiast, że dla stężenia nadtlenku wodoru równego $1.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (1 ppb) szybkość reakcji wynosi około $300 \mu\text{M}/\text{h}$. Reakcja utleniania w tym przypadku zachodzi bardzo szybko, co potwierdzają zarówno badania teoretyczne, jak i terenowe (Pandis i Seinfeld, 1989 b; Daum i in., 1984). McArdle i Hoffman (1983) zaproponowali następujący mechanizm utleniania



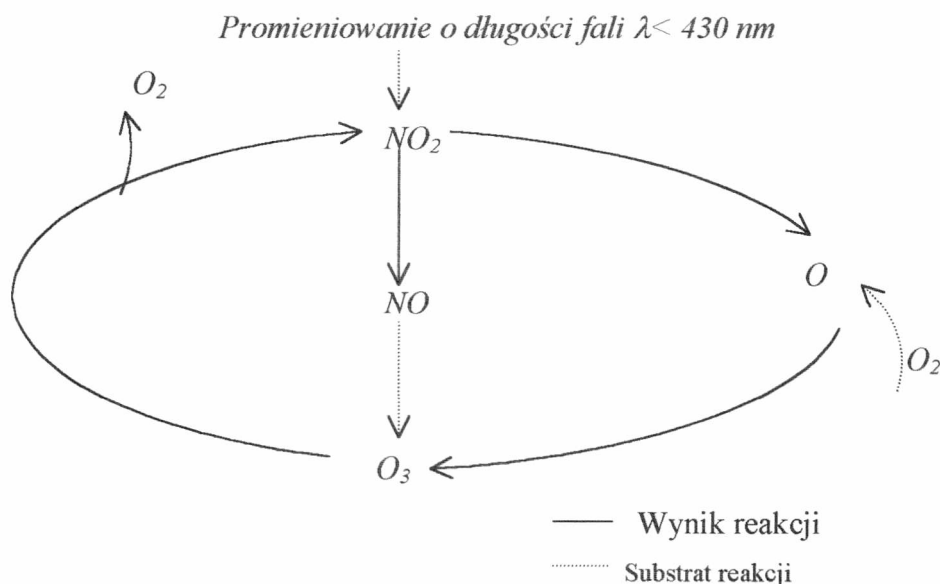
w którym powstały w wyniku reakcji (49) kwas nadtlenosiarkawy ($\text{SO}_2 \text{OOH}$) reaguje z protonem, tworząc ostatecznie kwas siarkowy:



5. Smog fotochemiczny

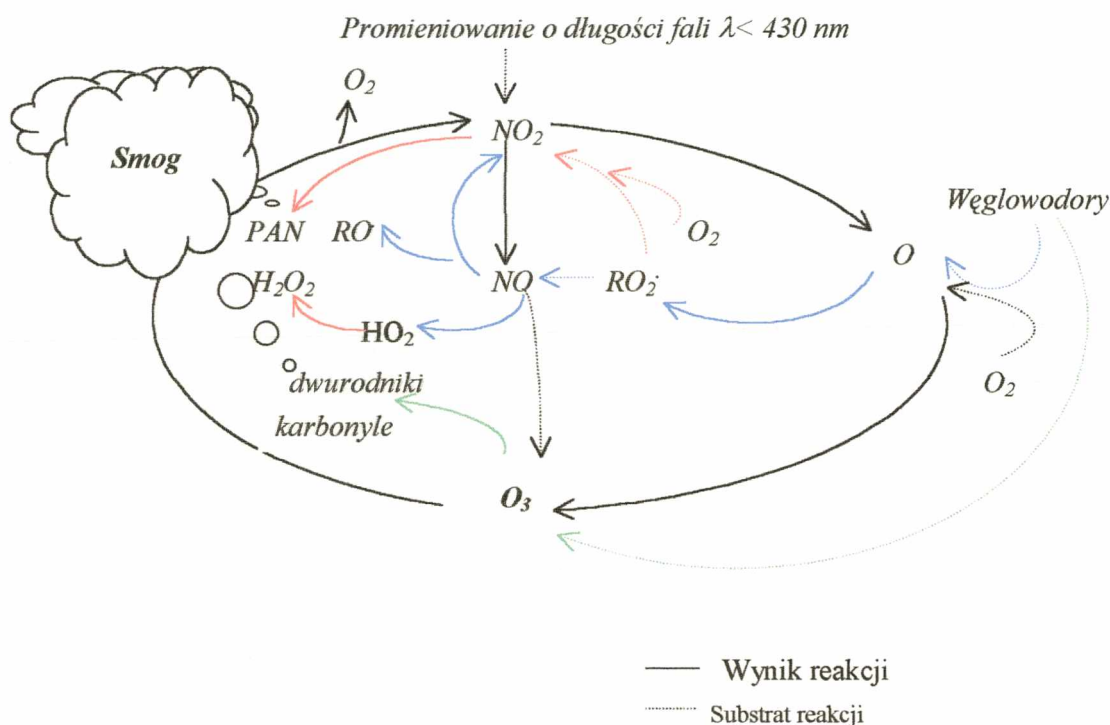
Istotnym zagadnieniem związanym z obecnością związków utleniających w troposferze jest proces powstawania smogu utleniającego. Dlatego w tym rozdziale omówione zostaną mechanizmy prowadzące do jego powstawania.

Punktem wyjściowym do opisu procesu powstawania smogu fotochemicznego jest cykl fotolityczny dwutlenku azotu (rys. 5-1.), który można wyrazić równaniami :



Rysunek 5-1. Cykl fotolityczny NO_2 (Stocker i Seager, 1972).

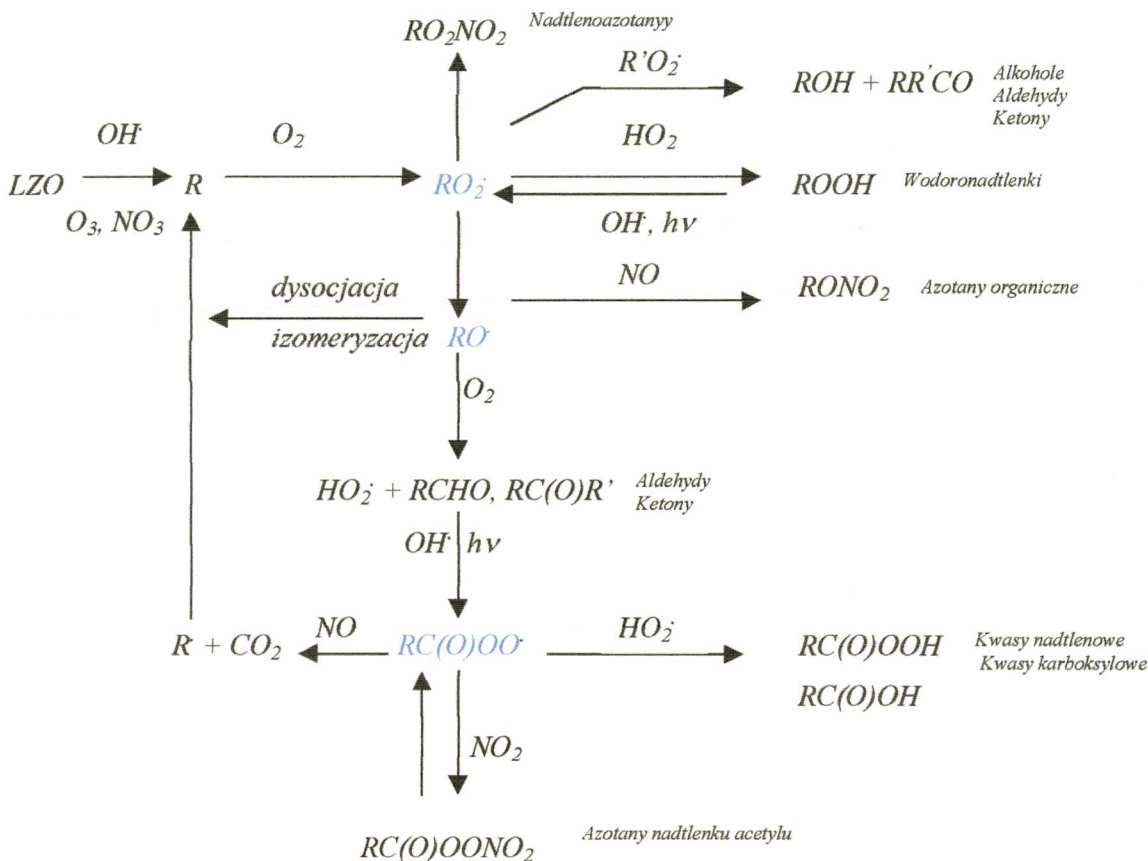
W powietrzu ozon i tlenek azotu powstawałyby i zanikałyby w jednakowych ilościach, gdyby nie obecność węglowodorów. Choć same nie ulegają reakcjom fotochemicznym, to jednak reagują z tlenem atomowym wytwarzając jako substancję przejściową rodniki nadtlenków alkali (RO_2) - rys. 5-2. Rodniki te z kolei reagują z tlenkiem azotu w reakcji (37) (rodniki mogą reagować z innymi węglowodorami, ale także z tlenem i dwutlenkiem azotu produkując azotan nadtlenku acetylu: PAN) prowadząc do powstania rodników nadtlenowodorowych (HO_2) i aldehydów ograniczając jednocześnie przebieg procesu usuwania ozonu na drodze reakcji (53).



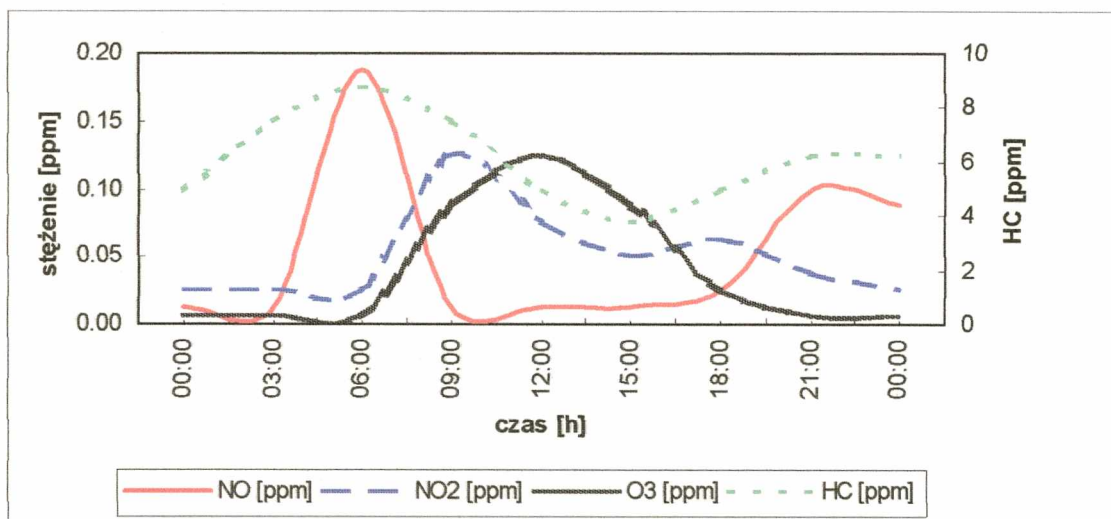
Rysunek 5-2. Zakłócenie cyklu fotolitycznego NO₂ (Stocker i Seager, 1972).

W troposferze mogą przebiegać również bezpośrednie reakcje węglowodorów z ozonem (Atkinson i Carter, 1984; Horie i Moortgat, 1991; Grosjean i in., 1994; Atkinson, 1994; Horie i in., 1994 a,b; Neeb i in., 1995; Thomas i in., 1995; Neeb i in., 1996). Następujące po nich reakcje ozonu z rodnikami alkilowymi (R[•]) w obecności dwutlenku azotu prowadzić mogą ostatecznie do powstania azotanów nadtlenców nieorganicznych (ROONO₂) i organicznych (RCOO₂NO₂) uznawanych za końcowy produkt przemian fotochemicznych i istotny składnik smogu fotochemicznego. Jednocześnie reakcje ozonu z węglowodorami i ozonu z rodnikami alkilowymi prowadzić mogą do powstania rodników nadtlenców alkili (RO₂[•]) oraz rodników tlenków (RCOO[•]) i nadtlenców organicznych (RCOO₂[•]), które reagując z tlenkiem azotu produkują nowe molekuły dwutlenku azotu - substratu do reakcji (51).

W rezultacie obecność węglowodorów oraz ich reakcje w atmosferze prowadzić mogą do powstania licznych związków (rys.5-3.), które ulegając reakcjom utleniania doprowadzą do powstania smogu fotochemicznego.



Rysunek 5-3. Rodniki i produkty organiczne powstałe na skutek utleniania związków organicznych (Seinfeld i Pandis, 1998).



Rysunek 5-4. Przebieg stężeń NO, NO₂ i O₃ w czasie epizodu smogowego (Sienko i Plane, 1992).

Dobowy przebieg chwilowych stężeń składników smogu utleniającego (tlenków azotu, ozonu i węglowodorów- rys. 5-4.), jest ściśle związany z natężeniem ruchu samochodowego oraz natężeniem promieniowania słonecznego. Do godziny szóstej rano stężenie tlenków azotu jest stałe. Dopiero następujący pomiędzy godziną szóstą i ósmą rano wzrost ruchu samochodowego wywołuje wzrost stężeń tlenku azotu i węglowodorów. Po wschodzie słońca, na skutek procesów utleniania NO do NO₂, koncentracja tlenku azotu zaczyna maleć. Wzrasta natomiast stężenie dwutlenku azotu. Gdy stężenie tlenku azotu spadnie poniżej 0.1 ppm (116 µg/m³) odnotowuje się wzrost stężeń ozonu z maksimum w godzinach południowych. Ponowny wzrost stężeń tlenku azotu może być związany ze szczytem komunikacyjnym w godzinach popołudniowych.

6. Techniki pomiaru związków utleniających w atmosferze

6.1 Pomiary stężeń ozonu

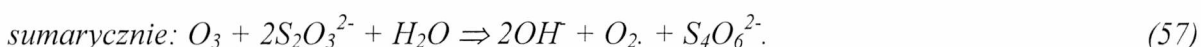
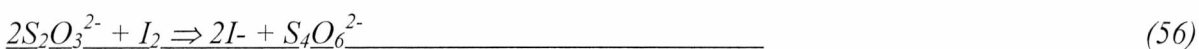
Spośród uznanych technik pomiaru koncentracji ozonu w powietrzu atmosferycznym wymienia się metody oparte na zjawisku absorpcji promieniowania (Hastie i in., 1996; Gusten i in., 1997; Puxbaum i in., 1991; Roussel P.B. i in., 1996; Oltmans i Levy, 1994; Staehelin i in., 1994; Laurila i Latilla, 1994; Miller i in., 1994), technikę spektrofotometryczną (Gotz i in., 1951; Perl, 1965; Ehmert 1951) i technikę chemiluminescencyjną (Lodge, 1996). Pomiaru ozonu można dokonać również przy zastosowaniu techniki DOAS (Szczurek i in., 1998).

Najbardziej rozpowszechnioną metodą w ostatnich latach jest metoda oparta na zjawisku absorpcji promieniowania o długości fali $\lambda=254$ nm. Ozon bowiem jest gazem silnie absorbującym promieniowanie i zjawisko to stanowi podstawę działania fotometrycznych monitorów ozonu. Dodatkowo, działanie tych przyrządów odznacza się małą wrażliwością na wpływ innych powszechnie występujących składników powietrza atmosferycznego. Ich obsługa jest prosta. Nie jest wymagane również korzystanie z reaktywnych gazów i cieczy, a poziom wykrywalności jest równy około $0.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (0.3 ppb).

Technika spektrofotometryczna ma także zastosowanie w analizie stężeń ozonu w powietrzu atmosferycznym. Podstawową tej metody jest reakcja ozonu z roztworem np. jodu i absorpcja promieniowania przy długości fali około 352 nm. Reakcja chemiczna w tym przypadku polega na uwalnianiu jodu podczas absorpcji ozonu w 1% roztworze jodku potasu buforowanego przy $\text{pH } 6.8 \pm 0.2$:



Zakres pomiarowy tej metody jest szacowany na 21.4 do $21.4 \cdot 10^3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ($10 - 10 \cdot 10^3$ ppb) (Lodge, 1996). Do pomiarów stężeń ozonu metodą jodometryczną zastosowali w roku 1878 Albert-Levy (I_2 było stabilizowane przez reakcję z AsO_3^{3-}). Regner (1938) używał do wtórnej titracji z I_2 skrobi. W latach 50-tych rozwinął ją i zmodyfikował podczas pomiarów w Szwajcarii Ehmert (1951). Metoda opracowana przez niego bazuje na utlenianiu jonu I^- przez ozon i stabilizacji I_2 poprzez reakcję z tiosiarczanem:



W późniejszych latach pomiarów ozonu metodą jodometryczną dokonali również Gotz i in., (1951) oraz Perl (1965).

Kolejną techniką pomiaru koncentracji stężeń ozonu jest technika oparta na chemiluminescencji. W metodzie tej podczas reakcji ozonu z etylenem produkowany jest wzbudzony produkt, który emituje światło w zakresie widzialnym. Próg detekcji w przypadku metody chemiluminescencyjnej waha się od 6.4 lub 8.6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (3 lub 4ppb) (Lodge, 1996).

Pierwsze informacje na temat pomiarów stężeń ozonu pochodzą z XIX wieku. Zmierzone w latach 1850-1910 w powietrzu nad Zagrzebiem i Montsouris koncentracje ozonu mieściły się w zakresie od 10.5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ do 75.6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (5 ppb do 36 ppb) (Bojkov, 1986; Volz i Kley , 1988). Odnotowane natomiast w latach 1989-1991 stężenia ozonu nad Europą Północną i w powietrzu nad Atenami wskazały odpowiednio na koncentracje w przedziałach od 63 do 84 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (30-40 ppb) oraz od 59.2 do 136.7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (30-65 ppb) (Cartalis i Varotsos, 1994; Laurila i Latilla, 1994).

Wyniki średnich stężeń ozonu zmierzonych w powietrzu nad Atenami w latach 1987-1990 zestawiono w tabeli 6.1-1.

Tabela 6.1-1. Zmierzone stężenia ozonu $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (ppb) w Atenach (Cartalis i Varotsos , 1994).

1987- 1990	Maj	Czerwiec	Lipiec	Sierpień	Wrzesień
Dzień	124.7 (58.3)	126.4 (60.2)	136.7 (65.1)	120.5 (7.4)	96.4 (45.9)
Noc	104.7 (49.9)	95.97 (45.7)	131.5 (62.6)	108.4 (51.6)	69.1(32.9)

Porównanie wyników pomiarów ozonu przeprowadzonych w latach 1930-1940 w Arosa (Szwajcaria) i innych częściach Alp, Południowych Niemczech oraz Francji przedstawiono w tabeli.6.1-2

Tabela 6.1-2 Zmierzone stężenia ozonu w Arosa, Płd. Niemczech oraz Francji (Staehelin i in., 1994)

Stężenie $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (ppb)	Miejsce pomiaru	Czas pomiaru
46.2 (22)	Arosa	30 kwiecień 1930
16.8, 39.9 (8, 19)		2, 28 wrzesień 1932
69.3, 52.3 (33, 25)		28, 31 marzec 1933
60.9, 60.9, 46.2 (29, 29, 22)		17, 19, 22 marzec 1934
53.3, 50.4, 51.4 (25, 24, 24)		22 kwiecień 1934
56.7 (27)		24 kwiecień 1934
42/50.4, 31.5 (20/24, 15)	Friedrichshafen	8,9 październik 1938
42/ 54.6 (20/26)		14 listopad 1938
48.3 – 52.5 (23-25)	Pfander	15-21 wrzesień 1940
63, 67.2/71.4/58.8/54.6 (30, 32/34/28/26)	Jungfraujoeh	21, 22 sierpień 1938

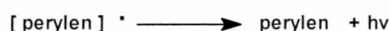
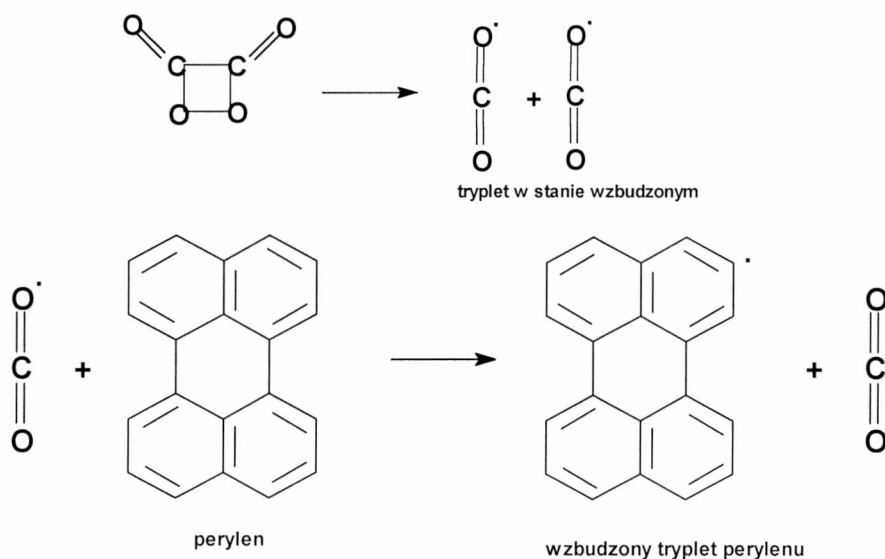
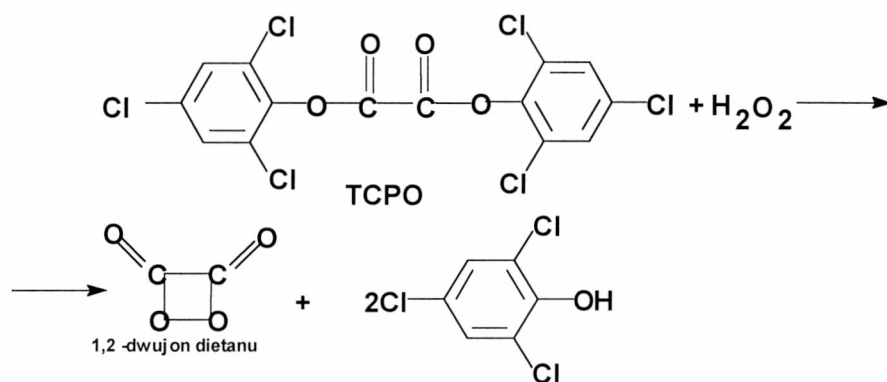
6.2 Pomiary stężeń nadtlenu wodoru

Historia badań nadtlenu wodoru sięga XIX wieku. Już w 1818 roku Therard opracował metodę uzyskiwania „wody utlenionej” jako wodnego roztworu nadtlenu wodoru. Nieco później Schöne analizując wodę pochodzącą z deszczu i śniegu stwierdził w niej obecność nadtlenu wodoru o stężeniach zawartych w przedziale $1\div 30\mu\text{M}$ (Gunz i Hoffman, 1990). We wczesnych latach osiemdziesiątych w celu określenia wartości stężeń nadtlenu wodoru zastosowano spektroskopię Fouriera w podczerwieni (FTIR) z szacunkowymi granicami wykrywalności nadtlenu wodoru w zakresie pomiędzy $60\div 150\mu\text{g}/\text{m}^3$ (40-100 ppb) (Tuazon i in., 1980). Kolejną techniką wykorzystywaną w badaniach stężeń tego związku była technika TDLAS (spektroskopia laserowa), wykorzystana przez Kleidendienst'a i in. (1988). Technika TDLAS pozwala na wykrywanie stężeń poniżej $1.5\mu\text{g}/\text{m}^3$ w średnim czasie kilku minut oraz ma dużą precyzję, co jest wynikiem wysokiej zdolności rozdzielczej (Kleidendienst i in., 1988; Slemr, 1986). W celu pomiaru stężeń H_2O_2 , Waters i in. (1987) wykorzystali natomiast technikę mikrofalową, a Chance i Traub (1988) wykorzystali spektroskopię w dalekiej podczerwieni do pomiarów H_2O_2 w stratosferze.

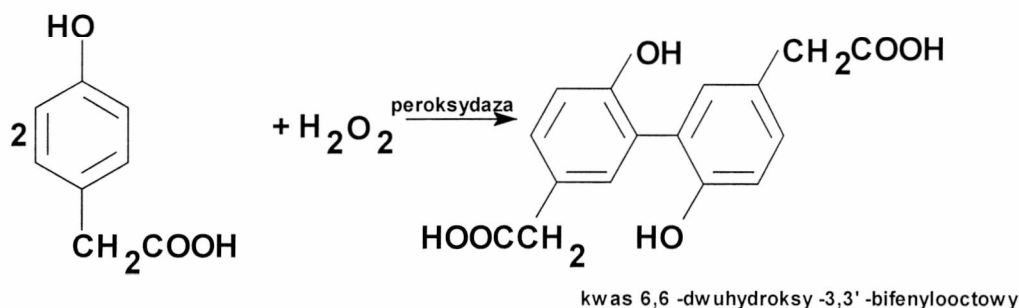
W ostatnich latach została opracowana i przebadana duża liczba technik analitycznych H_2O_2 i nadtlenu organicznych. Spośród nich wyróżnić należy mokre metody chemiczne powodujące formowanie kolorowego zespołu związku Ti(IV) (Cohen i .Purcell, 1967), technikę POPHA (kwasu p-hydroksyfenylowego) (Guilbault i in., 1968) oraz techniki chemiluminescencyjne wykorzystujące luminol (Hishino i Hinze, 1987) i nadtlenek szczawianu (Stauff i Jaeschke, 1972; Neftel i in., 1984).

W technice opartej na chemiluminescencji luminolu wykrywanie nadtlenu wodoru polega na jego reakcji (utlenianiu) z luminolem katalizowanej obecnością jonów miedzi (IV) (Gunz i Hoffmann, 1990). Dużą jej wadą są jednak zaburzenia wywoływane jonami O_3 , SO_2 , Fe, Mn oraz wysokie pH (Ames i in., 1983; Aoyanagi i Mitsushima 1985; Hishino i Hinze, 1987).

Inną, szeroko stosowaną procedurą analityczną jest metoda chemiluminescencji w obecności nadtlenu szczawianu (Stauff i Jaeschke, 1972; Neftel i in., 1984). Nadtlenek wodoru w tej metodzie reaguje z bis(2,4,5-trichloro,6-fenilo)-szczawianem (TCPO) formując wzbudzony energetycznie dwutlenek dwujonu etanu. Energia wzbudzenia przekazywana jest następnie do perylenu, który relaksuje do swego stanu podstawowego emitując światło. W tym przypadku proponuje się następujący mechanizm reakcji (Gunz i Hoffmann, 1990):



Wykorzystanie kwasu p-hydroksyfenylowego (POPHA) w obecności peroksydazy zostało zaproponowane przez Guilbault'a i in. (1968). W metodzie tej nadtlenek wodoru utlenia peroksydazę (+3) do peroksydazy (+5). Rodniki POPHA dimeryzują w dalszej kolejności wg następującej reakcji (Gunz i Hoffmann, 1990):



Produkt dimer jest wysoce fluorescencyjny i bardzo stabilny. Długość fali wzbudzającej fluorescencję wynosi 320nm, a długość fali emisji 405nm. Reakcja chemiczna wywoływana jest zarówno przez H_2O_2 , jak i nadtenki organiczne.

Wszystkie wymienione techniki pomiarów pozwoliły na wyznaczenie „typowego” zakresu stężeń nadtlenu wodoru w powietrzu atmosferycznym tj. przedziału stężeń od 0.15 do 4.5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (0.1 do 3 ppb) (Gunz i Hoffmann, 1990). Należy jednak podkreślić, że w literaturze spotyka się znaczne odstępstwa od tych wielkości. Zakresy zmierzonych wartości stężeń nadtlenu wodoru w wybranych miastach świata podaje tabela nr 6.2-1.

Tabela 6.2-1. Zmierzone stężenia H_2O_2 w fazie gazowej (Sakugawa, 1990).

Stężenie $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (ppb)	Miejsce pomiaru	Czas pomiaru
FAZA GAZOWA		
15 – 45 (10 – 30)	Los Angeles	Lato 1977
1.95 – 4.05 (1.3 – 2.7)	Elmira	Październik 1984
< 0.33 (0.22)	Dortmund	Październik 1984 – czerwiec 1985
< 0.45 – 3.15 (0.3 ^a – 2.1)	Ontario	Lato 1984 ,Lato 1985
< 0.45 – 4.35 (0.3 – 2.9)	Toronto	Lato 1985
< 0.15 – 3 (0.1 ^a – 2)	Upton	Sierpień 1985
0.03 – 1.8 (0.02 – 1.2)	Los Angeles	Lato 1985
< 0.15 – 3.45 (0.1 – 2.3)	Los Angeles	Lato 1986
< 3.75 (2.5)	Los Angeles	Czerwiec 1986
< 0.3 (0.2)	Rzym	Styczeń – marzec 1988
< 7.27 (4.85)	Los Angeles	Lato 1987
0.04- 3.06 (0.03 – 2.04)	Los Angeles	1985 – 1988
< 0.6 – 9 (0.4 ^a – 6.0)	Ohio	czerwiec 1987 – maj 1988
0.03 – 4.5 (0.2 – 3)	Wrocław	październik 1996 – kwiecień 1997

Oznaczenia : a – próg detekcji

7. Organizacja badań własnych

W stosunku do obszarów nieurbanizowanych wpływ miasta na klimat zaznacza się najwyraźniej w lokalnym wzroście temperatury (miejska wyspa ciepła) wynikającej bezpośrednio ze zmian, jakim w wyniku działalności człowieka, ulega bilans cieplny miasta. Zmierzone największe średnie miesięczne temperatury między miastem a tłem pozamiejskim, w świetle temperatury minimalnej wynoszą 1.4-1.7°C. W indywidualnych przypadkach obszar zwartej zabudowy w godzinach wieczornych może być cieplejszy nawet o 4.2-5.4°C od terenów o zabudowie willowej (Rzewuska i in., 1994).

Prowadzone na świecie badania wskazują, że miejska wyspa ciepła jest zjawiskiem powszechnym w klimacie miasta (Oke, 1982; Kratzer 1956), a zmiana jego bilansu cieplnego, zmniejszona prędkość wiatru (wzrasta udział prędkości < 2 m/s) oraz dodatkowy przychód ciepła sztucznego powodują wzrost średniej rocznej temperatury powietrza w mieście o około 0.5-0.8°C. Obserwowana podwyższona temperatura oraz warunki stagnacyjne w atmosferze podczas rejestrowanych jednocześnie podwyższonych stężeniach zanieczyszczeń powietrza sprzyjać mogą powstawaniu smogu miejskiego.

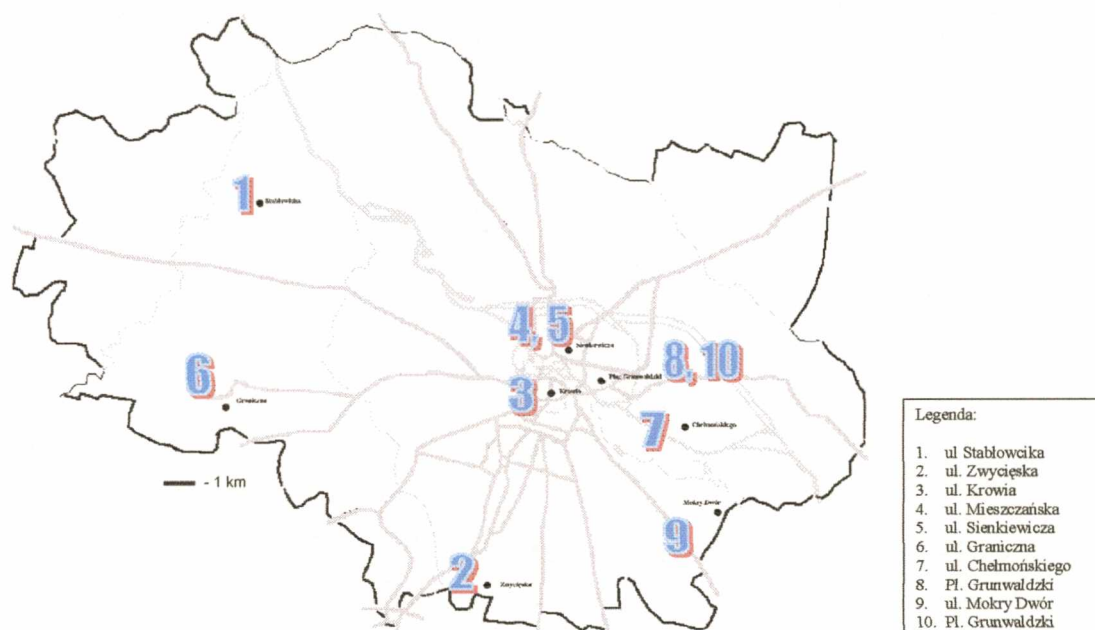
Aby ocenić, w jakim stopniu niektóre z tych zjawisk wpływają na ewolucję stężeń ozonu i nadtlenu wodoru w wybranych porach 1998, 1999, 2000 i 2001 roku przeprowadzono badania terenowe we Wrocławiu.

7.1. Teren badań

Obszarem badań był Wrocław, 110-120 m n.p.m. (51°07' N, 17°02' E). Wrocław, jako miasto o zwartej zabudowie, słabym przewietrzaniu ulic z równoczesnym wzroście zużycia paliw płynnych oraz wysokich temperaturach, stanowi odpowiedni teren badawczy dla oceny możliwości powstawania smogu miejskiego. Ze względu na położenie w dolinie Odry i jej dopływów: Oławy, Ślęzy, Bystrzycy stanowi również ciekawy do analizy przykład atmosfery miejskiej. Wrocław, podobnie jak region Dolnego Śląska, należy do *najcieplejszych* obszarów w Polsce, odznaczających się średnią roczną temperaturą powietrza przekraczającą 8.5°C (Rzewuska i in., 1994; Dubicka M, 1991a). Znane jest w literaturze określenie "wrocławsko-opolskiej wyspy ciepła" i znajduje ono wyjaśnienie w dynamicznym nagrzewaniu się osiadających mas powietrza po zawiętrznej stronie Sudetów. Najcieplejszym w ciągu roku miesiącem jest lipiec ze mierzoną średnią miesięczną temperaturą powietrza 18.4°C, zaś najchłodniejszym styczeń z temperaturą -1.6°C. Roczna amplituda temperatury wynosi około 20.0°C, co z kolei sprawia, że Wrocław wśród obszarów nizinnej części Polski odznacza się najmniejszymi jej wartościami (Rzewuska i in., 1994).

Geograficzne położenie miasta pośrodku Niziny Śląskiej, na brzegach Odry, której lewobrzeżną część nazywa się Równiną Wrocławską sprawia, że klimat Wrocławia charakteryzuje się temperaturami wyższymi w stosunku do innych miast położonych w dorzeczu górnej i środkowej Odry. Okres wegetacyjny, z temperaturami dobowymi powyżej 5°C, trwa tu około 32 tygodnie, tj. około 2 tygodnie dłużej niż na Przedgórzu Sudeckim i o 3 tygodnie dłużej niż w Sudetach (Rzewuska i in., 1994).

W celu dokonania przestrzennej oceny stanu zanieczyszczenia powietrza we Wrocławiu podczas pierwszych sesji terenowych (1998, 1999) wytypowano dziesięć punktów pomiarowych (mapa 7.1-1). W punktach tych (tabela 7.1-1) pobierano próby pyłu zawieszonego ogółem i analizowano jego skład chemiczny pod względem zawartości 16 WWA z listy EPA: naftalenu, acenaftalenu, acenaftlenu, fluorenu, fenantrenu, antracenu, fluorantenu, pirenu, benzo(a)pirenu, benzo(a)antracenu, chryzenu, benzo(b)flurantenu, benzo(k)flurantenu, dibenzo(a,h)antracenu, benzo(g,h,i)perylenu, indeno(1,2,3-cd)pirenu.



Mapa 7.1-1. Rozmieszczenie punktów pomiarowych.

Podczas zorganizowanych w latach 1998-2001 badań przy *Placu Grunwaldzkim* (mapa 7.1-1, punkt 8) dokonywano pomiarów stężeń ozonu, nadtlenu wodoru, tlenków azotu, tlenku węgla, benzenu toluenu i ksylenu oraz parametrów meteorologicznych.

Tabela 7.1-1. Charakterystyka punktów poboru pyłu.

<i>Nr stanowiska pomiarowego</i>	<i>Jednostka</i>	<i>Lokalizacja</i>	<i>Charakterystyka obszaru</i>
1	WELTEX	ul. Stabłowicka	obszar przemysłowy, położony w pobliżu składowiska odpadów miejskich „Janówek”, obrzeża miasta
2	WOJSKO RP	ul. Zwycięska	obszar o luźnej zabudowie, położony blisko trasy Wrocław-Ząbkowice Śląskie, obrzeża miasta
3	WSSE	ul. Krowia	obszar o zabudowie zwartej, „stare” centrum miasta
4	WOJSKO RP JW. 1544	ul. Mieszczańska	obszar o zabudowie zwartej, poblisko Elektrociepłowni Wrocław
5	WIOŚ	ul. Sienkiewicza	centrum miasta, położony blisko drogi
6	PORT LOTNICZY WROCLAW	ul. Graniczna	obszar niezabudowany, obrzeża miasta
7	WIOŚ	ul. Chełmońskiego	obszar „zielony”, położony blisko parkingu
8, 10	Politechnika Wrocławska IIOS	ul. Plac Grunwaldzki	obszar zabudowany, położony blisko drogi
9	Zakład Wodociągów i Kanalizacji Wrocław	Ul. Mokry Dwór	Obszar "zielony", Z dala od centrum

7.2. Metodyka badań

Pomiaru parametrów meteorologicznych, stężeń zanieczyszczeń gazowych¹ oraz WWA zaadsorbowanych na pyłe zawieszonym ogółem we Wrocławiu dokonano w różnych sezonach 1998, 1999, 2000, 2001 roku. Zakres i terminy prowadzonych pomiarów wraz z zestawieniem metod badawczych przedstawiono tabeli 7.2-1.

Tabela 7.2-1. Zakres pomiarów i metody badawcze

<i>Pomiar</i>	<i>Metoda</i>	<i>Termin pomiaru</i>
<i>Faza gazowa</i>		
Ozon	UV absorpcja (NDUV)	Czerwiec-lipiec 1998 Grudzień/ styczeń/ luty 1998/1999 Maj – czerwiec/ sierpień 2000 Listopad-grudzień 2000, luty 2001
Tlenki azotu	IR absorpcja (NDIR)	Czerwiec-lipiec 1998 Grudzień/ styczeń/ luty 1998/1999 Maj – czerwiec/ sierpień 2000 Listopad-grudzień 2000, luty 2001
Tlenek węgla	Chemiluminescencja (CLD)	Czerwiec-lipiec 1998 Grudzień/ styczeń/ luty 1998/1999 Maj – czerwiec/ sierpień 2000 Listopad-grudzień 2000, luty 2001
Dwutlenek siarki	UV fluorescencja	Czerwiec-lipiec 1998 Grudzień/ styczeń/ luty 1998/1999 Maj – czerwiec/ sierpień 2000 Listopad-grudzień 2000, luty 2001
Nadtlenek wodoru	Chemiluminescencja luminolu (CL)	Czerwiec-lipiec 1998 Grudzień/ styczeń/ luty 1998/1999 Maj – czerwiec/ sierpień 2000 Listopad-grudzień 2000, luty 2001
BTX	Chromatografia gazowa sprzężona z fotojonizacją (GC, PID)	Maj – czerwiec 2000 Listopad-grudzień 2000, luty 2001
<i>Pył zawieszony ogółem</i>		
Pobór/ stężenie pyłu	Aspirometria wysokoprzepływowa/ Grawimetryczna	Czerwiec-lipiec 1998 Grudzień/ styczeń/ luty 1998/1999 Maj – czerwiec 2000

¹ Zdjęcia automatycznej stacji meteorologicznej i automatycznej stacji monitoringu zanieczyszczeń powietrza zamieszczono na końcu rozdziału – fotografia 7.2.5-1.

WWA	Chromatografia gazowa sprzężona ze spektrometrią mas (GCMS)	Czerwiec-lipiec 1998 Grudzień/ styczeń/ luty 1998/1999
<i>Meteorologia</i>		
Parametry meteorologiczne: Ciśnienie, temperatura, wilgotność względna, prędkość i kierunek wiatru, promieniowanie całkowite	Konwencjonalne „state-of-the-art” czujniki	Czerwiec-lipiec 1998 Grudzień/ styczeń/ luty 1998/1999 Maj – czerwiec/ sierpień 2000 Listopad-grudzień 2000, luty 2001

7.2.1. Pomiar stężeń ozonu, tlenków azotu, tlenku węgla i dwutlenku siarki

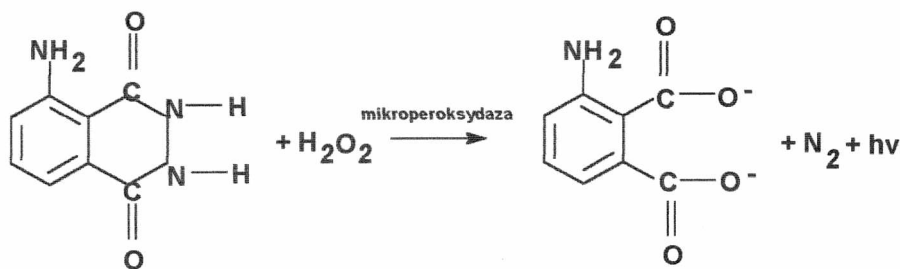
Stężenia ozonu, tlenków azotu, tlenku węgla i dwutlenku siarki mierzono przy użyciu automatycznych analizatorów firmy Horiba APOA-360 (absorpcja UV), APNA-350E (chemiluminescencja), APMA-350E (absorpcja IR) i APSA-350E (fluorescencja UV).

Tabela 7.2.1-2. Charakterystyka analizatorów zanieczyszczeń gazowych

Mierzony parametr	Typ/ Model	Próg wykrywalności	Liniowość
Ozon	Horiba APOA-360	0.3 ppb	± 2 %
Tlenki azotu	Horiba APNA-350E	2.0 ppb	±1 %
Tlenek węgla	Horiba APMA-350E	60 ppb	±1 %
Dwutlenek siarki	Horiba APSA-350E	0.5 ppb	±1 %
Nadtlenek wodoru	ACRU	0.25 ppb	±2 %

7.2.2. Pomiar sumy nadtlenków

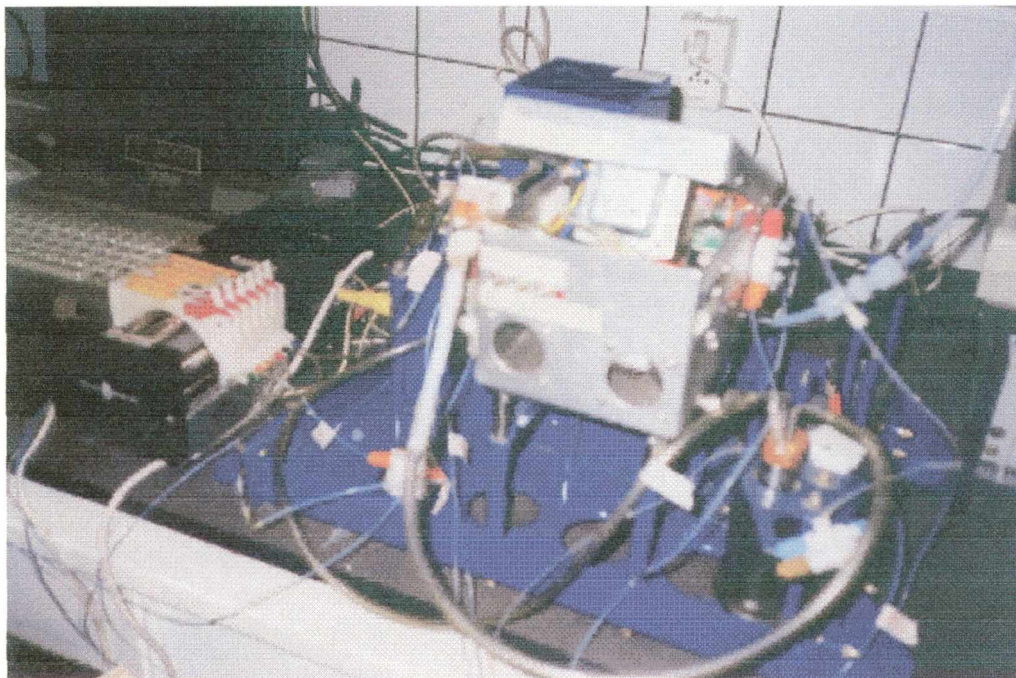
Stężenie sumy nadtlenków (nadtlenek wodoru i nadtlenki organiczne) w powietrzu oznaczano za pomocą automatycznego analizatora skonstruowanego w Atmospheric Chemistry Research Unit, Imperial College of Technology, Science and Medicine, Londyn (fotografia 7.2.2-1 a,b), zgodnie z metodą opisaną przez Ames’a i in. (1983). Wykrywanie nadtlenków opiera się na reakcjach ich utleniania luminolem w obecności katalizatora mikroperoksydazy :



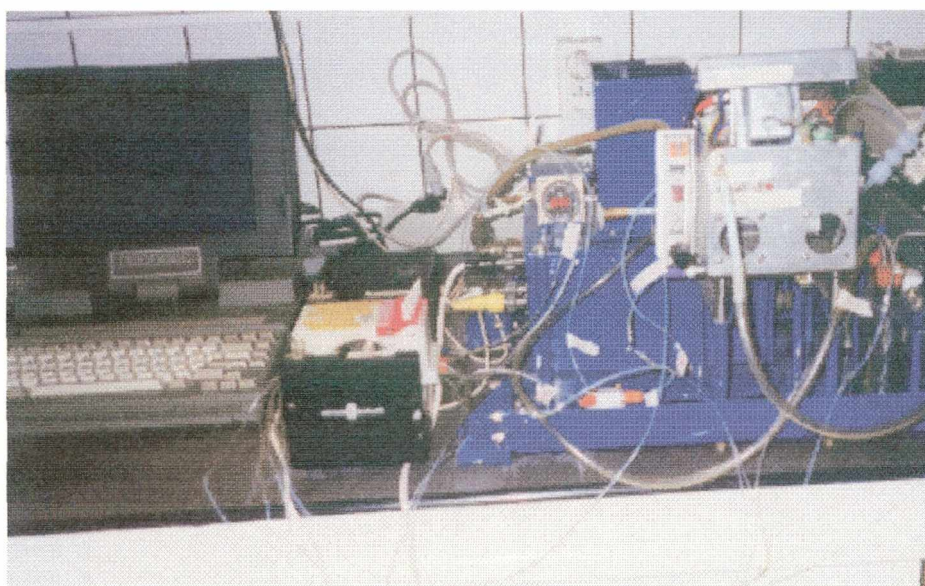
W celu usunięcia jonów metali, które zakłócają pomiar, do próbki dodawane jest EDTA. Analizator składa się z części doprowadzającej mierzone powietrze, części chemicznej, optycznej i elektronicznej.

Schemat części chemicznej przedstawiono na rysunku 7.2.2-1. Próbkę powietrza z H_2O_2 jest pompowana z prędkością przepływu $4 \text{ dm}^3/\text{min}$ i miesza się z roztworem

podstawowym. Jej nie rozpuszczona część oddzielana jest w separatorze. Dalej następuje kolejno mieszanie roztworu z luminolem i EDTA. Przygotowana w ten sposób mieszanina dostaje się do komory reakcji. Emitowane w komorze, w wyniku reakcji, światło rejestrowane jest przez fotopowielacz. Otrzymany z niego sygnał napięciowy jest proporcjonalny do sumy stężeń nadtlenu. Sygnał napięciowy pochodzący z fotopowielacza doprowadzany jest do przetwornika analogowo-cyfrowego i zamieniany na postać cyfrową. Lokalny komputer umożliwia przeliczenie sygnału cyfrowego na wartości stężeń nadtlenu wodoru.

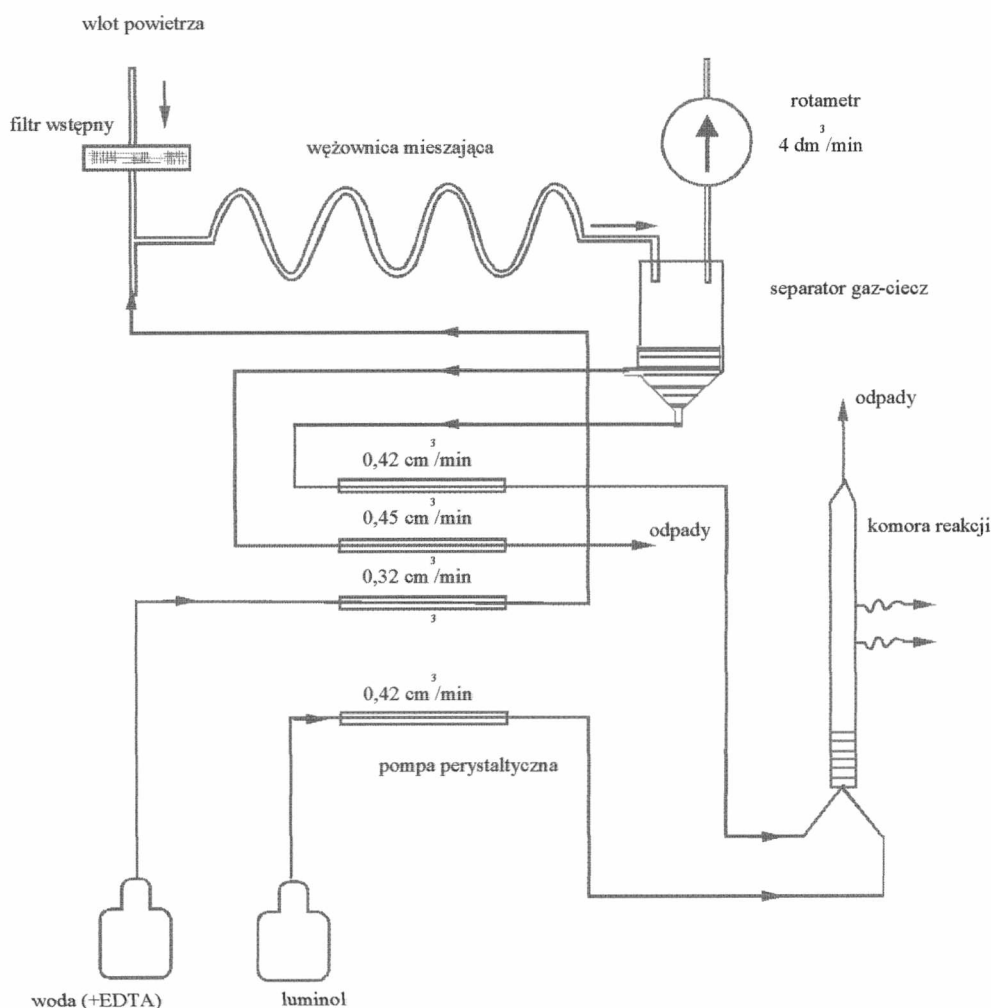


(a)



(b)

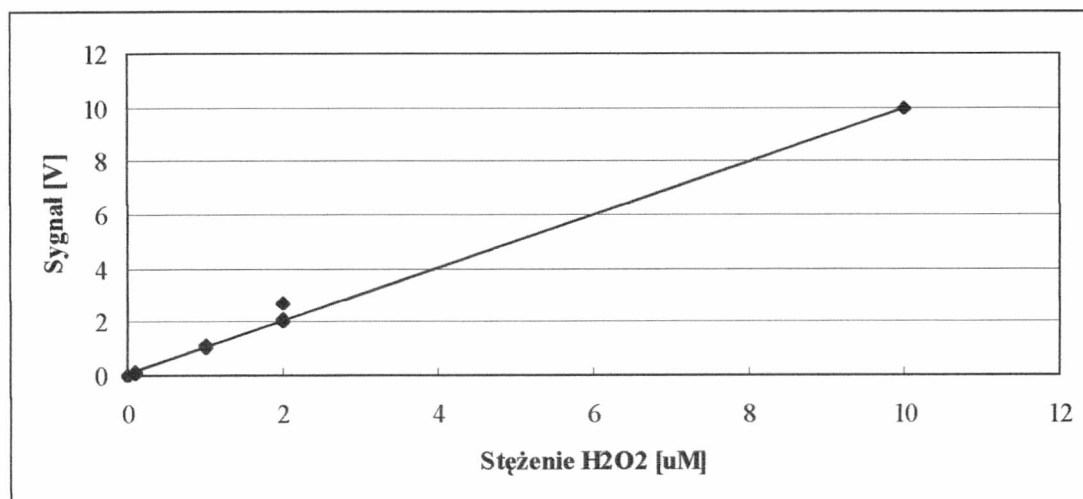
Fotografia 7.2.2-1 a, b. Zdjęcia analizatora chemiluminescencyjnego podczas pomiarów we Wrocławiu.



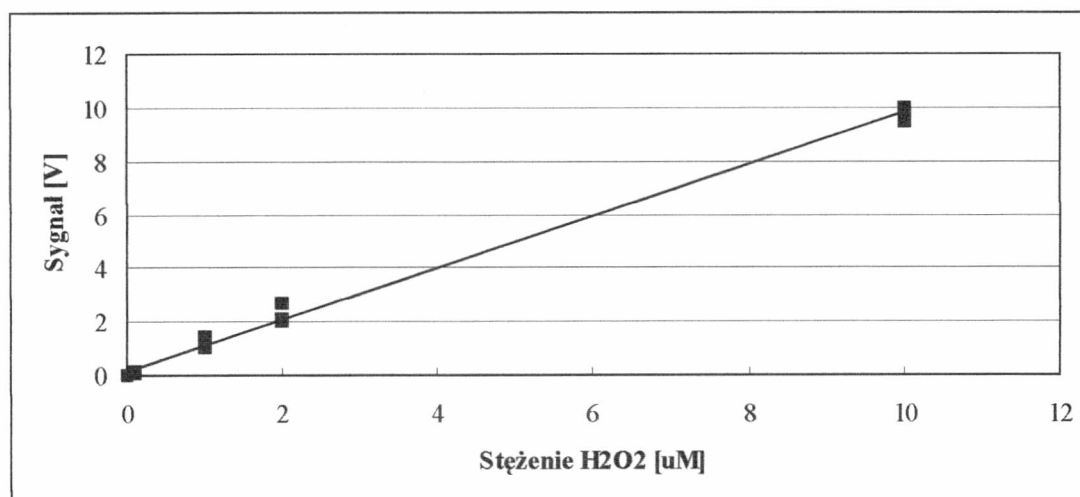
Rysunek 7.2.2-1. Schemat części chemicznej analizatora chemiluminescencyjnego

Roztwory mikroperoksydazy, luminolu i EDTA sporządza się na bieżąco. Sposób przygotowania podano w pracy Ames'a i in., 1983.

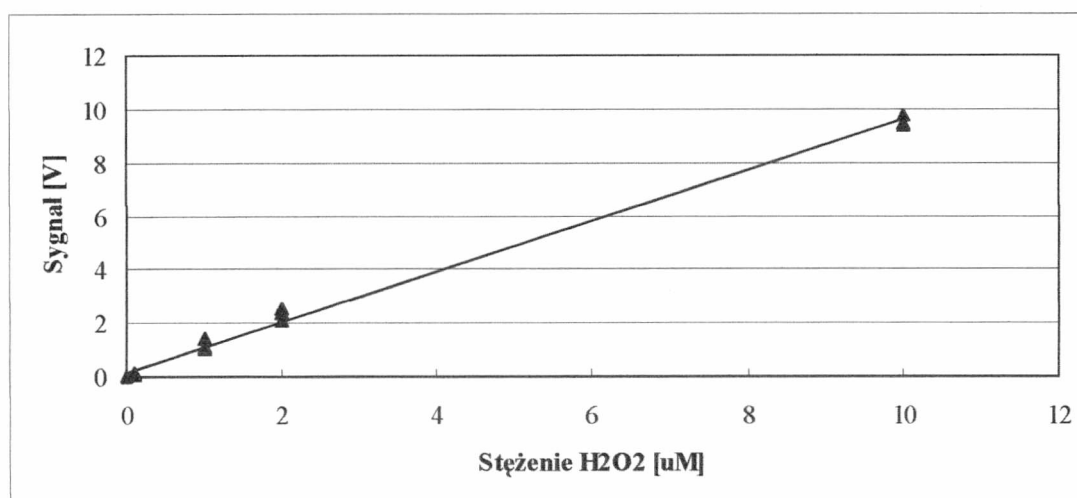
Rutynowo kalibrację wykonuje się trzy razy dziennie dla dwóch stężeń nadtlenu wodoru: maksymalnego- 75% zakresu pomiarowego i minimalnego (zero kalibracyjne). Dodatkowo, co kilka dni, w celu zwiększenia dokładności oznaczenia wykonuje się kalibrację dla kilku wybranych stężeń (tj. 0.0; 0.1; 1.0; 2.0 i 10.0 $\mu\text{mol/l}$) metodą krzywych wzorcowych. Wyniki przykładowych kalibracji przedstawiono na rysunku 7.2.2-2.



(a)



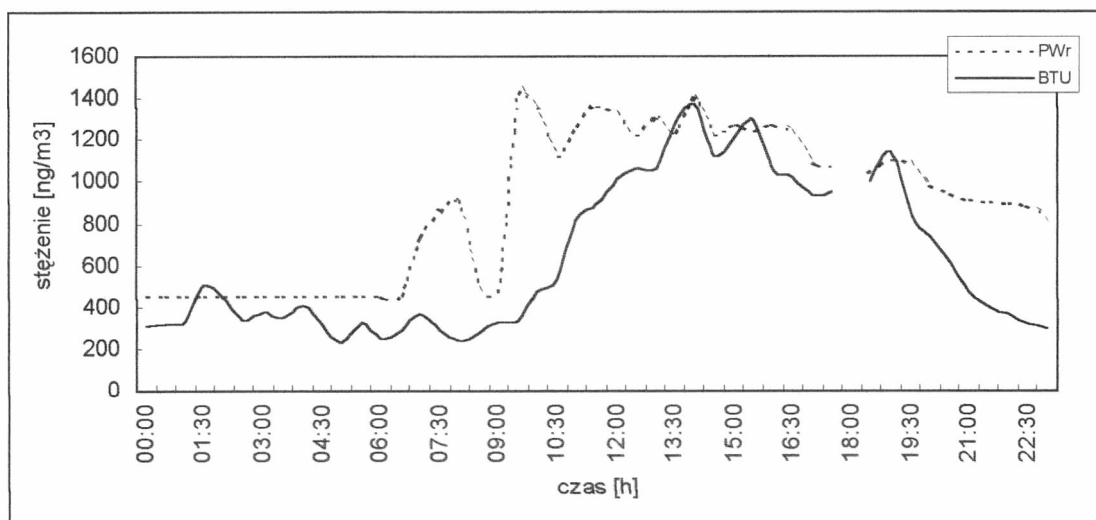
(b)



(c)

Rysunek 7.2.2-2. Wyniki przykładowych kalibracji z: (a)- 16.06.1998, (b) - 6.03. 1999 oraz (c) - 10 czerwca 2000 roku.

Jako rzeczywiste stężenie nadtlenu wodoru w powietrzu podaje się w wynikach wartość o 10% mniejszą od wartości mierzonej. Przeprowadzona bowiem w trakcie wcześniejszych badań interkalibracja z analizatorem fluorescencyjnym (analizator komercyjny, Aerolaser-Company, Garmisch-Partenkirchen, Niemcy) wykazała 10% różnicę w mierzonych stężeniach (Zwoździak i in., 1999).



Rysunek 7.2.2-3. Wyniki interkalibracji stężeń H_2O_2 z zastosowaniem analizatora chemiluminescencyjnego (PWr) i fluorescencyjnego (BTU).

Na rysunku 7.2.2 -3 przedstawiono serie czasowe stężeń H_2O_2 w powietrzu, uzyskane z równolegle przeprowadzonych pomiarów w dniu rozpoczęcia interkalibracji. Jak wynika z przedstawionych danych zarejestrowano wyraźne rozbieżności w wyznaczonych stężeniach. W przypadku analizatora chemiluminescencyjnego otrzymano sygnał z szumem i dużym skokiem linii bazowej ранego poziomu zerowego.

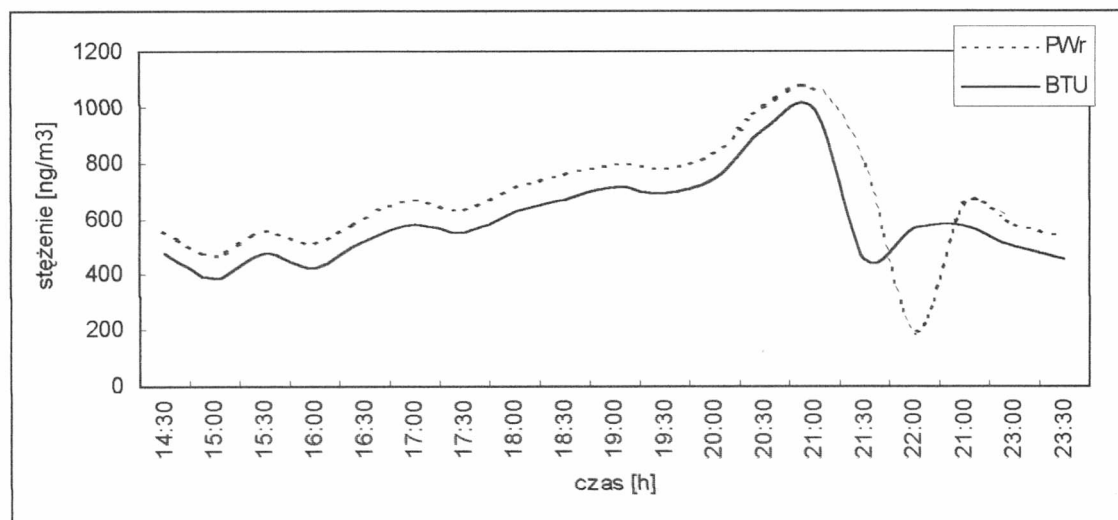
W celu znalezienia przyczyny tych rozbieżności ustalono program kontroli analizatora chemiluminescencyjnego. Obejmował on: kontrolę przepływu roztworów i powietrza, kontrolę sporządzania roztworów, kontrolę jakości wody używanej do przygotowania roztworów oraz kontrolę pompy do roztworów.

W wyniku żmudnych badań stwierdzono, że jakość wody wywierała silny wpływ na poziom detekcji analizatora chemiluminescencyjnego. Dla wiarygodnych pomiarów H_2O_2 w powietrzu konieczne jest przygotowanie wszystkich roztworów reagentów z wody dejonizowanej. Należy również przestrzegać reżim przepływów roztworów, w szczególności dotyczy to luminolu ($0.42 \text{ cm}^3/\text{min}$) i EDTA ($0.1 \text{ cm}^3/\text{min}$). Zauważono dalej, że dla przepływu powietrza $3 \text{ dm}^3/\text{min}$ skuteczność absorpcji nadtlenu wodoru wynosiła 100%, natomiast dla przepływu $4 \text{ dm}^3/\text{min}$ skuteczność ta spadła do 90%. Z kolei przy przepływie

powietrza 4 dm³/min osiągnięto kompromis skuteczności absorpcji i stałości linii bazowej. Przy przepływie natomiast 3 dm³/min, stałość linii bazowej utrzymywała się tylko dla wyższych wartości stężeń nadtlenu wodoru.

Dodatkowo, przeprowadzono kalibrację fazy gazowej analizatora chemiluminescencyjnego przy pomocy czterech przewodów permeacyjnych analizatora fluorescencyjnego. Mieszanina o zawartości nadtlenu wodoru od 1.5µg/m³ do 20µg/m³ (1÷13.5 ppb) była pierwotnie przekazywana do analizatora fluorescencyjnego. Następnie przewody permeacyjne połączono z analizatorem chemiluminescencyjnym w celu porównania mierzonych stężeń i określenia poziomu detekcji. I tak wyznaczony poziom detekcji dla nadtlenu wodoru w powietrzu wynosił 0.37µg/m³ (0.25 ppb).

Po realizacji programu kontrolującego przystąpiono do pomiarów stężeń nadtlenu wodoru w fazie gazowej równolegle dwoma przyrządami. Na rysunku 7.2.2-4 przedstawiono wyniki tych pomiarów.



Rysunek 7.2.2-4. Wyniki stężeń H₂O₂ po programie kontroli (analizator chemiluminescencyjny - PWr, analizator fluorescencyjny – BTU)

Przy zachowaniu ustalonych reżimów w obu przyrządach uzyskano porównywalne przebiegi wartości stężeń. Wyższe o ok. 10% stężenia rejestrowane analizatorem chemiluminescencyjnym wynikały z faktu, że analizator ten wykrywał sumę rozpuszczonych nadtlenczków organicznych i nieorganicznych, natomiast analizator fluorescencyjny mierzył tylko stężenie nadtlenu wodoru w powietrzu.

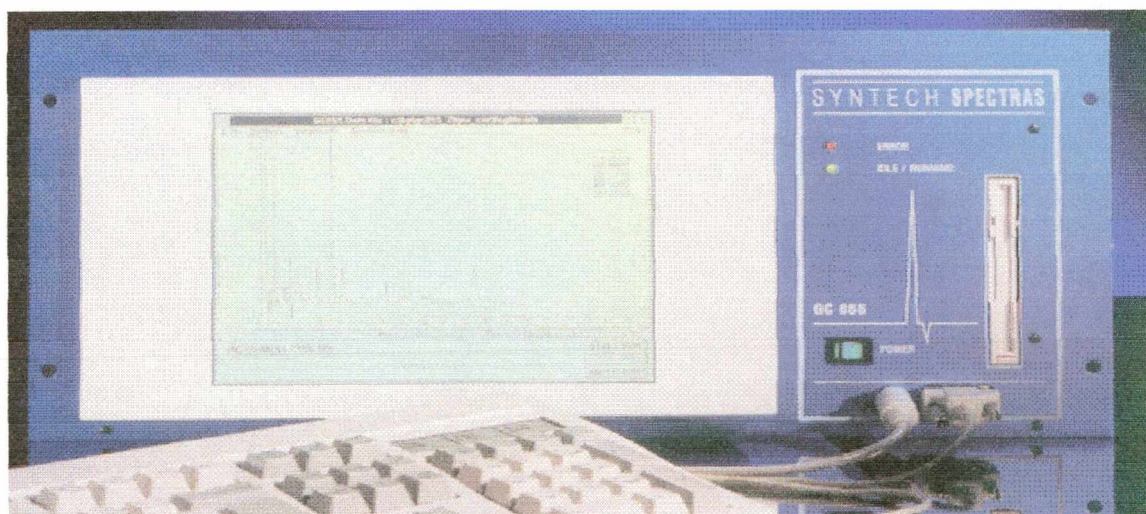
7.2.3. Pomiar stężeń benzenu, toluenu i ksylenu

Stężenia benzenu, toluenu i ksylenu zmierzono przy użyciu automatycznego chromatografu gazowego GC855 firmy Syntech Spectras (fotografia 7.2.3-1). Analizator ten pracuje w sposób cykliczny: na początku następuje uruchomienie linii poboru próbki poprzez zaciąganie powietrza, następnie pompa zostaje wyłączona i za pomocą odpowiedniego systemu tłokowego, do kolumny prekoncentracyjnej Tenax® zostaje wprowadzone 18,5 ml próbki. W celu usunięcia z ww. opisanego systemu tlenu i wody poprzez układ prekoncentracji na wymuszany jest przepływ gazu nośnego (azotu). Po procesie gromadzenia próbki na drodze absorpcji następuje jej desorpcja. Próbkę podlega desorpcji na skutek szybkiego podgrzania układu prekoncentracyjnego i przepłukania go 0.5 ml azotu. Następnie próbka jest wprowadzana do kolumny chromatograficznej i ulega separacji. Rozseparowane w ten sposób związki są wykrywane przez detektor fotojonizacyjny (PID) wykorzystujący światło o energii 10.6 eV (celą pomiarowa 50 µl). Źródłem fotonów jest niskociśnieniowa lampa wyładowcza wypełniona gazem szlachetnym, która produkuje stabilne monochromatyczne promieniowanie o wysokiej energii, pozwalającej na jonizację wybranych związków organicznych. Sygnał wyjściowy lampy (o mocy około 100µW przy energii fotonów 10.6 eV) jest wzmacniany i zapamiętywany jako wartość z zakresu 0-10.6 V. Takie wartości pojawiają się na ekranie monitora lokalnego komputera tworząc chromatogram. Z powstałego chromatogramu obliczana jest wysokość pików (jego początek i koniec są oznaczane poprzez obliczenie pierwszej i drugiej pochodnej sygnału z detektora PID) i jego powierzchnia. Obliczany jest obszar pod pikiem pomiędzy punktami uznanymi za jego początek i koniec. W przypadku prowadzonych analiz zastosowano całkowanie najwyższego pików w oknie. Taka opcja zapobiega analizowaniu mniejszych pików, które mogą pojawić się w pobliżu centrum okna i być brane za pik pochodzący od mierzonego związku. Typowe powierzchnie pod małym pikiem nieznacznie większym od szumu są na poziomie 500, a pik pochodzący od 10 ppb benzenu daje wartość powyżej 100.000.

Na podstawie tych wartości w oparciu o współczynnik wyznaczony w trakcie kalibracji obliczana jest koncentracja danego związku.

Tabela 7.2.3-1. Charakterystyka analizatora GC 855.

<i>Mierzony parametr</i>	<i>Typ/ Model</i>	<i>Próg wykrywalności</i>	<i>Liniowość</i>
Benzen	GC855	0.15 ppb	±10 %
Toluen	GC855	0.15 ppb	±10 %
Ksilen	GC855	0.15 ppb	±10%



Fotografia 7.2.3-1. Zdjęcie analizatora do pomiarów stężeń benzenu, toluenu i ksylenu.

Zastosowany detektor zapewnia wysoką rozdzielczość i pozwala na pomiar bardzo niskich koncentracji: dla BTX próg wykrywalności wynosi 150 ppt, (ok. $0.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$).

7.2.4. Pomiar zapylenia i WWA

Pomiaru zapylenia w różnych punktach Wrocławia dokonano metodą wysokowydajnej aspirometrii na szklane filtry GS9 o wymiarach 200x250 mm firmy Schleicher&Schuell. Filtry wraz z zatrzymanym na nich pyłem poddano 8-godzinnej ekstrakcji dichlorometanem (Lab-Stan) w aparatach Soxhleta. W celu identyfikacji związków organicznych zaadsorbowanych na pyłe przygotowane ekstrakty poddano analizie jakościowej i ilościowej.

W celu wykonania analizy ilościowej przygotowano próbę 16 wzorcowych WWA (Radian International LLC nr katalogowy ERS-O11) o stężeniu każdego składnika $2000 \mu\text{g}/\text{cm}^3$. Następnie rozcieńczano ją mieszaniną benzenu i dichlorometanu (1:1) tak, aby w 1 cm^3 znajdowało się $240 \mu\text{g}$ każdego składnika. Tak przygotowaną próbę stosowano jako zewnętrzny wzorzec chromatograficzny.

Analizy ekstraktów pyłu zawieszonego metodą GCMS zostały wykonane przy zastosowaniu przyrządu firmy Hewlett-Packard składającego się z chromatografu gazowego HP 6890 oraz sprzężonego z nim selektywnego detektora mas HP 5973. Chromatograf gazowy wyposażony był w kolumnę kapilarną HP-5 o średnicy 0.25 mm i długości 30 m. Gazem nośnym był hel ($1.4 \text{ cm}^3/\text{min}$). Próby w ilości $1 \mu\text{l}$ wstrzykiwano do dozownika nagrzanego do temperatury 50°C , w którym po odparowaniu ulegały rozcieńczeniu gazem nośnym w stosunku 1:5. Przez 1 minutę od chwili rozpoczęcia analizy temperatura była stała i

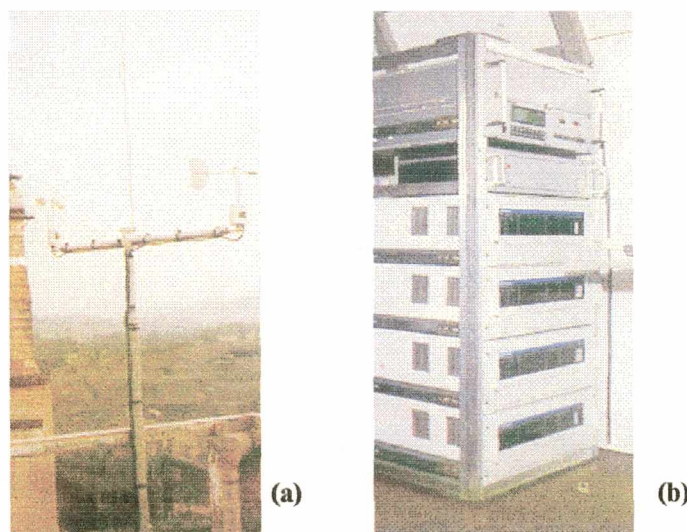
wynosiła 50°C. Następnie narastała w ciągu 10 minut do temperatury 310°C. W tej temperaturze kolumna pozostawała przez 35 minut. Wykonano chromatogram typu *scan* wzorca 16 WWA. Na podstawie uzyskanych danych doświadczalnych oraz danych literaturowych wybrano dla każdego związku charakterystyczne jony fragmentacyjne. Pozwoliło to wyeliminować w znacznym stopniu sygnały pochodzące od substancji trzecich obecnych w próbce, które nie były oznaczane, a czyniły chromatogram bardzo złożonym i trudnym do interpretacji ilościowej w przypadku analizy prób środowiskowych. Następnie wykonano analizy wzorca i ekstraktów pyłu zawieszonego używając opcję SIM (*selective ion mass*) pracy GCMS. Porównanie uzyskanych danych z wzorcem pozwoliło obliczyć zawartość poszczególnych WWA w analizowanych ekstraktach.

7.2.5. Pomiar parametrów meteorologicznych

Równoległe z pomiarami stężeń zanieczyszczeń prowadzono ciągłą rejestrację parametrów meteorologicznych takich, jak: prędkość i kierunek wiatru, temperatura, wilgotność względna, ciśnienie i promieniowanie słoneczne przy użyciu automatycznej stacji meteorologicznej Campbell Sci. Ltd, ser. 2192 (fotografia 7.2.5-1 a).

Do interpretacji wyników stężeń zanieczyszczeń w powietrzu, uzyskanych podczas badań terenowych, wykorzystano również:

- wyniki sondażu pionowych atmosfery z Wrocławia,
- informacje o sytuacji synoptycznej w Europie.



Fotografia 7.2.5-1. Zdjęcia (a) automatycznej stacji meteorologicznej oraz (b) automatycznej stacji monitoringu zanieczyszczeń powietrza atmosferycznego.

8. Wyniki badań terenowych

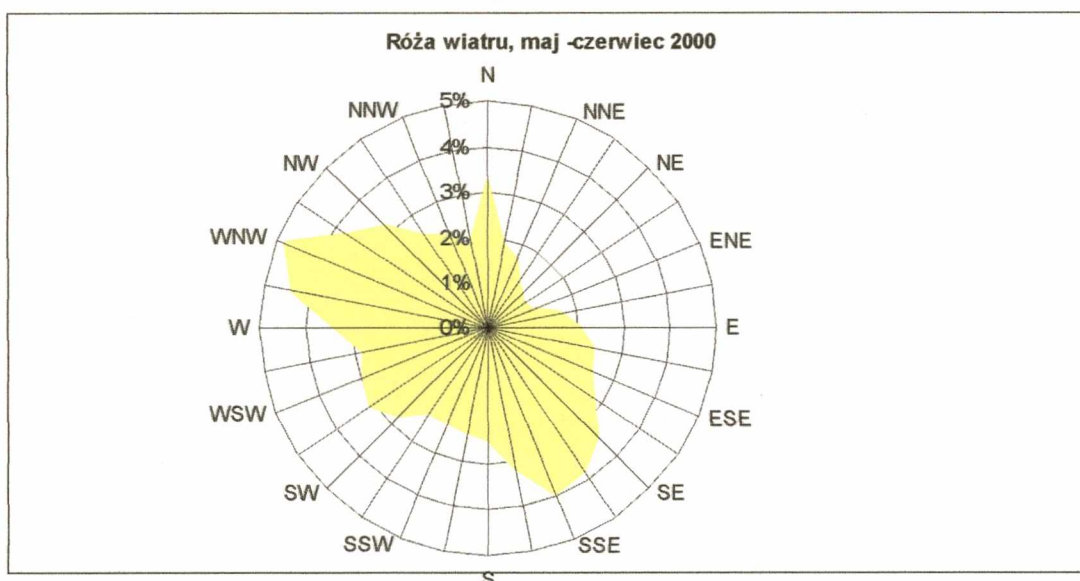
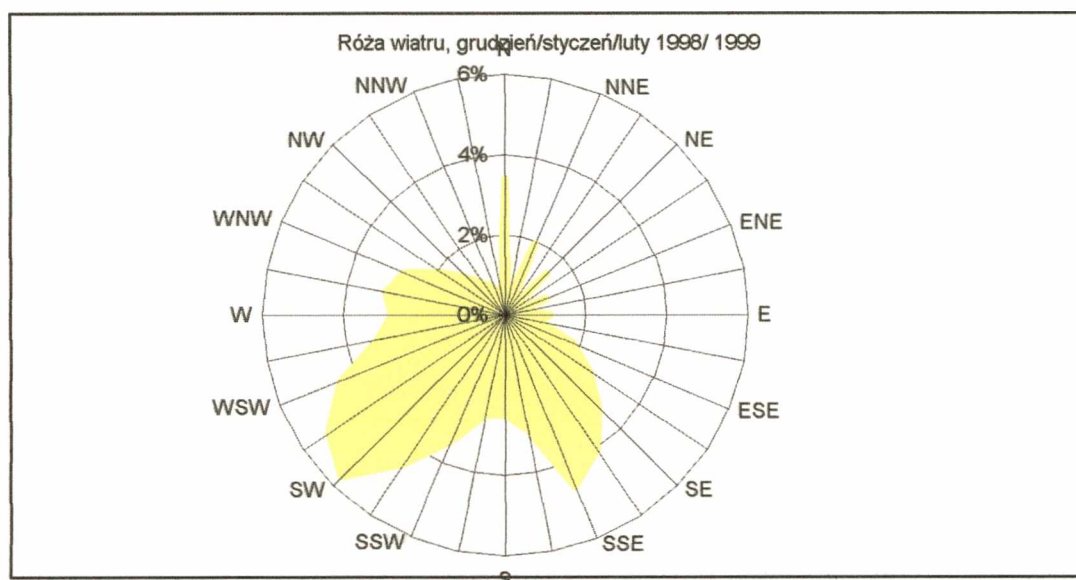
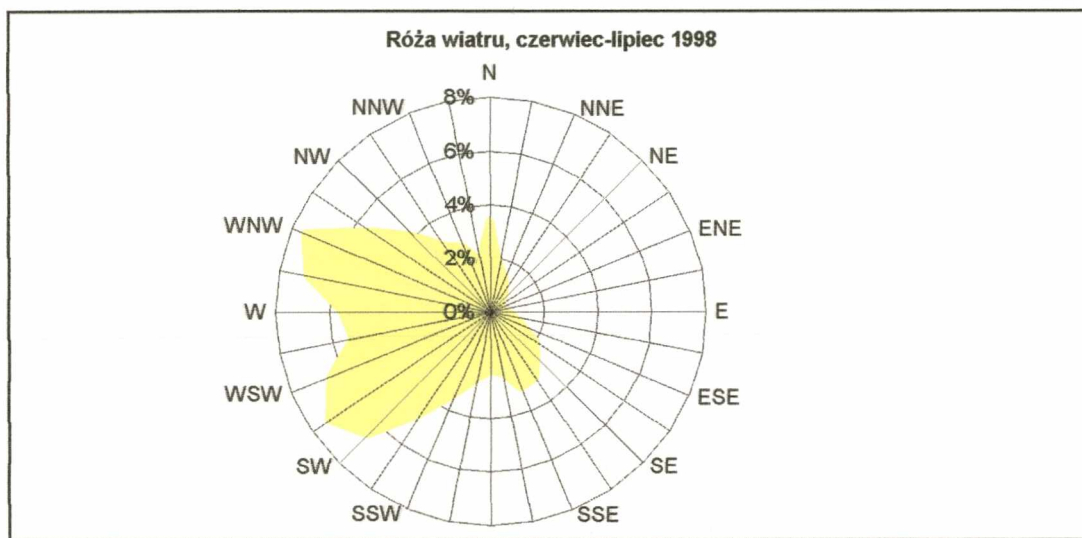
8.1. Charakterystyka warunków meteorologicznych w okresie prowadzonych badań

Kształtujące się, podczas prowadzonych pomiarów, na obszarze Polski pld.-zach. kompleksy pogodowe i związane z nimi warunki meteorologiczne były pochodną oddziaływania następujących ośrodków barycznych: niż Islandzki, wyż i niż południowo-azjatycki oraz wyż Azorski. Charakterystyczne kompleksy pogody w czasie kolejnych sesji pomiarowych przedstawiono w tabeli 8.1-1.

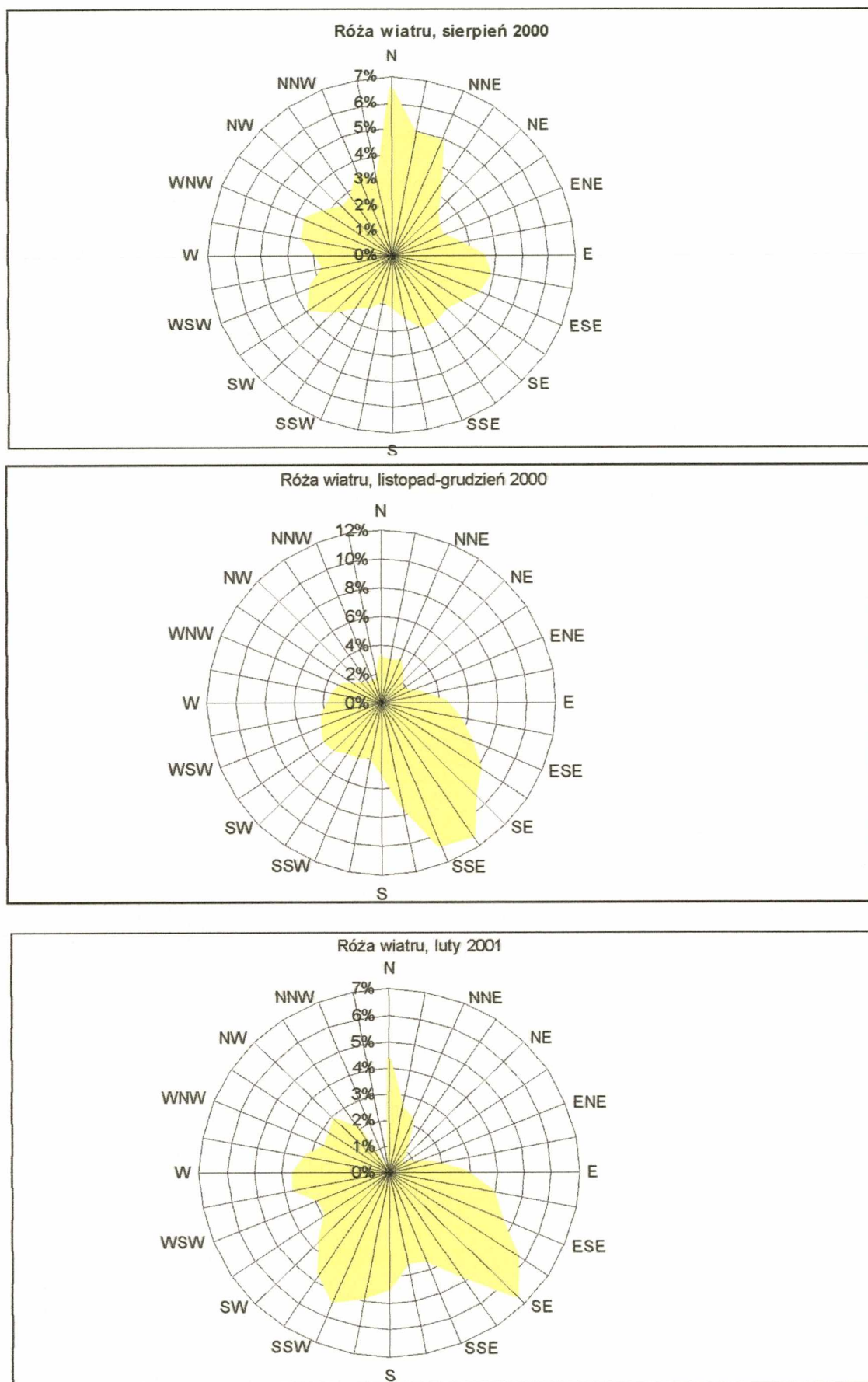
Tabela 8.1-1. Zestawienie kompleksów pogodowych obserwowanych we Wrocławiu w wybranych porach 1998, 1999, 2000 i 2001 roku.

Czerwiec-lipiec 1998		Grudzień/ styczeń/luty 1998/ 1999		Maj -czerwiec 2000	
26.06.-30.06.	antycyklonalna (w)	12.12.-13.12.	antycyklonalna	28.05.-30.05	antycyklonalna
1.07. -2.07.	cyklonalna (n)	14.12.	cyklonalna	31.05.	cyklonalna
3.07. -4.07.	antycyklonalna	15.12.-17.12.	antycyklonalna	1.06. -3.06.	antycyklonalna
5.07.	cyklonalna	4.01.	antycyklonalna	4.06.-7.06.	cyklonalna
6.07.	antycyklonalna	5.01.	cyklonalna	8.06.	antycyklonalna
7.07.-8.07	cyklonalna	6.01.-8.01.	antycyklonalna	9.06.	antycyklonalna
9.07.-10.07.	antycyklonalna	18.01.-21.01.	antycyklonalna	10.06.	antycyklonalna
11.07.	cyklonalna	26.01.-28.01.	cyklonalna	11.06.	antycyklonalna
12.07.	antycyklonalna	29.01.-3.02.	antycyklonalna	12.06.	antycyklonalna
13.07.	cyklonalna	29.01.-1.02.	antycyklonalna	13.06.	antycyklonalna
14.07.-21.07.	antycyklonalna	2.02.	antycyklonalna	14.06.	antycyklonalna
22.07.	cyklonalna	3.02.	antycyklonalna	15.06.-23.06.	antycyklonalna
23.07.-27.07.	antycyklonalna	4.02.	cyklonalna	24.06.-25.06.	cyklonalna
Sierpień-wrzesień 2000		Listopad-grudzień 2000		Luty 2001	
22.08.-26.08.	antycyklonalna	23.11.-27.11.	cyklonalna	5.02.	cyklonalna
27.08.	cyklonalna	28.11.-30.11.	antycyklonalna	6.02.	antycyklonalna
28.08.	antycyklonalna	1.12.	cyklonalna	7.02.-9.02.	cyklonalna
29.08.-31.08.	cyklonalna	2.12.	cyklonalna	10.02.-12.02.	antycyklonalna
1.09-2.09.	antycyklonalna	3.12.-4.12.	cyklonalna	13.02.	cyklonalna
3.09-4.09.	cyklonalna	5.12.	antycyklonalna	14.02.-15.02.	antycyklonalna

Rozkład pola barycznego i co za tym idzie cyrkulacja atmosferyczna znalazła swoje odbicie we frekwencji poszczególnych kierunków wiatru we Wrocławiu (rysunek 8.1-1÷8.1-2). Dla poszczególnych lat zaobserwowano, że w okresach letnich przeważały wiatry z sektora zachodnio-północnego- i północnego, w okresach zimowych natomiast z sektorów południowych i południowo-wschodnich.



Rysunek 8.1-1. Róże wiatrów wyznaczone dla badań terenowych w 1998, 1999 i 2000 roku.

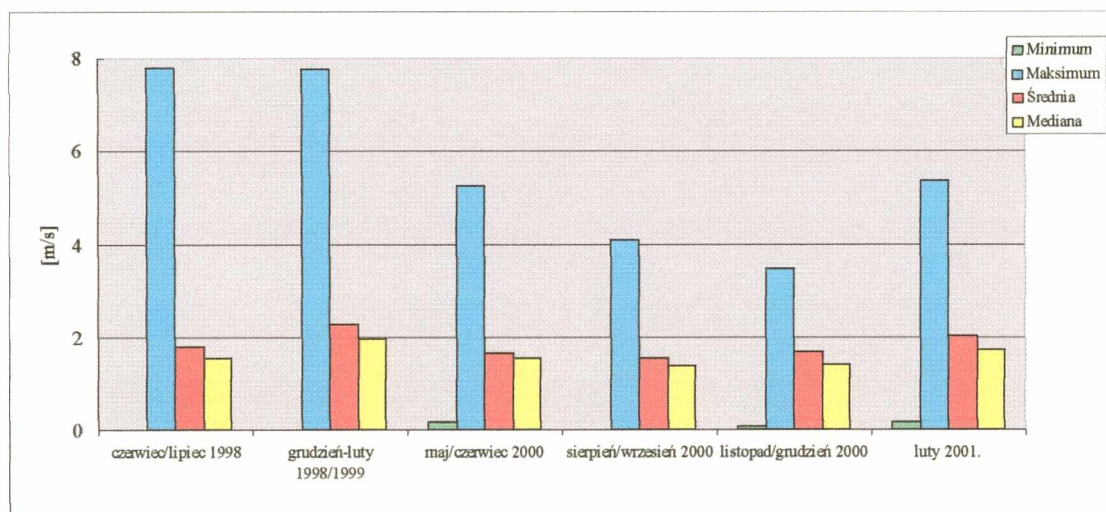


Rysunek 8.1-2. Róże wiatrów wyznaczone dla badań terenowych w 2000 i 2001 roku.

Zmierzone podczas kolejnych sesji pomiarowych przy Placu Grunwaldzkim wartości prędkości wiatru dla poszczególnych sesji pomiarowych mieściły się w zakresie od 0.0 m/s do 7.8 m/s z prędkościami maksymalnymi odnotowanymi w okresie letnim i zimowym 1998/1999 roku (rysunek 8.1-3) oraz wartościami średnimi:

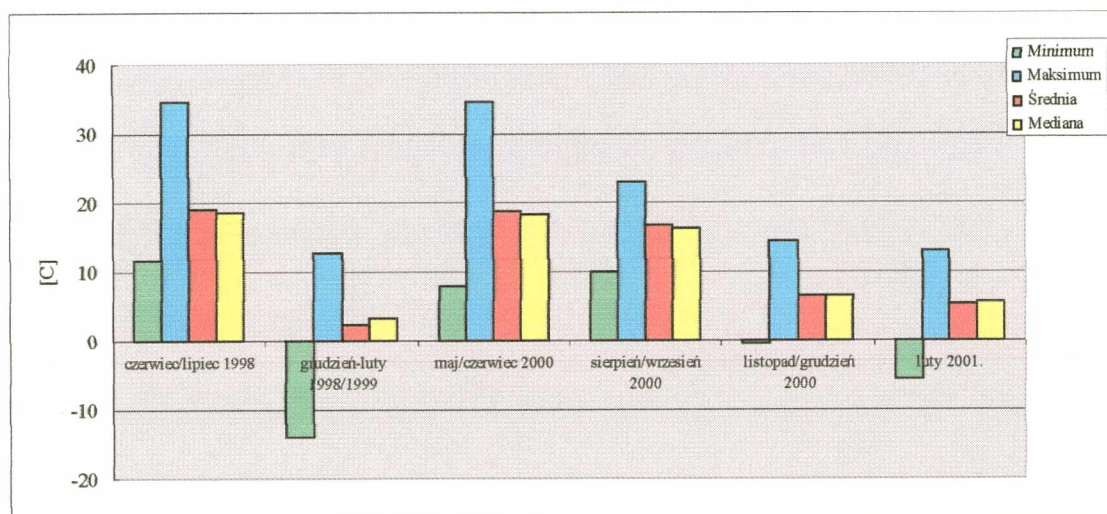
- czerwiec-lipiec 1998: 1.78 m/s
- grudzień/ styczeń/ luty 1998/1999: 2.28 m/s
- maj -czerwiec 2000: 1.65 m/s
- sierpień 2000: 1.53 m/s
- listopad-grudzień 2000: 1.68 m/s
- luty 2001: 2.02 m/s.

Najwyższym średnim wartościom prędkości wiatru zmierzonym w zimie 1998/ 99 oraz lutym 2001 towarzyszyły przede wszystkim wiatry z sektora południowo -wschodniego i południowo -zachodniego, podczas gdy najmniejszym średnim wartościom odnotowanymi na przełomie maja/ czerwca i w sierpniu 2000 towarzyszyły przeważające wiatry z sektora zachodnio-północnego i północnego (rysunek 8.1-1 i 8.1-2).

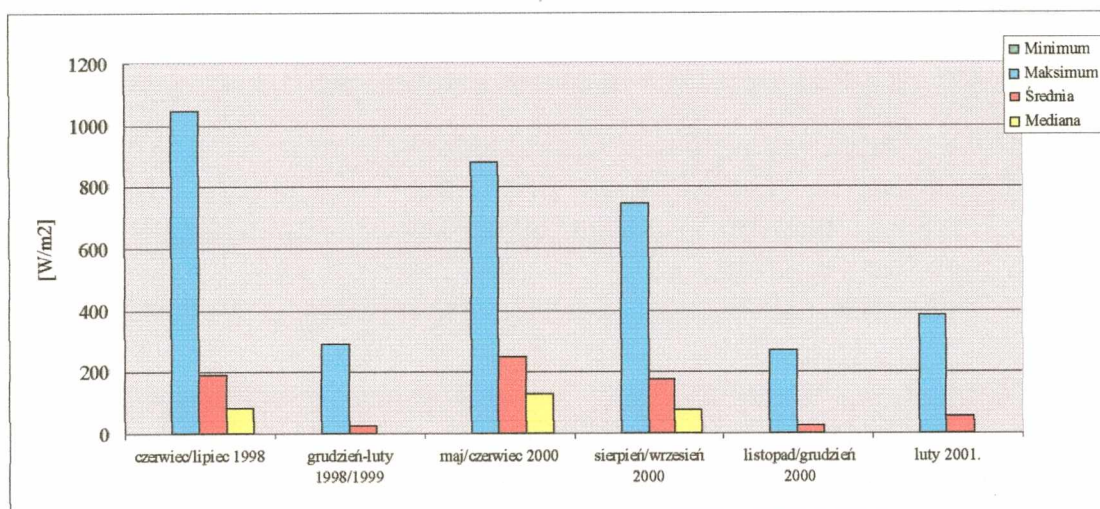


Rysunek 8.1-3. Minimalne, maksymalne, średnie oraz mediany 30-min. wartości prędkości wiatru zmierzonych w wybranych porach 1998-2001 roku, m/s.

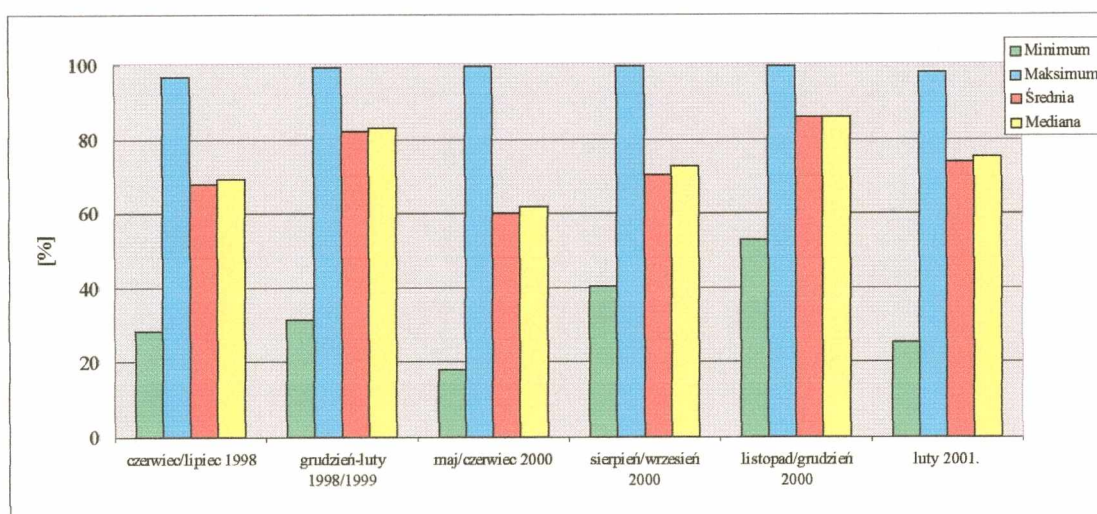
W trakcie prowadzonych we Wrocławiu badań zaobserwowano, że przypadku temperatury powietrza największa jej zmienność wystąpiła w miesiącach zimowych. Na przykład dla sesji pomiarowej zorganizowanej w miesiącach zimowych 1998/ 99 temperatura zmieniała się od ok. -12 °C (napływ mas powietrza arktycznego bądź polarno-kontynentalnego) do stosunkowo wysokiej temperatury powietrza ok. 12°C związanej z intensywną adwekcją mas polarno-morskich z nad Atlantyku.



(a)



(b)



(c)

Rysunek 8.1-4. Minimalne, maksymalne, średnie oraz mediany 30-min. wartości: (a) temperatury, (b) natężenia promieniowania i (c) wilgotności powietrza zmierzonych w wybranych porach 1998-2001 roku.

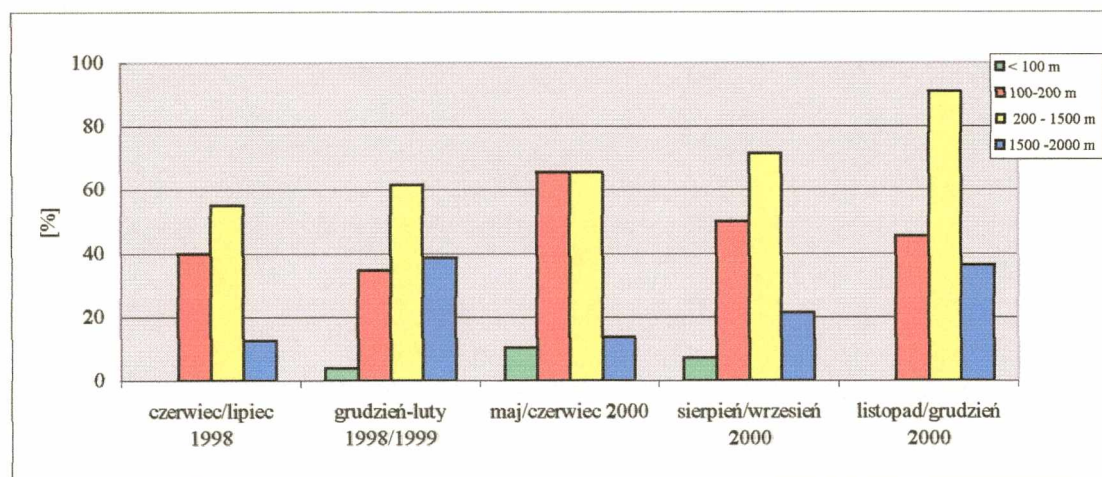
Znacznie mniejszą zmienność temperatury powietrza odnotowano w ciepłych porach roku, kiedy temperatury powietrza wahały się od ok. 10°C do 25 - 35 °C (rysunek 8.1-4 a).

Maksymalne temperatury zaobserwowano w czerwcu/ lipcu 1998 (34.8°C) i czerwcu 2000 (34.7°C) roku z najniższymi temperaturami odnotowanymi w okresie zimowym 1998/1999 roku oraz wartościami średnimi w miesiącach:

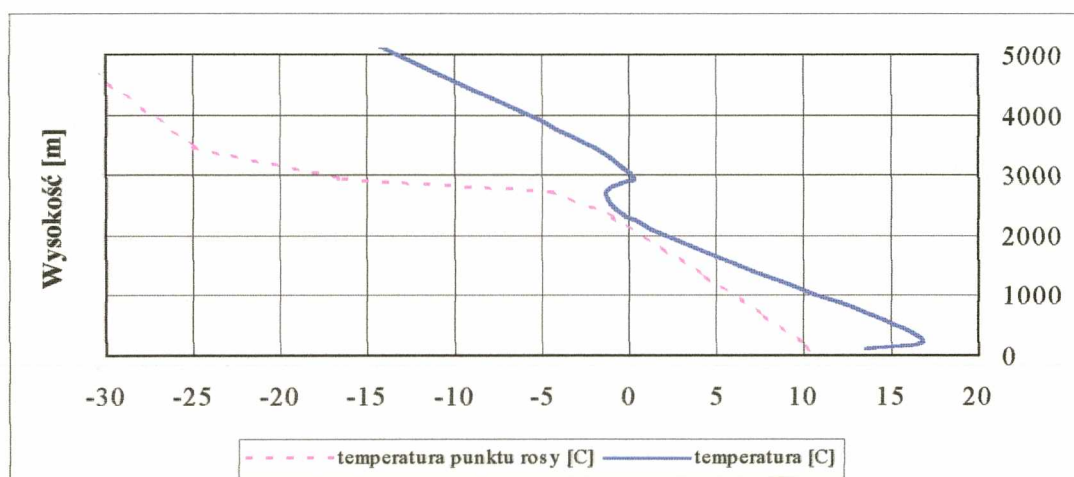
- czerwiec-lipiec 1998: 19.2 °C
- grudzień/ styczeń/ luty 1998/1999: 2.2 °C
- maj -czerwiec 2000: 18.9 °C
- sierpień 2000: 16.6 °C
- listopad-grudzień 2000: 6.4 °C
- luty 2001: 5.4 °C.

Najwyższym temperaturom powietrza towarzyszyły maksymalne wartości natężenie promieniowania tj. 1045.00 W/m² (lipiec 1998) oraz 877.25 (czerwiec 2000) i minimalne wartości wilgotności względnej powietrza -odpowiednio: 28.5%, 31.2 % dla ww. okresów pomiarowych (rysunek 8.1-4 b, c).

Z uwagi na warunki rozprzestrzeniania się zanieczyszczeń istotną rolę odgrywa częstość występowania dolnych inwersji temperatury (rysunek 8.1-5) i wysokość warstwy mieszania nad miastem. Dla pomiarów prowadzonych we Wrocławiu zidentyfikowano największą częstość występowania warstwy inwersji na wysokościach od 100 do 1500m. Informacje te są bardzo istotne, gdyż w warunkach utrudnionej cyrkulacji powietrza, przy dużej ilości emitorów niskich, inwersje na małych wysokościach mogą sprzyjać powstawaniu smogu we Wrocławiu. Przykładowy wynik pionowego rozkładu temperatury z wyraźnymi inwersjami na wysokości ok. 250 i 3000 m przedstawiono na rysunku 8.1-6.



Rysunek 8.1-5. Częstość występowania inwersji w czasie pomiarów w 1998, 1999 i 2000 roku.



Rysunek 8.1-6. Pionowy rozkład temperatur zaobserwowany 3.07. 1998 o godzinie 0:00.

Ważną informacją dla procesów chemicznych zachodzących w powietrzu jest opad atmosferyczny. Zarejestrowane, podczas prowadzonych pomiarów, wartości wysokości opadu we Wrocławiu mieściły się w przedziale od 0.00 do 1.85 mm z wartościami średnimi nie przekraczającymi 1 mm (tabela 8.1-2).

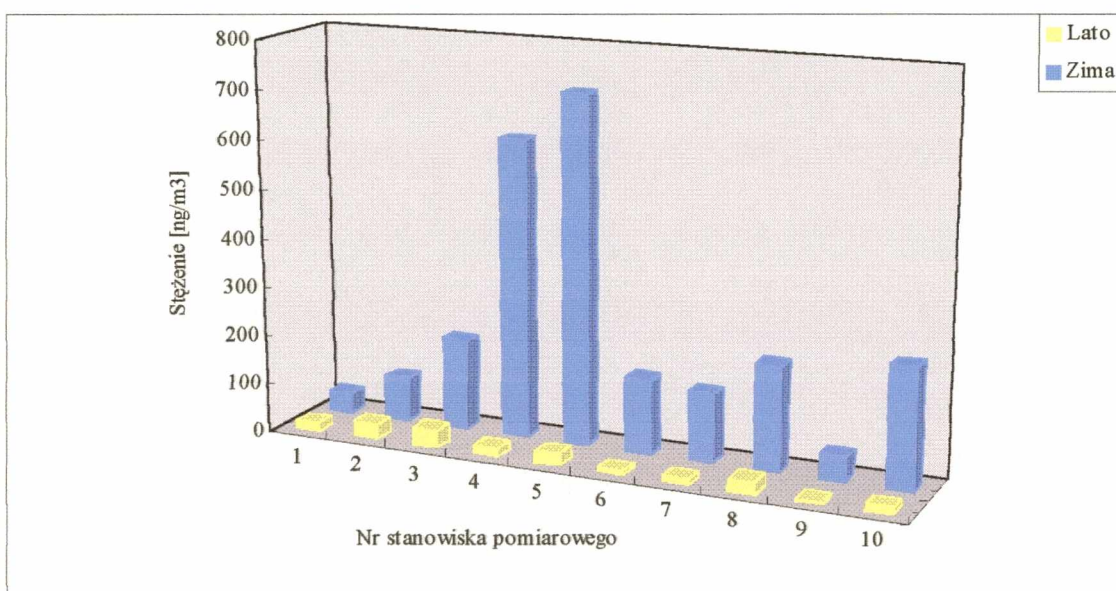
Tabela 8.1-2 Statystyki opisowe wyznaczone dla 30-min wielkości opadu zmierzonych podczas badań terenowych we Wrocławiu w wybranych porach 1998-2001 roku , mm.

	Minimum	Maksimum	Odchylenie stand.	Średnia
czerwiec/lipiec 1998	0	1.4	0.07	0.003
grudzień-luty 1998/1999	0	1	0.05	0.006
maj/czerwiec 2000	0	0.7	0.03	0.005
sierpień/wrzesień 2000	0	1.85	0.08	0.01
listopad/grudzień 2000	0	0.2	0.03	0.01
luty 2001	0	0.35	0.02	0.01

Uzyskane wyniki pomiarów podstawowych parametrów meteorologicznych są zgodne z wynikami badań prowadzonych w latach wcześniejszych przez Dubicką (1991ab), Dubickiego (1993), Pykę (1991) oraz Rzewuską i in. (1994).

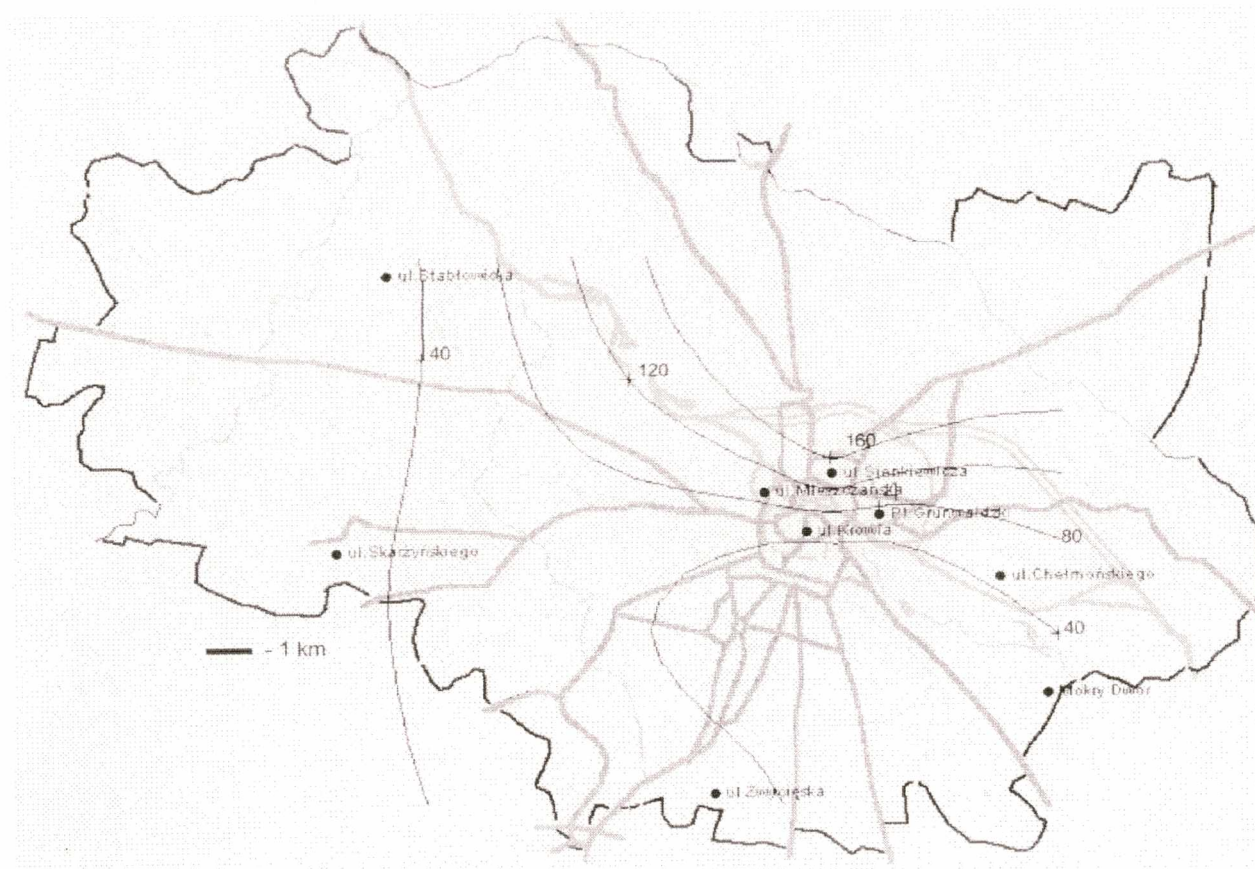
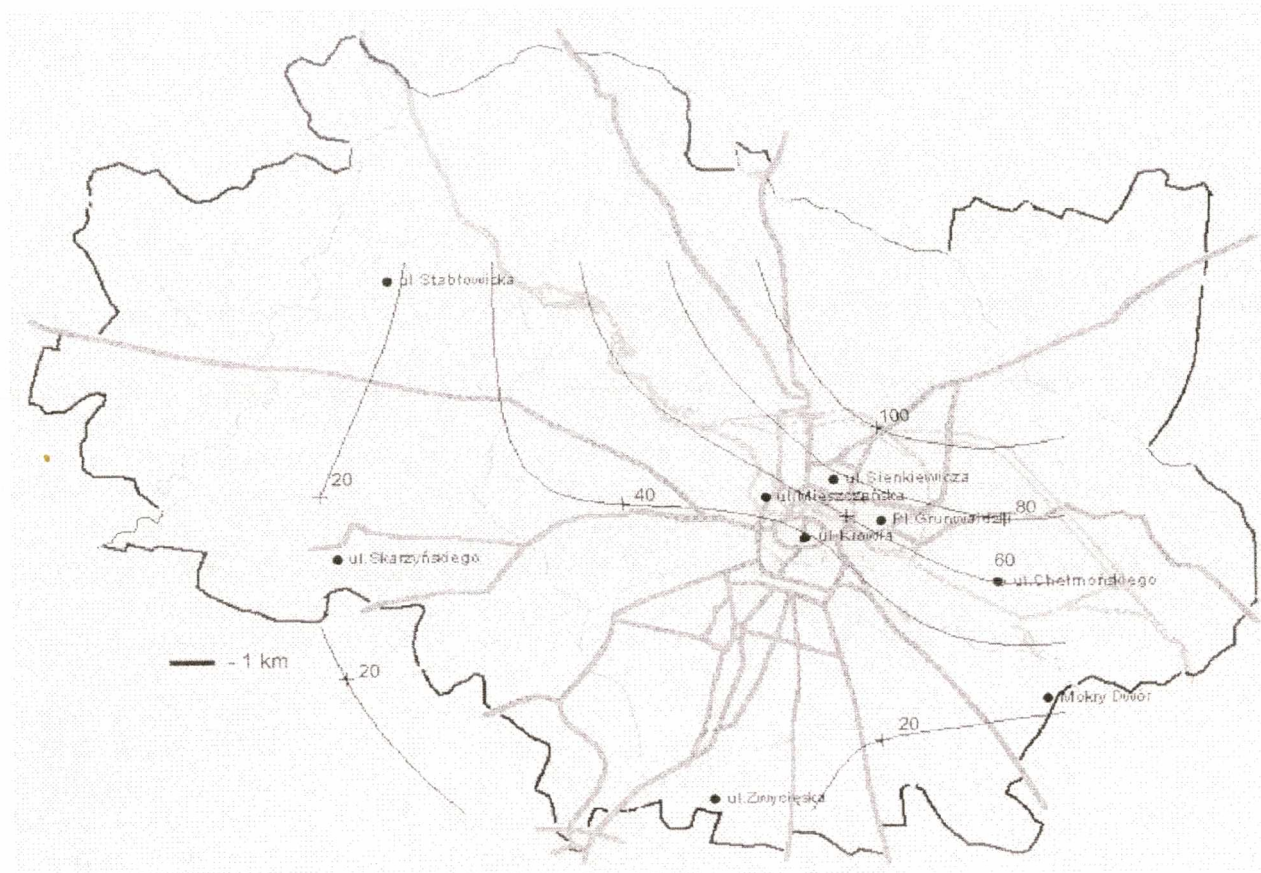
8.2. Charakterystyka zanieczyszczenia powietrza pyłem i WWA

Analiza przestrzenna, uzyskana przy zastosowaniu geostatystycznej metody interpolacji zwanej krigingiem, stężeń pyłu zawieszonego ogółem (mapa 8.2-1) oraz stężeń 16 WWA (mapa 8.2-2) z listy EPA zmierzonych we Wrocławiu wykazała, że zarówno w okresie letnim, jak i zimowym najwyższe koncentracje wystąpiły w centrum miasta przy ulicach: Plac Grunwaldzki, Sienkiewcza, Chełmońskiego i Mieszkańskiej, a zatem na obszarach miasta, gdzie główny udział w ich emisji mają źródła liniowe i niska emisja. Natomiast stężenia najniższe odnotowano dla punktów pomiarowych zlokalizowanych z dala od centrum (lato: ul. Stabłowicka, ul. Mokry Dwór, zima: ul. Mokry Dwór). Przeprowadzone badania wskazały na wyższe stężenia 16 WWA z listy EPA w okresie zimowym, a ponad 50% każdej zebranej próby stanowił benzo(a)piren (rysunek 8.2-1).

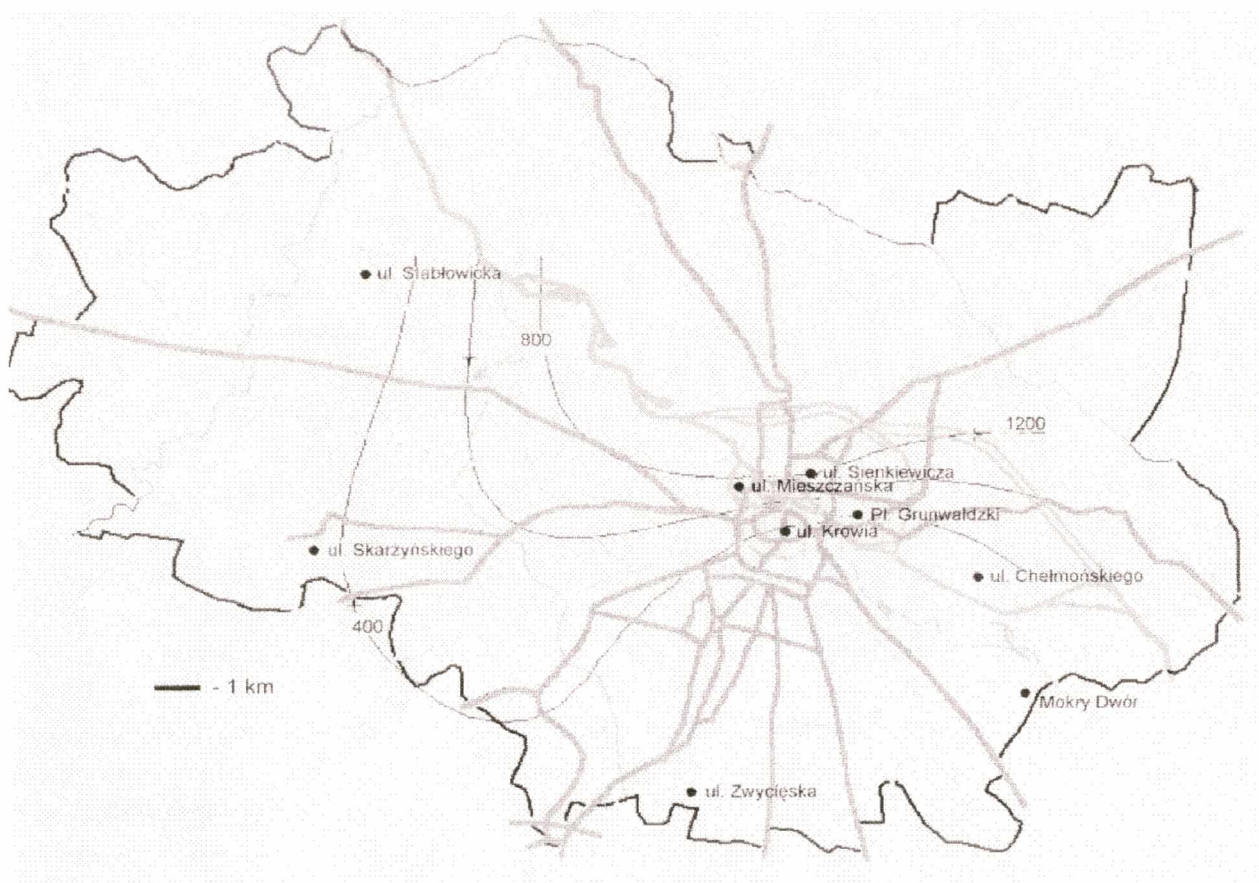
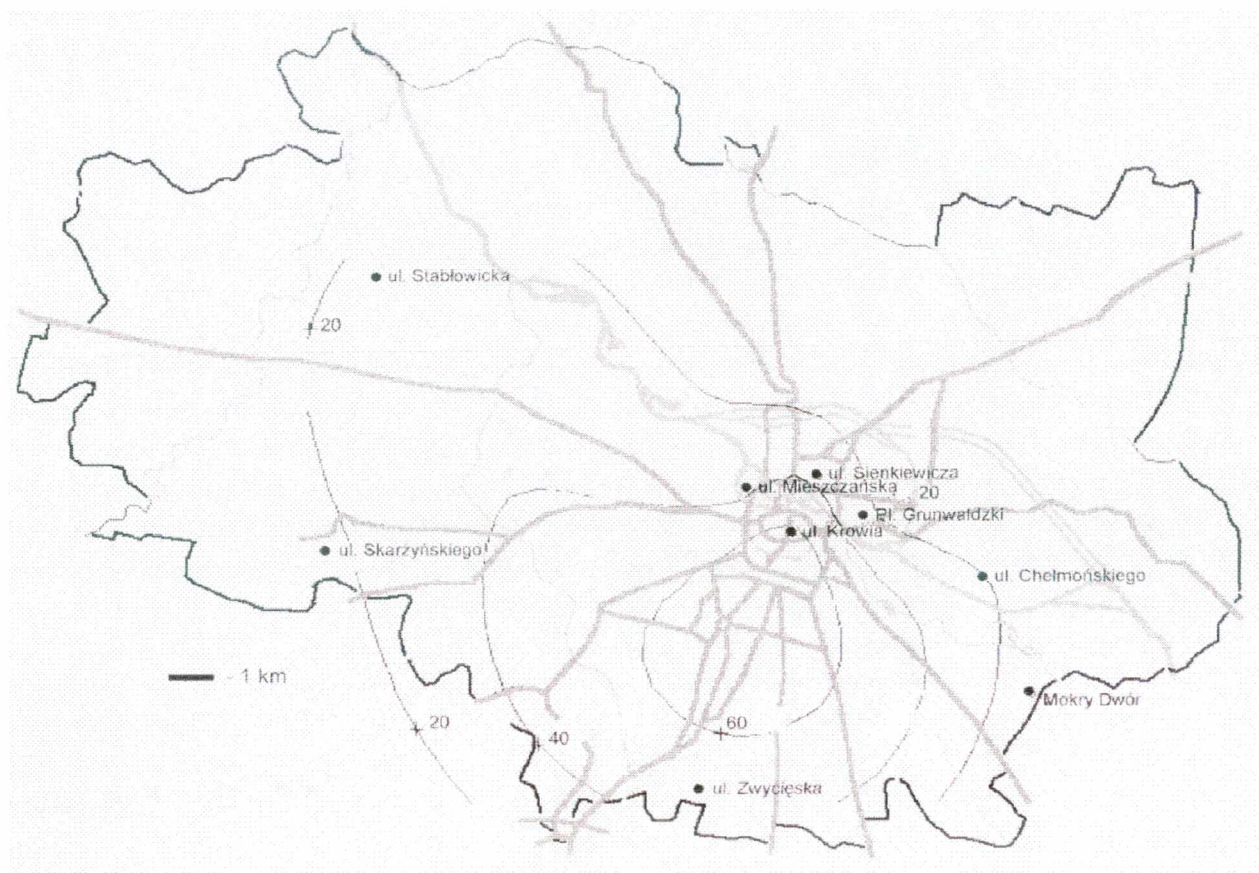


Rysunek 8.2-1. Zmierzone we Wrocławiu latem i zimą 1998/ 1999 stężenia benzo(a)pirenu.

Zakresy stężeń oraz obliczone dla koncentracji: pyłu zawieszonego ogółem i 16 WWA z listy EPA, podstawowe statystyki opisowe zestawiono w załączniku 1.



Mapa 8.2-1. Rozkład przestrzenny stężeń pyłu zawieszonego ogółem: (a) lato 1998, (b) zima 1998/ 1999, $\mu\text{g}/\text{m}^3$.



Mapa 8.2-2. Rozkład przestrzenny stężeń sumy 16 WWA : (a) lato 1998, (b) zima 1998/ 1999, ng/m^3 .

8.3. Zmierzone we Wrocławiu stężenia zanieczyszczeń gazowych

8.3.1. Stężenia ozonu, nadtlenu wodoru, tlenków azotu, tlenku węgla i dwutlenku siarki

Zmierzone, w sezonach letnich i zimowych 1998-2001, stężenia ozonu mieściły się odpowiednio w zakresie od 1.00 do 202.28 oraz 1.00 do 114.16 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. W przypadku nadtlenu wodoru w sezonach letnich rejestrowano stężenia z przedziału od 0.35 do 61.84 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (tabele 8.3.1-1, 8.3.1-3 i 8.3 -4), natomiast w sezonach zimowych od 0.35 do 5.96 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (tabele 8.3.1-2, 8.3.1-5 i 8.3.1-6). Maksymalne koncentracje ozonu i nadtlenu wodoru odnotowano w lipcu 1998 roku (rys 8.3.1-1).

Z przeprowadzonych we Wrocławiu pomiarów wynika, że najwyższe 30-minutowe stężenia ozonu i nadtlenu wodoru wystąpiły w sezonach letnich z wartościami średnimi:

- czerwiec/ lipiec 1998: 44.02 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (ozon) oraz 2.69 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (nadtlenuk wodoru),
- maj/ czerwiec 2000: 83.05 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (ozon) oraz 11.75 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (nadtlenuk wodoru),
- sierpień 2000: 61.74 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (ozon) oraz 8.47 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (nadtlenuk wodoru).

W okresach letnich odnotowano także wysokie stężenie tlenku węgla (CO), dwutlenku siarki (SO₂), tlenku (NO) i dwutlenku azotu (NO₂) z wartościami maksymalnymi:

- czerwiec/ lipiec 1998: 3449.00 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (CO) oraz 161.20 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (SO₂),
259.90 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (NO) oraz 94.50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (NO₂),
- maj/ czerwiec 2000: 1453.60 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (CO) oraz 66.02 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (SO₂),
133.64 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (NO) oraz 89.94 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (NO₂),
- sierpień 2000: 2953.10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (CO) oraz 97.02 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (SO₂),
217.02 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (NO) oraz 78.10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (NO₂).

Zaobserwowano również, że podwyższonym stężeniom ozonu i nadtlenu wodoru w powietrzu we Wrocławiu w lecie 1998 roku towarzyszyła pogoda wyżowa, małe prędkości wiatru oraz podwyższone temperatury powietrza (rysunki 8.3.1-1 i 8.3.1-2). W przypadku nadtlenu wodoru, dla kolejnych sezonów letnich 1998 i 2000 roku, zaobserwowano jego podwyższone koncentracje dla dni, kiedy obserwowano maksima stężeń benzenu (rysunki 8.3.1-3 i 8.3.1-4) i podwyższone stężenia tlenku węgla (rysunki 8.3.1-1, 8.3.1-2 i 8.3.1-3). Minimalne wartości stężeń nadtlenu i ozonu odnotowywano natomiast podczas dni, gdy obserwowano maksima stężeń tlenku azotu.

Tabela 8.3.1-1. Podstawowe statystyki opisowe dla 30-min stężeń zanieczyszczeń gazowych zmierzonych latem 1998.

<i>Mierzony parametr</i>	<i>Minimum</i>	<i>Maksimum</i>	<i>Odchylenie stand.</i>	<i>Średnia</i>	<i>Mediana</i>
CO, µg/m ³	1055.00	3449.00	332.18	1732.83	1655.50
NO, µg/m ³	1.20	110.40	11.29	15.25	11.60
NO ₂ , µg/m ³	4.20	94.50	11.97	22.73	20.10
NO _x , µg/m ³	6.90	197.30	17.33	37.98	34.40
O ₃ , µg/m ³	1.00	254.00	35.38	44.02	29.50
SO ₂ , µg/m ³	1.00	161.20	8.42	6.44	4.90
H ₂ O ₂ , µg/m ³	0.37	61.84	5.68	2.69	0.82

Tabela 8.3.1-2. Podstawowe statystyki opisowe dla 30-min stężeń zanieczyszczeń gazowych zmierzonych zimą 1998/1999.

<i>Mierzony parametr</i>	<i>Minimum</i>	<i>Maksimum</i>	<i>Odchylenie stand.</i>	<i>Średnia</i>	<i>Mediana</i>
CO, µg/m ³	414.00	6732.00	607.17	1120.83	952.50
NO, µg/m ³	0.30	259.90	30.76	26.25	15.85
NO ₂ , µg/m ³	0.10	93.30	16.56	33.55	32.10
No _x , µg/m ³	1.70	293.10	43.62	59.71	49.45
O ₃ , µg/m ³	1.00	109.00	26.47	33.96	31.00
SO ₂ , µg/m ³	1.00	79.30	10.96	10.33	6.60
H ₂ O ₂ , µg/m ³	0.35	5.96	1.54	1.40	0.67

Tabela 8.3.1-3. Podstawowe statystyki opisowe dla 30-min stężeń zanieczyszczeń gazowych zmierzonych na przełomie maja i czerwca 2000.

<i>Mierzony parametr</i>	<i>Minimum</i>	<i>Maksimum</i>	<i>Odchylenie stand.</i>	<i>Średnia</i>	<i>Mediana</i>
CO, µg/m ³	285.98	1453.60	138.14	527.44	513.03
NO, µg/m ³	1.67	133.64	8.44	9.62	8.04
NO ₂ , µg/m ³	4.45	89.94	13.73	23.12	18.74
NO _x , µg/m ³	10.72	184.49	17.90	32.74	26.88
O ₃ , µg/m ³	3.52	202.28	29.79	83.05	77.61
SO ₂ , µg/m ³	0.29	66.02	5.47	5.39	3.68
H ₂ O ₂ , µg/m ³	0.93	40.27	5.88	11.75	10.57

Tabela 8.3.1-4. Podstawowe statystyki opisowe dla 30-min stężeń zanieczyszczeń zmierzonych na przełomie sierpnia i września 2000.

<i>Mierzony parametr</i>	<i>Minimum</i>	<i>Maksimum</i>	<i>Odchylenie stand.</i>	<i>Średnia</i>	<i>Mediana</i>
CO, µg/m ³	301.81	2953.10	238.63	571.12	514.87
NO, µg/m ³	0.41	217.64	15.30	7.94	4.17
NO ₂ , µg/m ³	0.00	78.10	16.86	21.10	19.27
NO _x , µg/m ³	0.00	268.31	28.16	29.04	23.82
O ₃ , µg/m ³	4.77	179.43	31.81	61.74	58.66
SO ₂ , µg/m ³	0.59	97.02	8.96	6.94	5.16
H ₂ O ₂ , µg/m ³	5.72	14.59	1.75	8.47	7.69

Tabela 8.3.1-5. Podstawowe statystyki opisowe dla 30-min stężeń zanieczyszczeń gazowych zmierzonych na przełomie listopada i grudnia 2000.

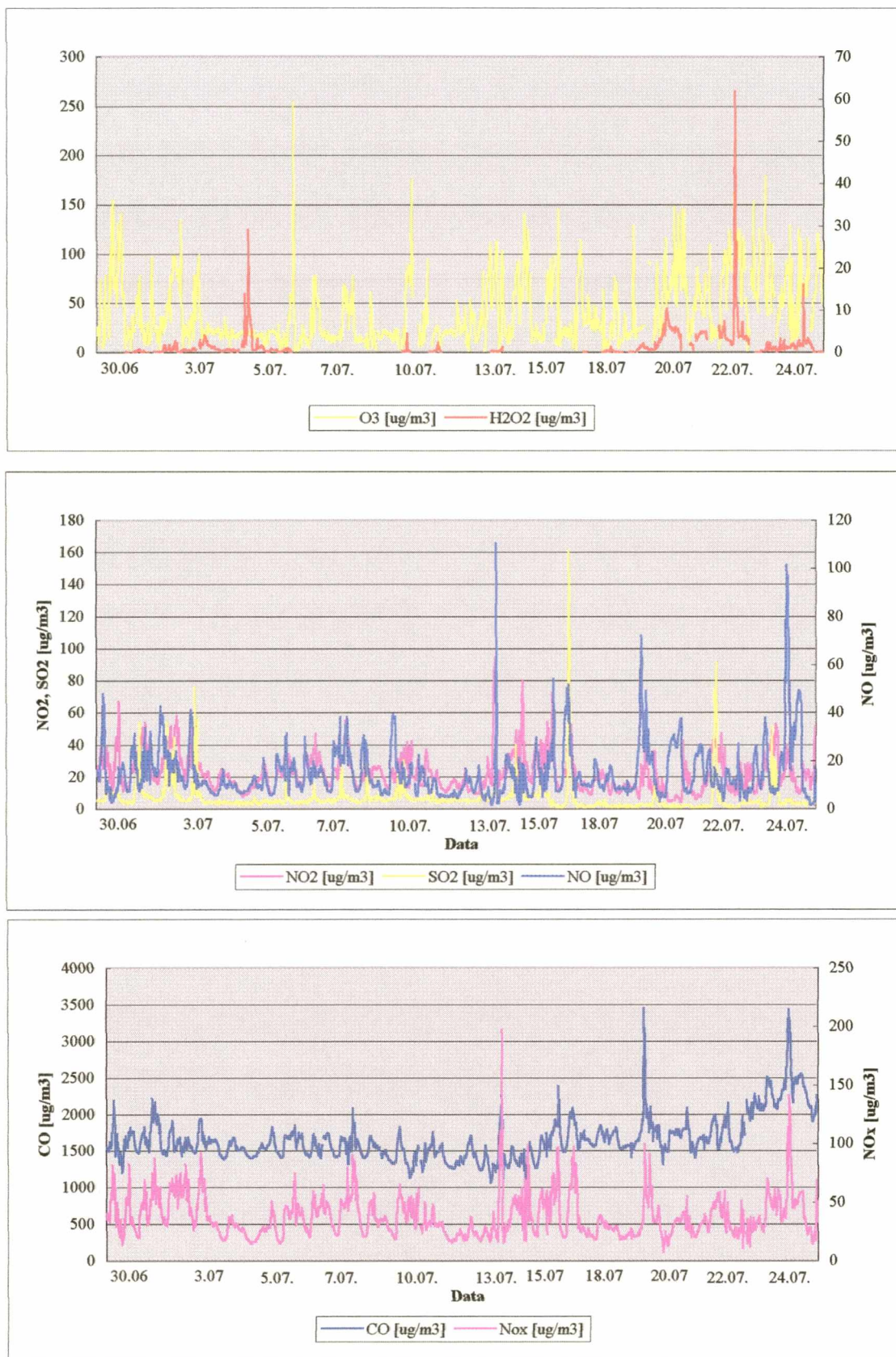
<i>Mierzony parametr</i>	<i>Minimum</i>	<i>Maksimum</i>	<i>Odchylenie stand.</i>	<i>Średnia</i>	<i>Mediana</i>
CO, µg/m ³	383.55	1939.30	324.07	870.61	800.16
NO, µg/m ³	0.76	160.65	26.45	24.84	15.72
NO ₂ , µg/m ³	18.14	81.93	11.21	42.24	39.87
NO _x , µg/m ³	19.22	219.12	35.22	67.09	56.76
O ₃ , µg/m ³	0.19	77.53	17.95	22.62	22.21
SO ₂ , µg/m ³	7.68	112.67	11.76	24.45	21.90
H ₂ O ₂ , µg/m ³	0.75	1.96	0.23	1.18	1.15

Tabela 8.3.1-6. Podstawowe statystyki opisowe dla 30-min stężeń zanieczyszczeń gazowych zmierzonych w lutym 2001.

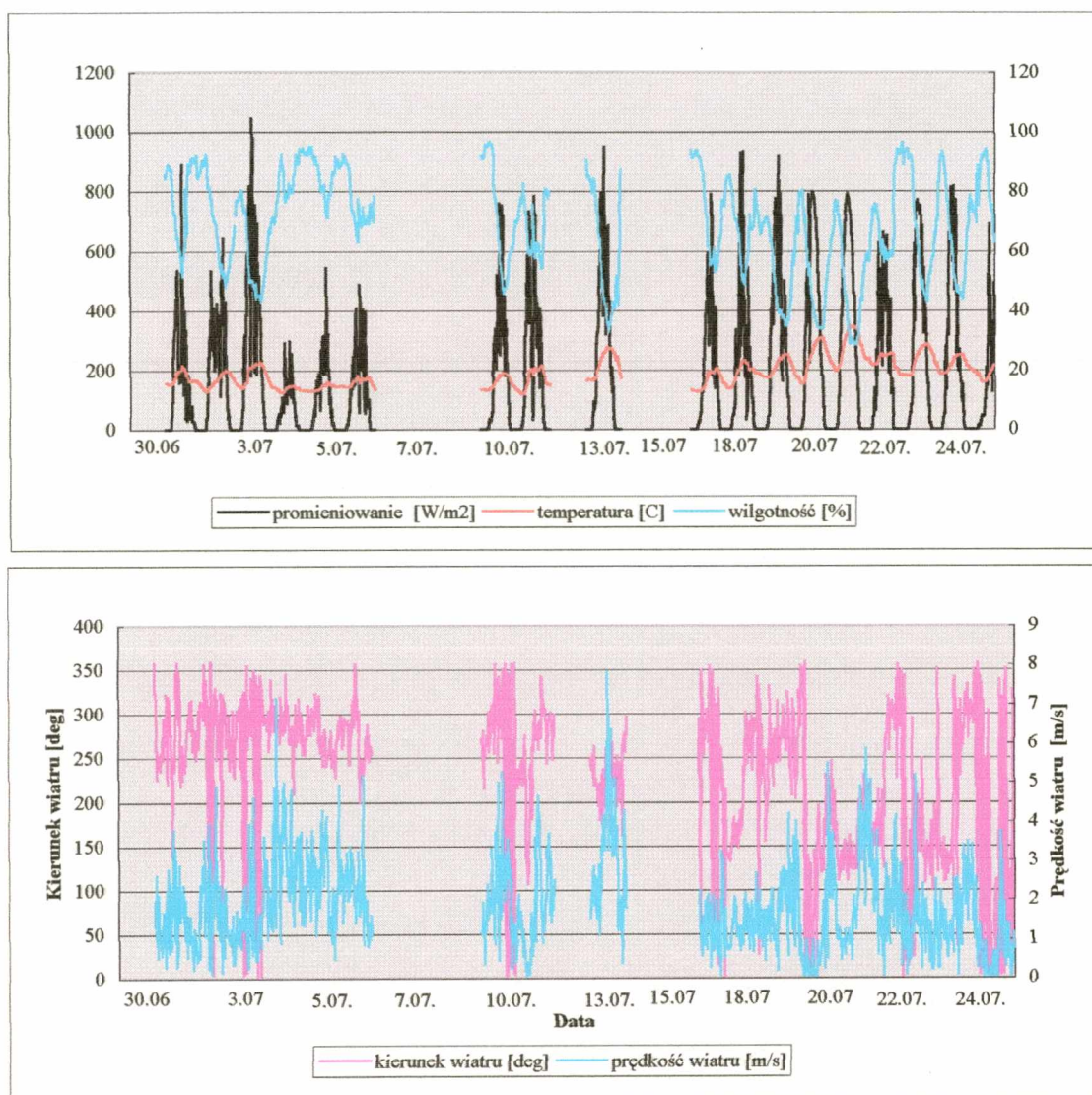
<i>Mierzony parametr</i>	<i>Minimum</i>	<i>Maksimum</i>	<i>Odchylenie stand.</i>	<i>Średnia</i>	<i>Mediana</i>
CO, µg/m ³	287.48	5415.20	483.41	750.90	646.61
NO, µg/m ³	0.59	266.48	30.38	18.31	8.84
NO ₂ , µg/m ³	1.64	82.61	14.81	35.13	34.14
NO _x , µg/m ³	8.51	276.30	39.10	53.44	45.02
O ₃ , µg/m ³	0.17	114.16	26.42	41.46	40.25
SO ₂ , µg/m ³	0.02	146.61	14.43	8.26	3.90
H ₂ O ₂ , µg/m ³	0.39	4.14	0.58	1.77	1.77

Na podstawie pomiarów zorganizowanych w okresach zimowych 1998, 2000 i 2001 roku zauważono, że maksimum stężeń ozonu i nadtlenu wodoru (rysunki 8.3.1-7, 8.3.1-9 i 8.3.1-11) towarzyszyły podwyższone wartości natężenia promieniowania słonecznego (rysunki 8.3.1-8, 8.3.1-10 i 8.3.1-12). Minima koncentracji nadtlenu wodoru rejestrowano wraz z podwyższoną wilgotnością powietrza. Jednocześnie zaobserwowano spadek stężeń nadtlenu wodoru i ozonu przy równoczesnym wzroście koncentracji tlenu węgla, benzenu, toluenu, ksyleny, tlenków azotu oraz dwutlenku siarki tj. głównie dla zanieczyszczeń, których występowanie jest ściśle związane przede wszystkim z procesami spalania węgla, a zatem z energetyką zawodową (emisja powierzchniowa) i lokalnymi kotłowniami (emisja niska).

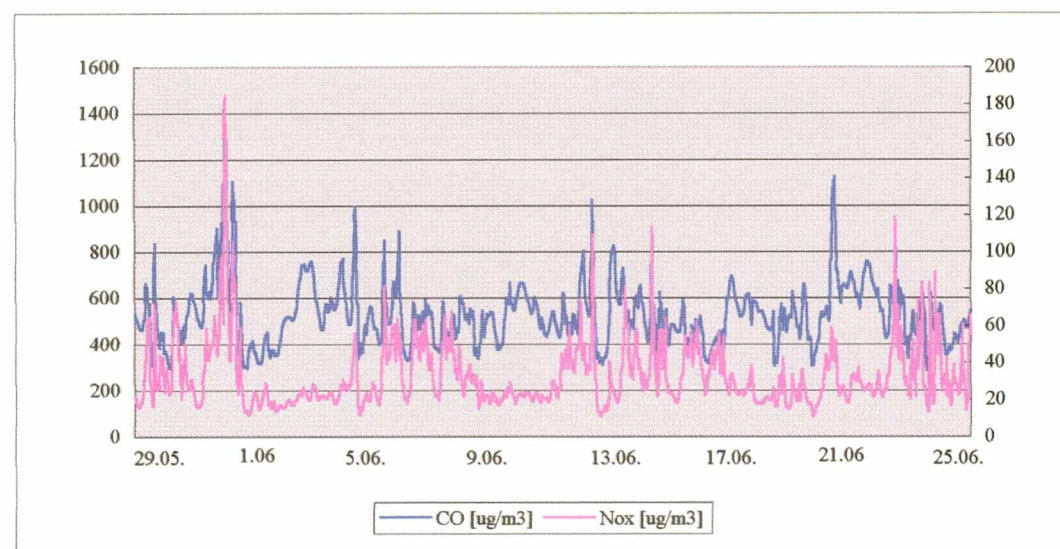
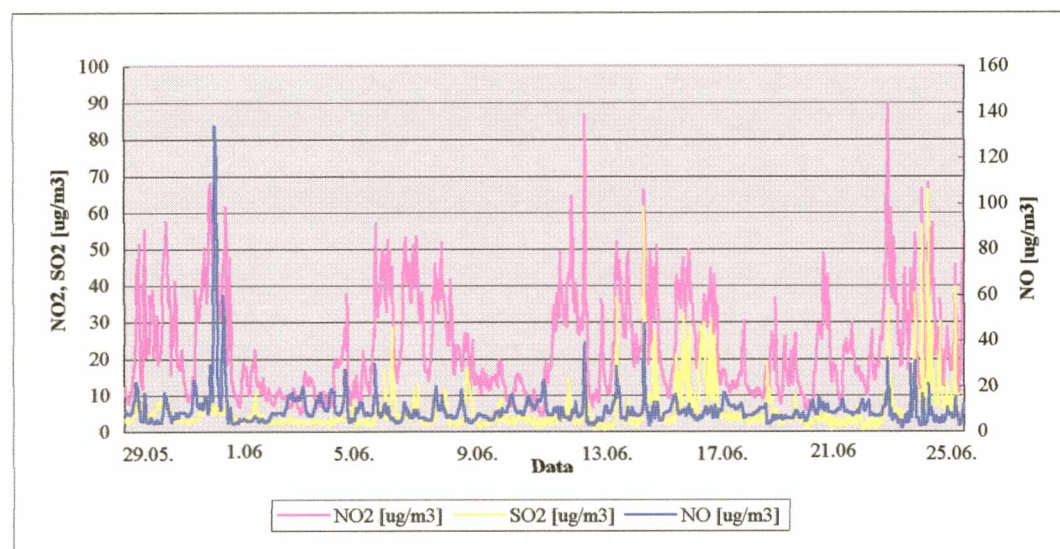
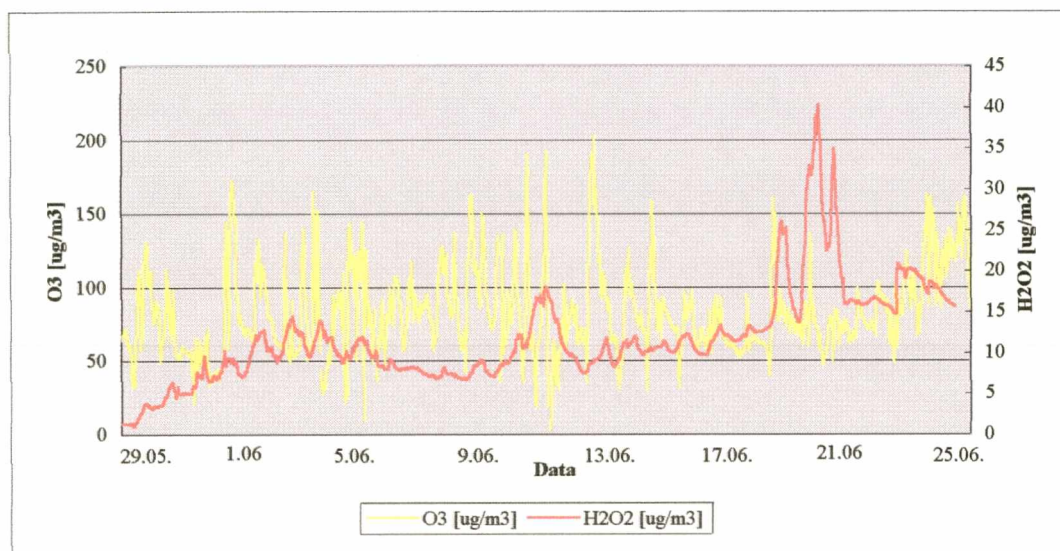
Stężenia substancji utleniających zmierzone we Wrocławiu mieściły się w zakresie wartości rejestrowanych w innych miastach świata (Cartalis i Vartsos, 1994; Gunz i Hoffman, 1990; Moutssioupoulos i in, 1996; Sakugawa i in., 1990).



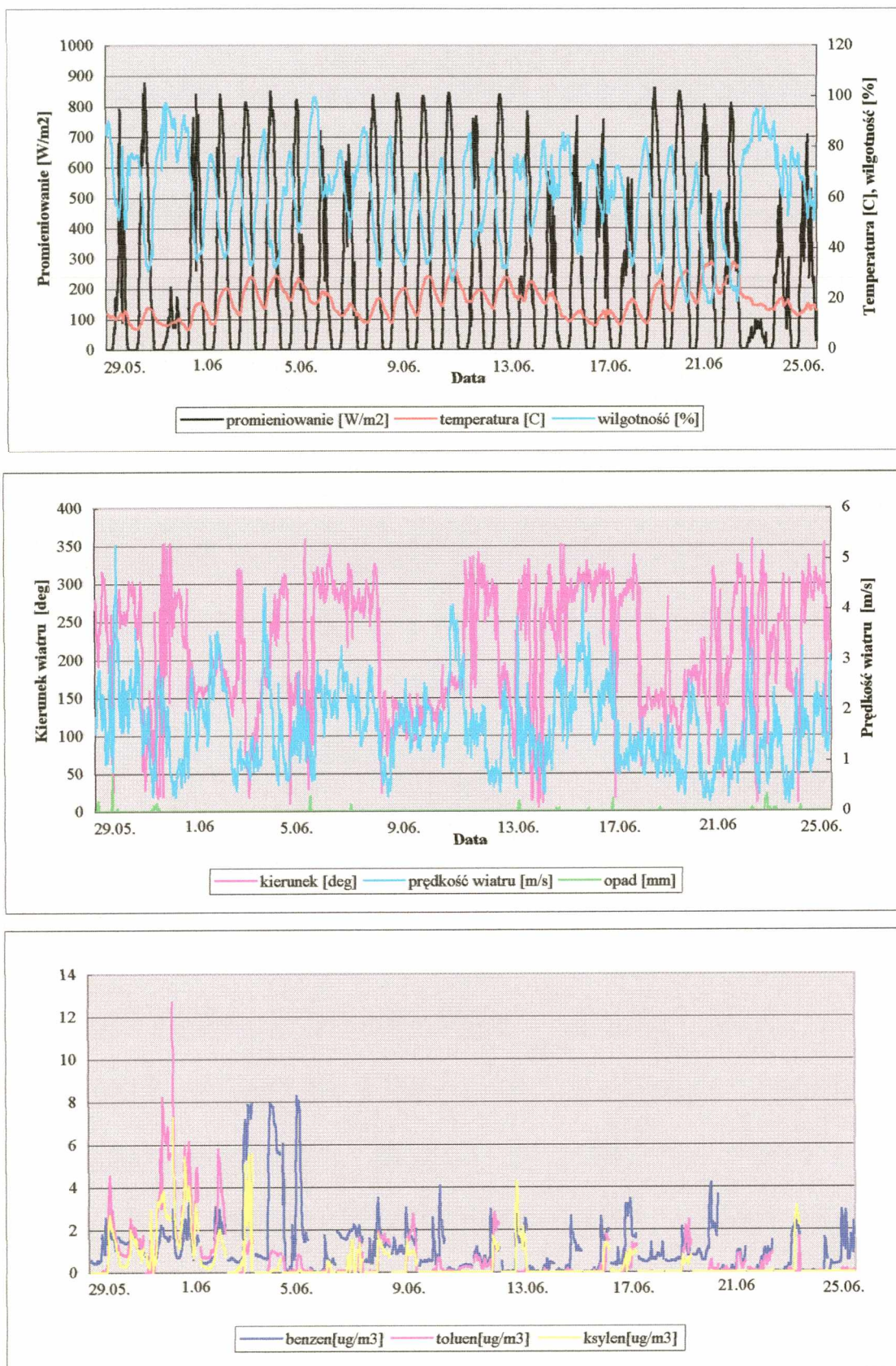
Rysunek 8.3.1-2. 30-minutowe wartości parametrów meteorologicznych, czerwiec/ lipiec 1998.



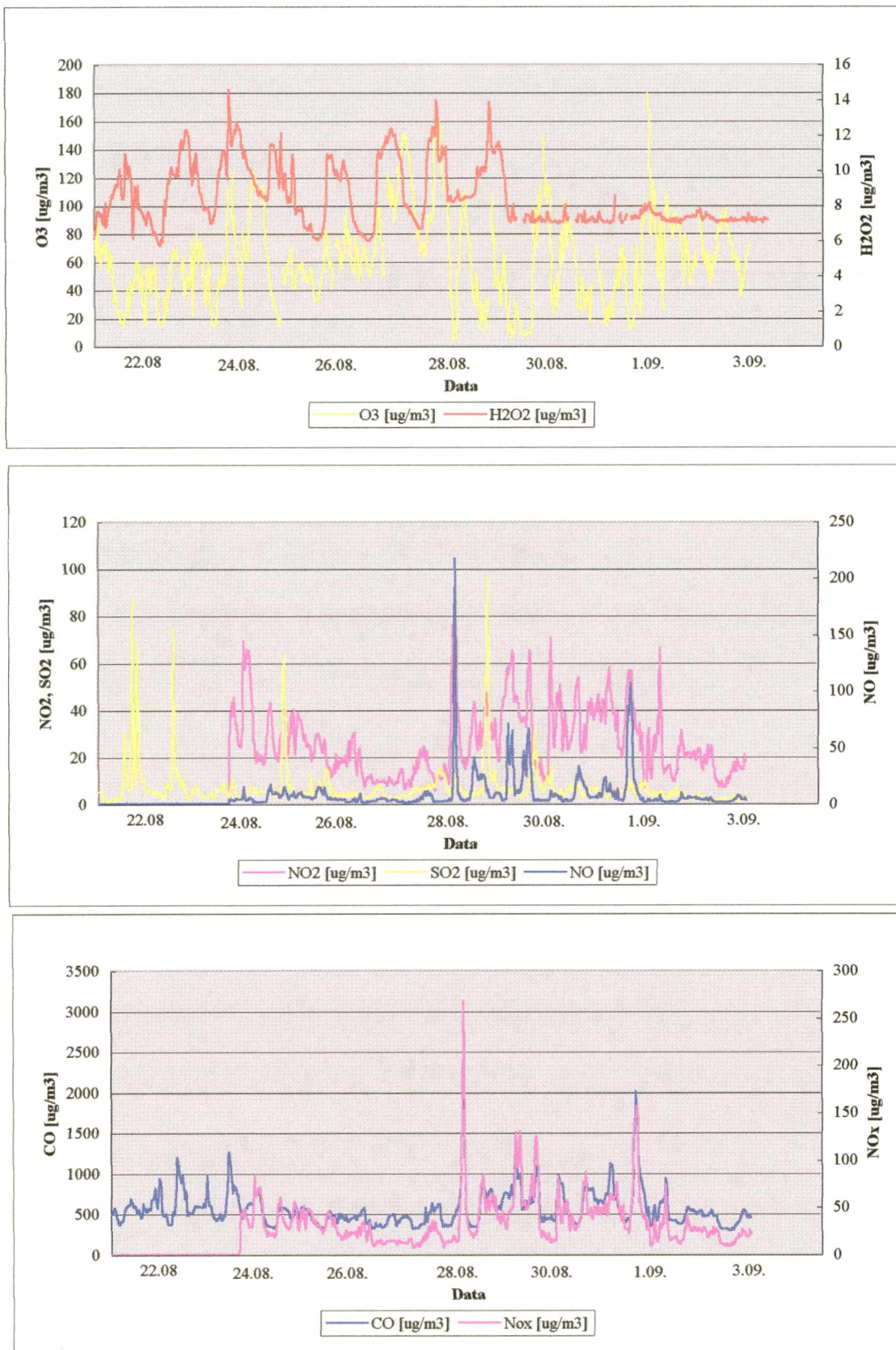
Rysunek 8.3.1-2. 30-minutowe wartości parametrów meteorologicznych, czerwiec/ lipiec 1998.



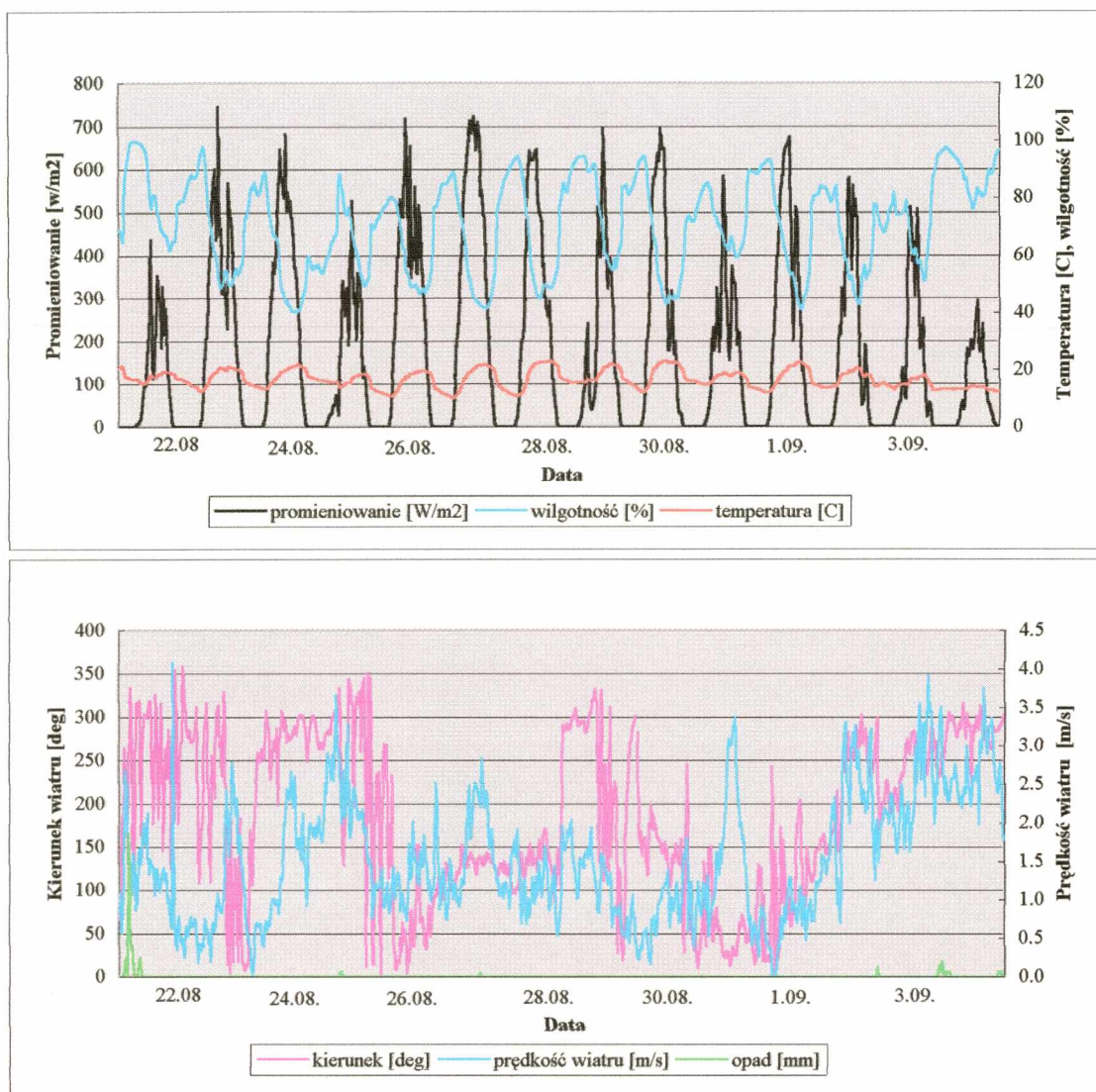
Rysunek 8.3.1-3. 0-minutowe stężenia zanieczyszczeń gazowych, maj/ czerwiec 2000.



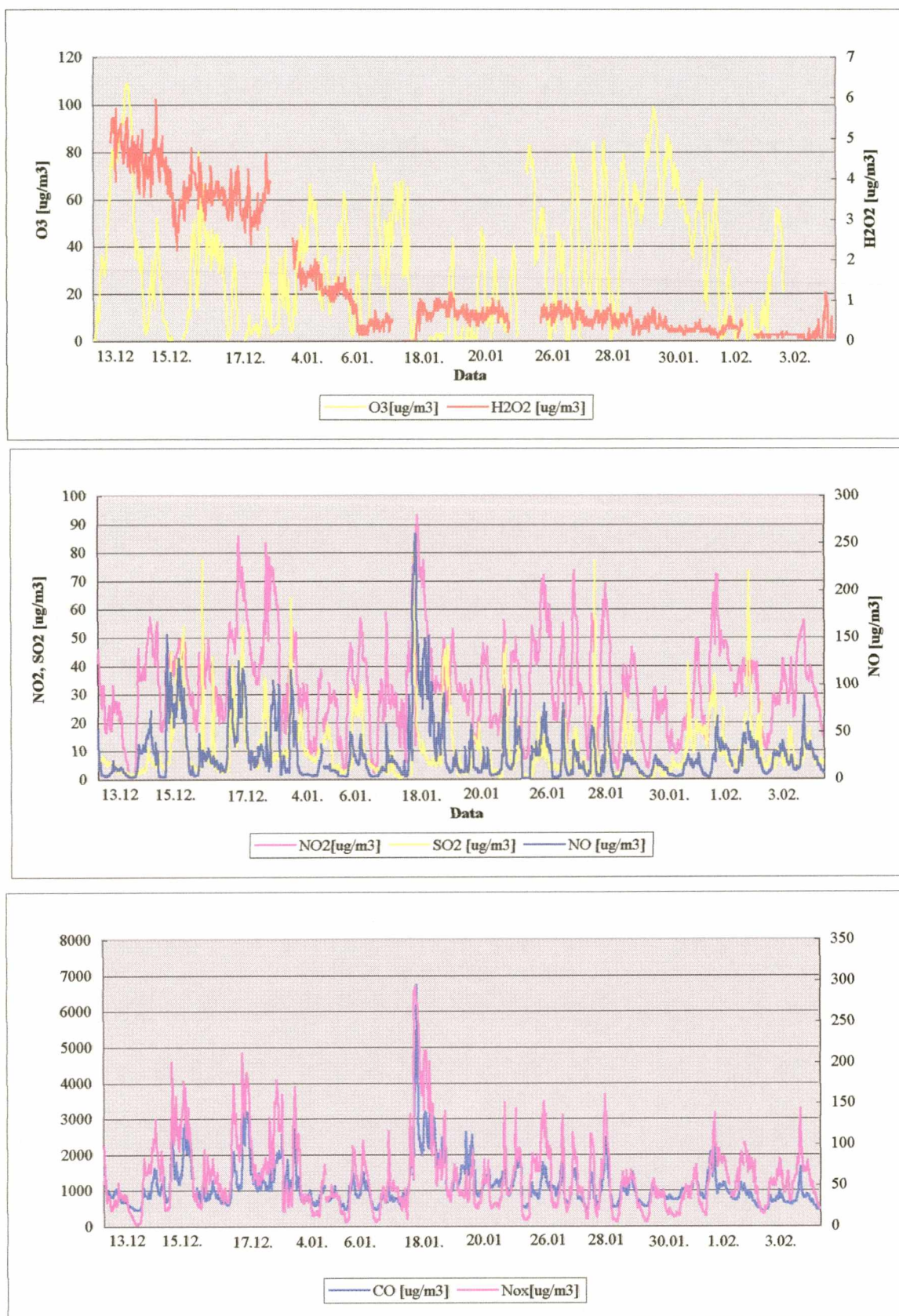
Rysunek 8.3.1-4. 30-minutowe wartości parametrów meteorologicznych i stężeń BTX , maj/ czerwiec 2000.



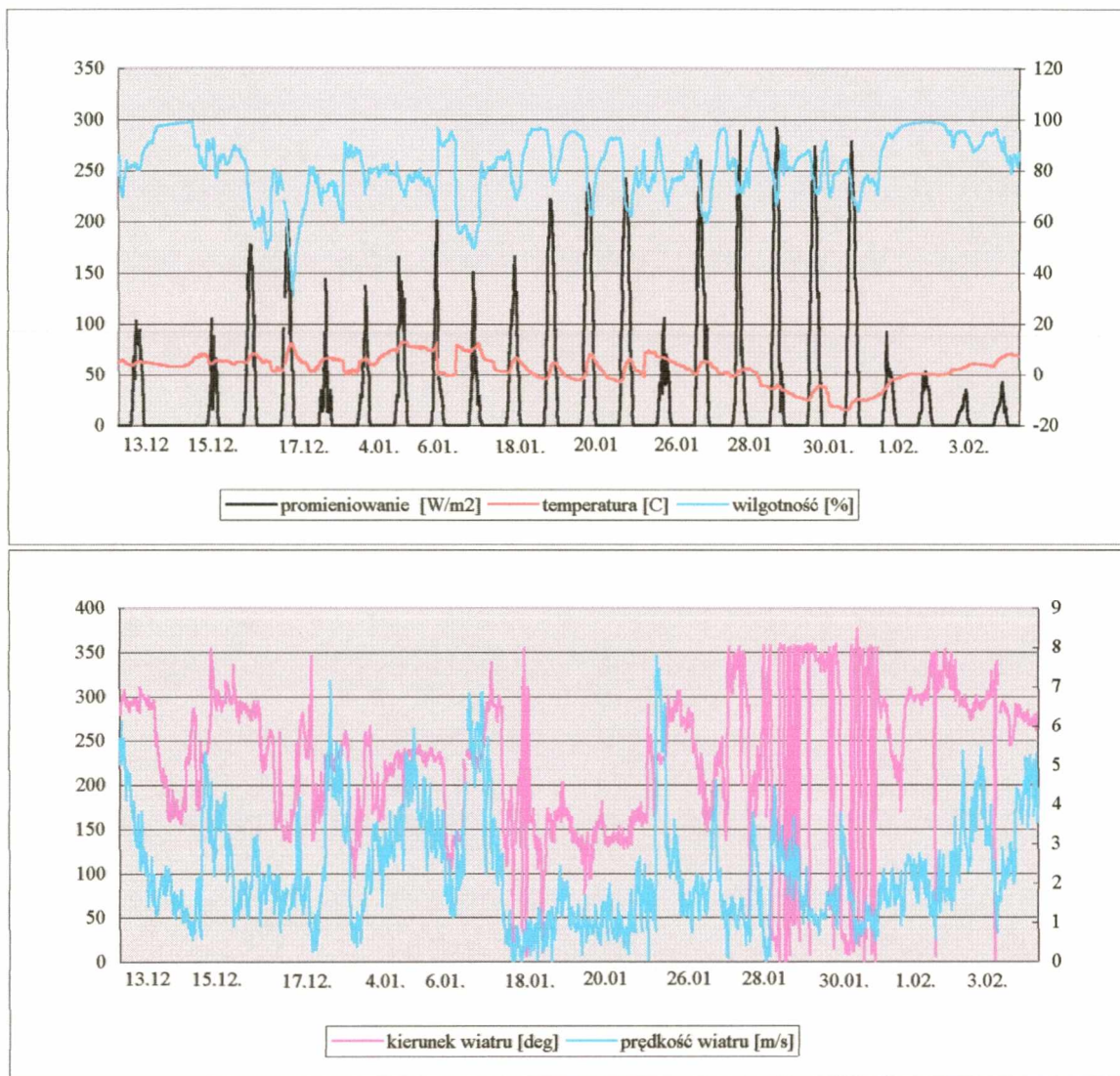
Rysunek 8.3.1-5. 30-minutowe stężenia zanieczyszczeń gazowych, sierpień/ wrzesień 2000.



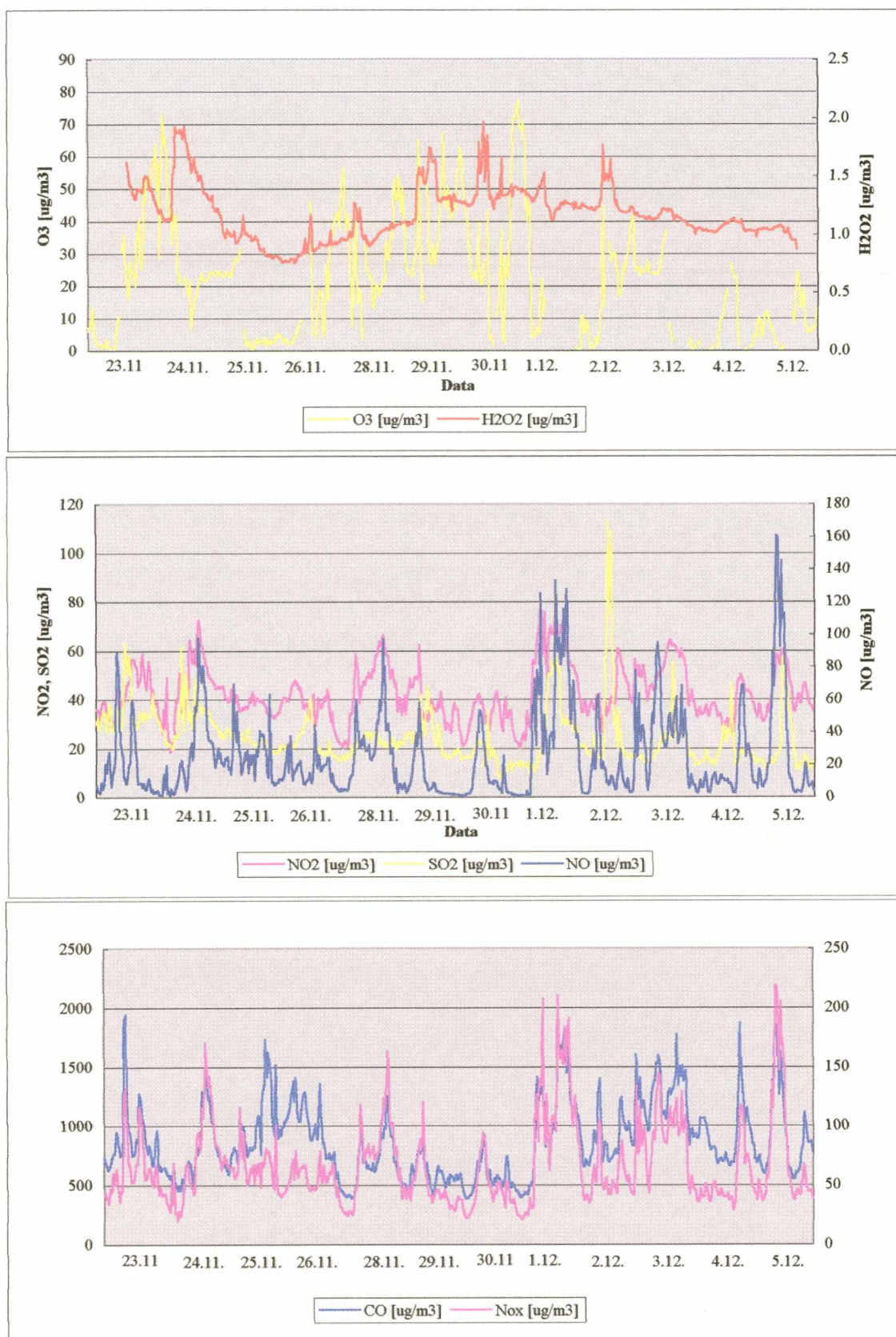
Rysunek 8.3.1-6. 30-minutowe wartości parametrów meteorologicznych, sierpień/ wrzesień 2000.



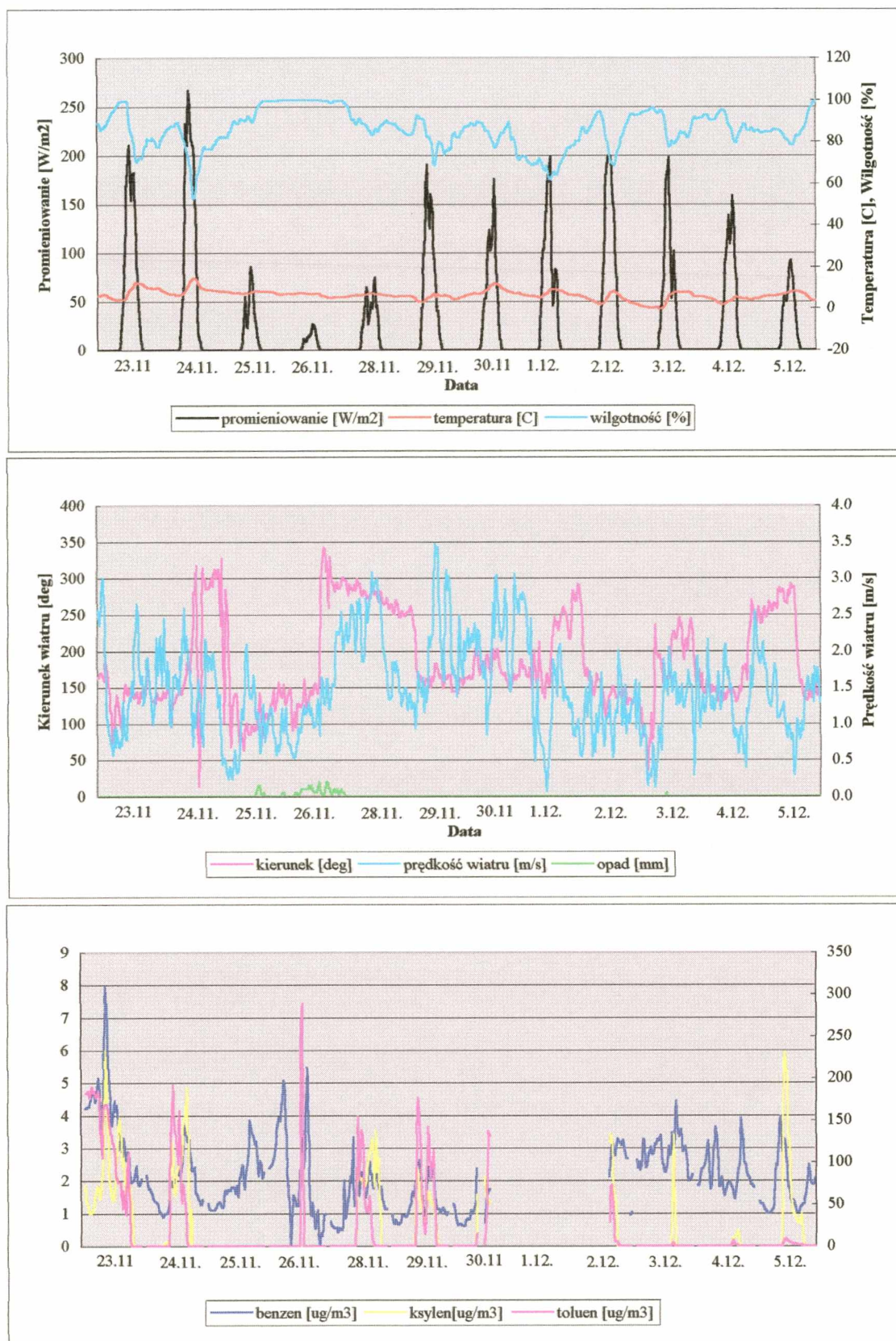
Rysunek 8.3.1-7. 30-minutowe stężenia zanieczyszczeń gazowych, grudzień/ styczeń/ luty 1998/ 99.



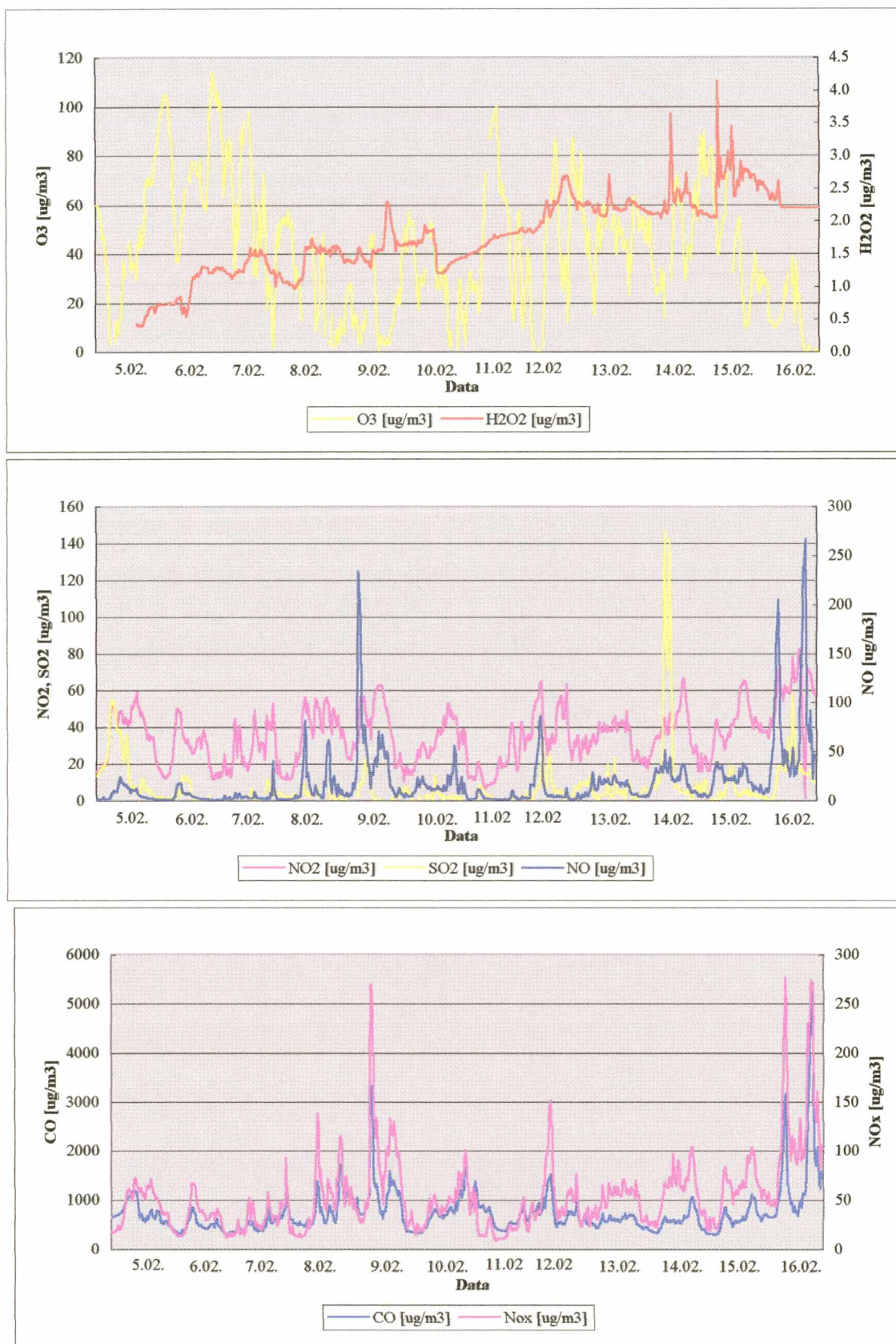
Rysunek 8.3.1-8. 30-minutowe wartości parametrów meteorologicznych, grudzień/ styczeń/ luty 1998/ 99.



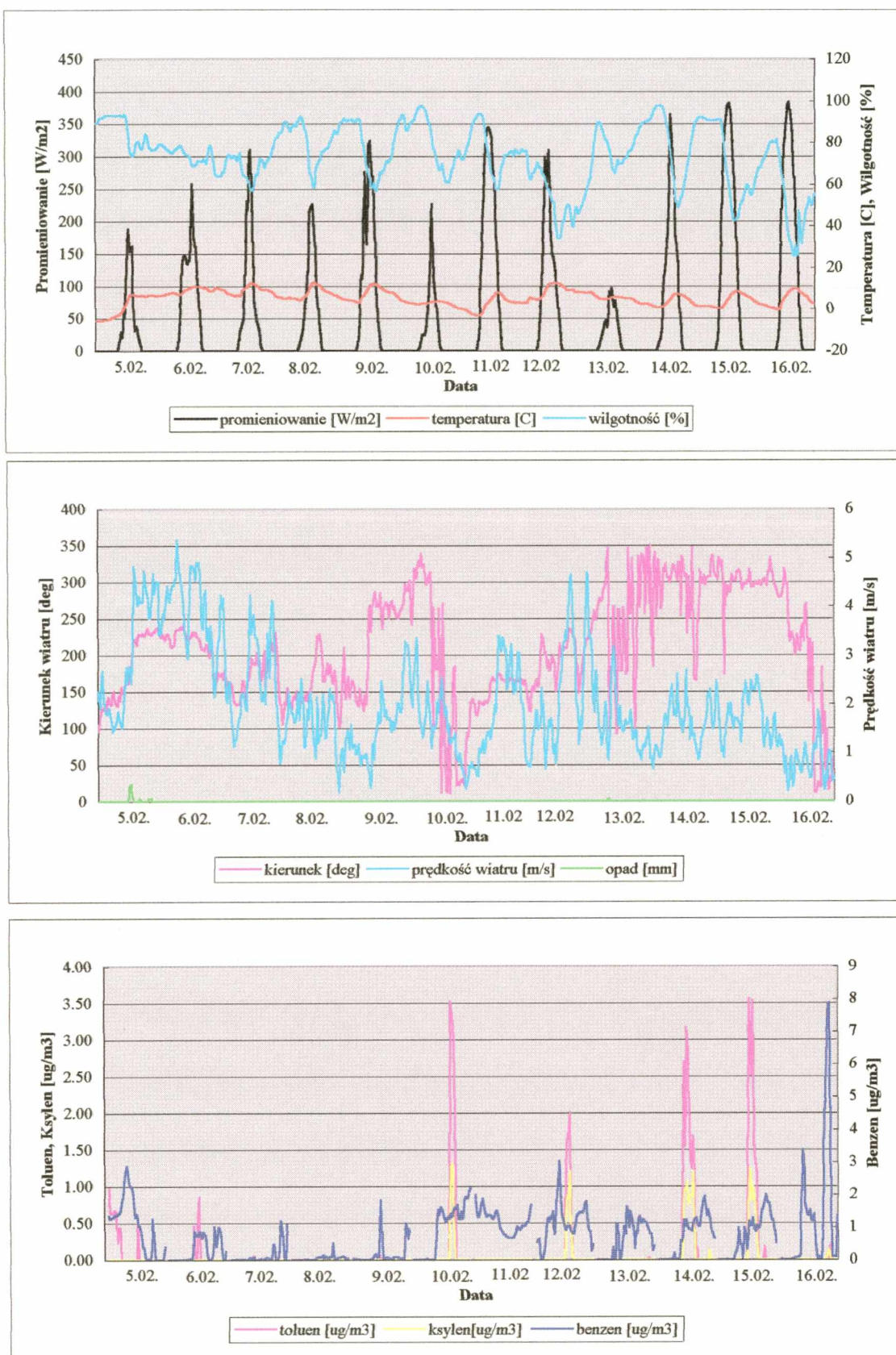
Rysunek 8.3.1-9. 30-minutowe stężenia zanieczyszczeń gazowych, listopad/ grudzień 2000.



Rysunek 8.3.1-10. 30-minutowe wartości parametrów meteorologicznych i stężeń BTX , listopad/ grudzień 2000.



Rysunek 8.3.1-11. 30-minutowe stężenia zanieczyszczeń gazowych, luty 2001.



Rysunek 8.3.1-12. 30-minutowe wartości parametrów meteorologicznych i stężeń BTX, luty 2001.

8.3.2. Stężenia benzenu, toluenu i ksylenu.

Ze względu na duże znaczenie związków organicznych w procesach produkcji rodników wodoronadtlenowych w wybranych terminach 2000 i 2001 roku mierzono w sposób ciągły stężenia benzenu, toluenu i ksylenu w powietrzu.

Zmierzone zakresy 30-min stężeń BTX wraz z wartościami średnimi i odchyleniem standardowym przedstawiono w tabeli 8.3.2-1.

Tabela 8.3.2-1. Minimalne, maksymalne, średnie oraz odchylenie standardowe wyznaczone dla 30-min. wartości stężeń BTX, maj -czerwiec, listopad-grudzień 2000, luty 2001, $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

	<i>Minimum</i>	<i>Maksimum</i>	<i>Odchylenie stand.</i>	<i>Średnia</i>
Maj/ czerwiec 2000				
Benzen	0.50	8.29	1.07	1.15
Toluen	0.57	12.70	0.23	0.60
Ksylen	0.60	7.25	0.92	0.94
Listopad - grudzień 2000				
	<i>Minimum</i>	<i>Maksimum</i>	<i>Odchylenie stand.</i>	<i>Średnia</i>
Benzen	0.50	7.94	1.13	2.14
Toluen	0.57	288.5	20.7	21.8
Ksylen	0.60	5.98	1.12	1.58
Luty 2001				
	<i>Minimum</i>	<i>Maksimum</i>	<i>Odchylenie stand.</i>	<i>Średnia</i>
Benzen	0.50	7.88	0.59	0.68
Toluen	0.57	14.75	< 0.4*	< 0.4*
Ksylen	0.60	1.81	< 0.4*	< 0.4*

Objaśnienia: * -próg detekcji

Z przeprowadzonych we Wrocławiu pomiarów wynika, że zmierzone w powietrzu we Wrocławiu stężenia benzenu, toluenu i ksylenu mieściły się kolejno w zakresach: od 0.50 do 8.29, od 0.57 do 288.50 oraz od 0.60 do 7.25 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, a ich maksymalne wartości zarejestrowano w okresie letnim 2000 (wyjątek: tolueń). Spośród trzech wymienionych związków organicznych najwyższą średnią wartość stężeń w lecie otrzymano dla benzenu (1.15 $\mu\text{g}/\text{m}^3$).

8.4. Dyskusja wyników

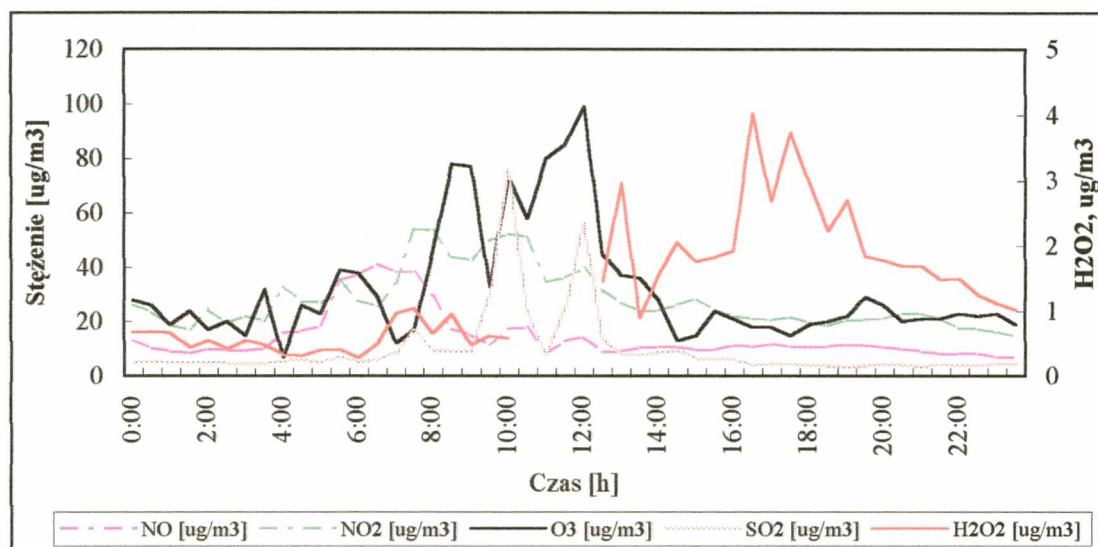
Z przeprowadzonych we Wrocławiu pomiarów wynika, że najwyższe 30-minutowe stężenia ozonu i nadtlenu wodoru wystąpiły w sezonach letnich. Nadtlenek wodoru, podobnie jak ozon, jest substancją wtórną w atmosferze, powstaje w wyniku przemian fotochemicznych, te zaś najintensywniej zachodzą latem. Sezonową zmienność stężeń nadtlenu wodoru z maksimum w porze letniej odnotowywano m.in. w powietrzu nad Los Angeles oraz nad środkową częścią USA (Sakugawa i in, 1990).

Wśród dni pomiarowych we Wrocławiu zarejestrowano przebiegi stężeń zanieczyszczeń zbliżone do opisanego w rozdziale 5 epizodu smogowego.

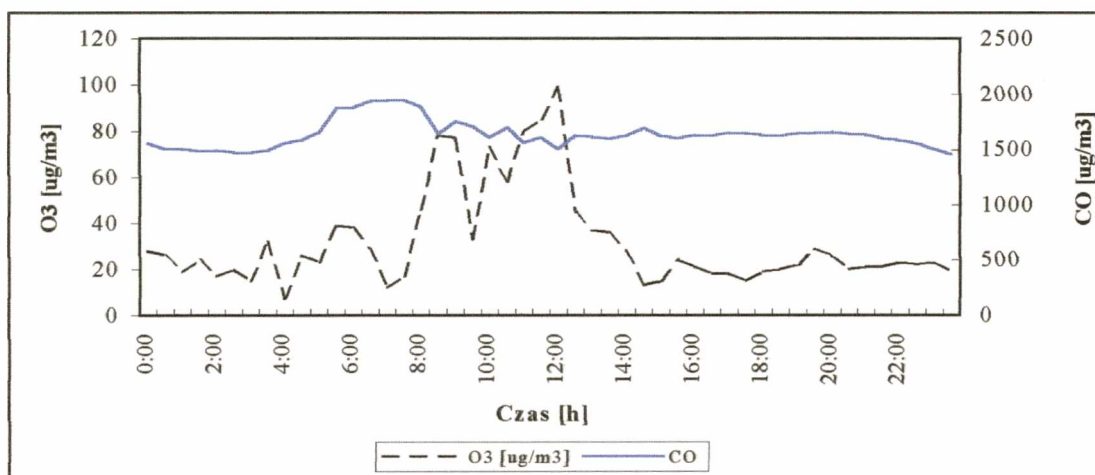
Przykładowe przebiegi 30-min stężeń zanieczyszczeń gazowych wraz z rejestrowanymi parametrami meteorologicznymi przedstawiono na rysunkach 8.4-1 i 8.4-2. Do analizy stężeń wybrano dni solarne (maksymalne wartości natężenia promieniowania ok. $800 - 1045 \text{ W/m}^2$) o temperaturach powietrza $20 - 30^\circ \text{C}$ i prędkościach wiatru z przedziału $1-3 \text{ m/s}$ (wyjątek 1.07, 13.07).

W ciągu wszystkich wybranych 13 dni tj. 26.06., 1.07., 3.07., 7.07., 10.07., 13.07, 19 lipca 1998 oraz 02.06, 9.06., 11.06, 13.06., 19 czerwca i 24.08., 28 sierpnia 2000 roku zauważalne było występowanie maksimum stężeń ozonu w godzinach południowych lub wczesnych popołudniowych z przesuniętym czasowo, względem koncentracji ozonu, dziennym maksimum stężenia nadtlenu wodoru (wyjątek: 26.06., 1.07., 2.06., 24.08 i 28.08) w późnych godzinach popołudniowych. Przesunięcie to, związane było prawdopodobnie z tym, że w pierwszej kolejności w powietrzu zachodził proces tworzenia ozonu (reakcje 51, 52), a dopiero gdy stężenie NO_x obniżyło się zachodziła samoreakcja pomiędzy rodnikami hydroksylowymi (reakcja 28) (Das i Aneja, 1994). Dodatkowo, przy silnym nasłonecznieniu obecny w atmosferze nadtlenek wodoru mógł ulegać procesom niszczenia na skutek fotolizy (reakcja 47) lub reakcji z rodnikami hydroksylowymi (reakcja 46). W godzinach popołudniowych, gdy znaczenie tych procesów osłabło obserwowano wzrost stężeń nadtlenu wodoru w powietrzu.

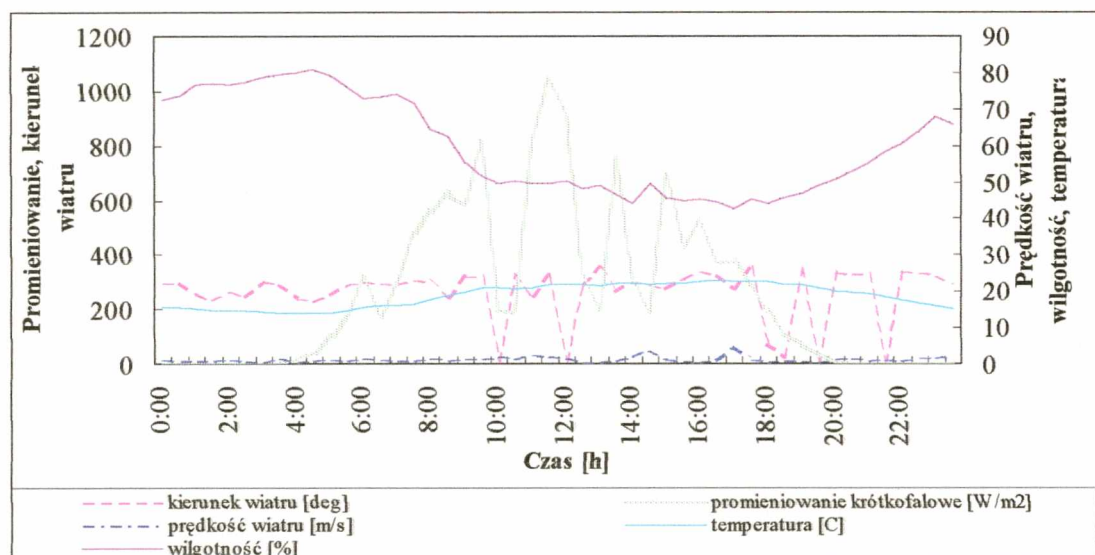
W wybranych dniach obserwowano również podwyższone stężenia ozonu (26.06.98, 1.07.98, 13.07.98, 9.06.00) i nadtlenu wodoru (13.07.98, 11.06.00, 13.06.00) pojawiające w godzinach wieczornych i nocnych, kiedy procesy fotochemiczne nie przebiegają.



(a)

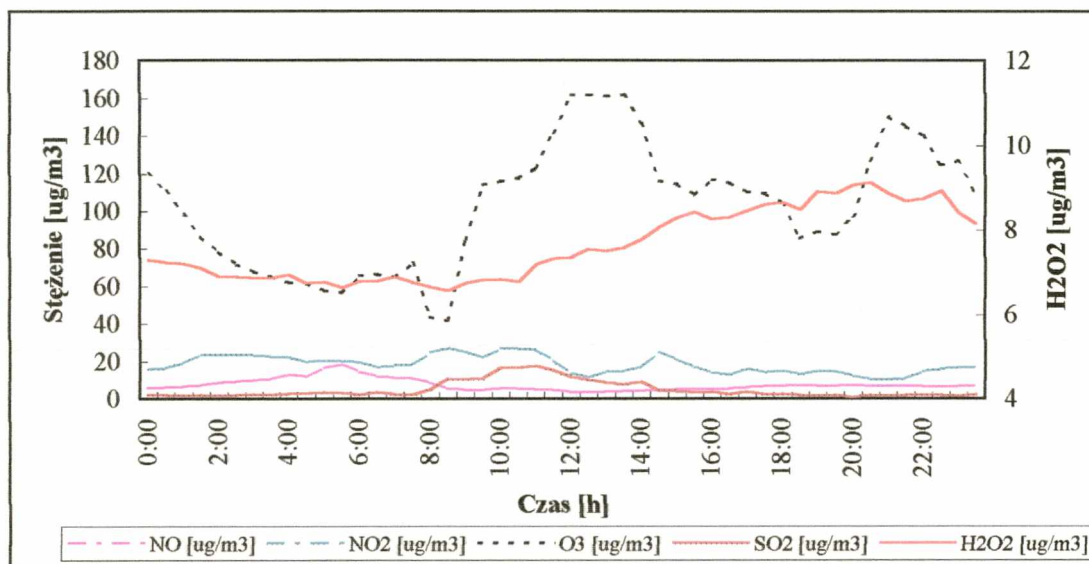


(b)

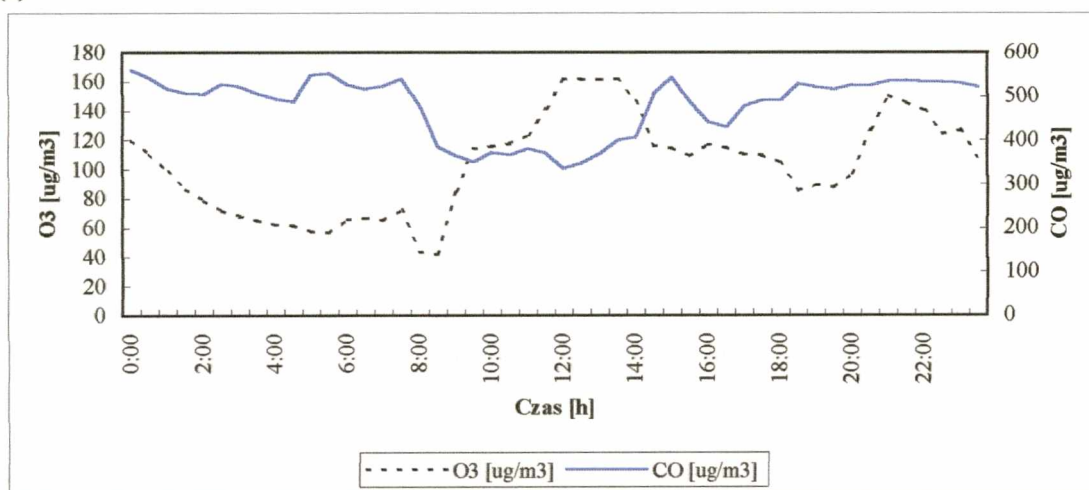


(c)

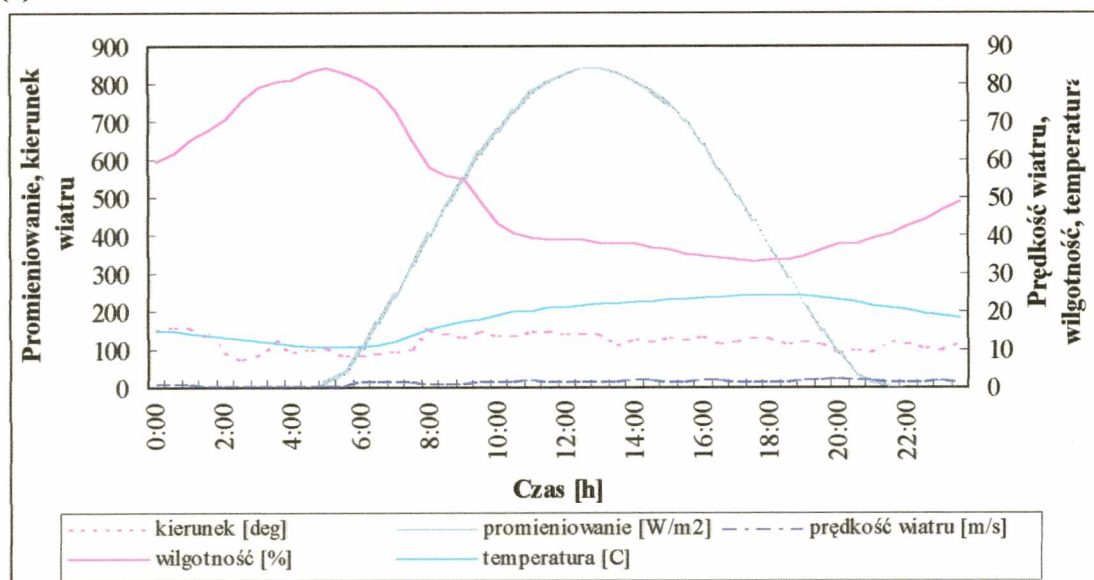
Rysunek 8.4-1. 30- minutowe wartości stężeń (a) O₃, NO, NO₂, H₂O₂ i SO₂, (b) CO oraz (c) parametrów meteorologicznych zarejestrowanych 3.07.98.



(a)



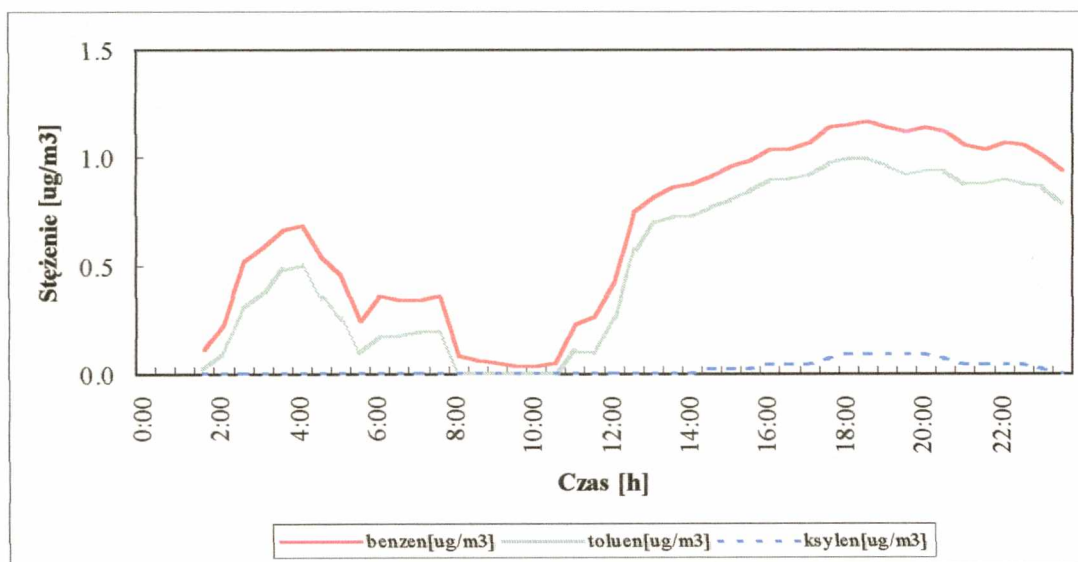
(b)



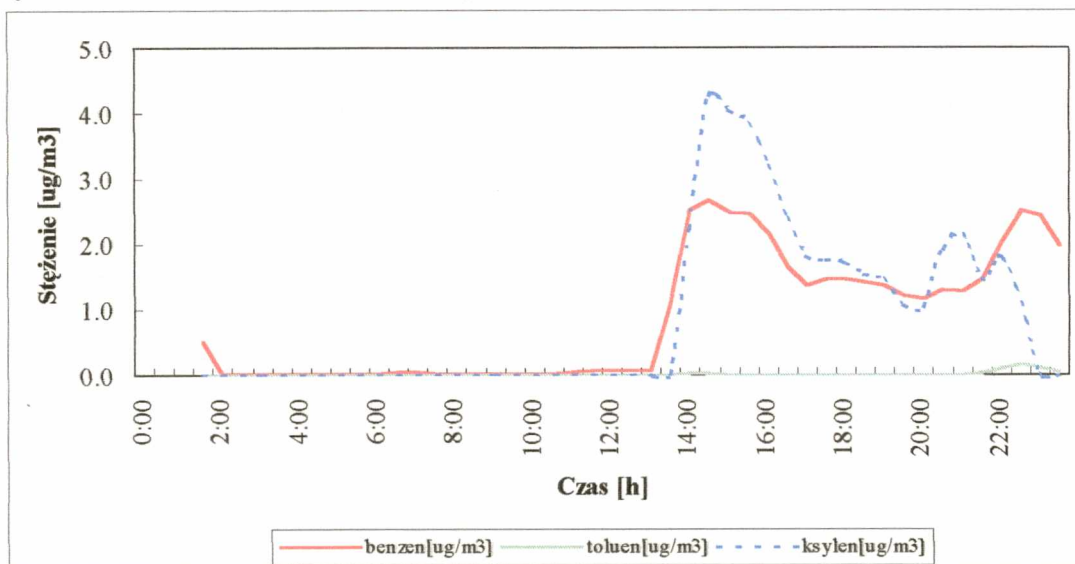
(c)

Rysunek 8.4-2. 30- minutowe wartości stężeń (a) O₃, NO, NO₂, H₂O₂ i SO₂, (b) CO oraz (c) parametrów meteorologicznych zarejestrowanych 9.06.00.

Jednak w tych dniach wieczorem przed zarejestrowanymi maksimami stężeń związków utleniających obserwowano zmianę kierunku wiatru: dla 1 lipca z sektora NE na SW, dla 13 lipca z kierunku SE na SW oraz dla 9 czerwca E na S, co może sugerować, że w tym przypadku źródłem ozonu w godzinach wieczornych mógł być napływ mas powietrza, bogatych w ozon, z innego rejonu. Epizody podwyższonych stężeń ozonu w godzinach wieczornych obserwowane były między innymi przez Hastie'go (1993, 1996) w różnych rejonach Kanady. Wysokim koncentracjom nadtlenu wodoru w godzinach nocnych, towarzyszyły również podwyższone stężenia związków organicznych (11.06.00, 13.06., rysunki 8.4-3 i 8.4-4) .



Rysunek 8.4-3. 30- minutowe wartości stężeń benzenu, toluenu i ksylenu zmierzone 11.06.00.



Rysunek 8.4-4. 30- minutowe wartości stężeń benzenu, toluenu i ksylenu zmierzone 13.06.00.

Obecność i wielkość stężenia związków organicznych w powietrzu są istotnymi czynnikami wpływającymi na bilans rodników nadtlenowodorowych, a zatem i nadtlenku wodoru, w atmosferze. W celu oszacowania, który z mierzonych w fazie gazowej powietrza we Wrocławiu związków organicznych mógł odgrywać największe znaczenie w procesach powstawania rodników nadtlenowodorowych obliczono kolejno iloczyny:

- stężenie benzenu (minimum, maksimum, średnia), rodników hydroksylowych i stałej szybkości reakcji (10.3-6): $k_6 \cdot [\text{benzen}] \cdot [\text{OH}]$,
- stężenie toluenu (minimum, maksimum, średnia), rodników hydroksylowych i stałej szybkości reakcji (10.3-7): $k_7 \cdot [\text{toluen}] \cdot [\text{OH}]$,
- stężenie ksylenu (minimum, maksimum, średnia), rodników hydroksylowych i stałej szybkości reakcji (10.3-8): $k_8 \cdot [\text{ksylen}] \cdot [\text{OH}]$.

Wartości stężeń benzenu, toluenu, ksylenu i rodników hydroksylowych oraz stałe szybkości reakcji zestawiono w tabeli (8.4-1).

Tabela 8.4-1. Założenia do obliczeń ilości rodników nadtlenowodorowych powstałych w reakcji benzen/ toluen/ ksylen –OH[•].

	Benzen	Toluen	Ksylen
Parametry reakcji:			
- temperatura, °C	25	25	25
- wilgotność względna, %	50	50	50
- stała szybkości reakcji, cm ³ cząst ⁻¹ s ⁻¹	$1.23 \cdot 10^{-12}$	$5.96 \cdot 10^{-12}$	$23.6 \cdot 10^{-12}$
- stężenie OH [•] , cząst/ cm ³	$5 \cdot 10^5$	$5 \cdot 10^5$	$5 \cdot 10^5$
Zmierzone stężenia 30-min, cząst/ cm ³			
- minimum	$1.30 \cdot 10^9$	$1.01 \cdot 10^9$	$7.78 \cdot 10^8$
- maksimum	$2.15 \cdot 10^{10}$	$2.26 \cdot 10^{10}$	$9.40 \cdot 10^9$
- średnia	$2.99 \cdot 10^9$	$1.06 \cdot 10^9$	$1.21 \cdot 10^9$

Przeprowadzone obliczenia "siły" reakcji wskazały (tabela 8.4-2), że dla zmierzonych w tym samym czasie minimalnych, średnich i maksymalnych wartości stężeń związków organicznych, największy wkład w powstawanie rodników nadtlenowodorowych mogła mieć reakcja ksylenu z rodnikami hydroksylowymi. Jednak dla stężeń ksylenu, benzenu i toluenu zarejestrowanych na przykład 11 czerwca 2000, gdy koncentracja toluenu była niska a stężenia pozostałych związków organicznych oscylowały wokół wartości średnich, w tworzeniu rodników nadtlenowodorowych znaczącą rolę mogły odgrywać również benzen i toluen.

Tabela 8.4-2. Wyniki obliczeń "siły" reakcji BTX- rodnik hydroksylowy.

	Minimum	Średnia	Maksimum
Benzen	0.799499E+03	0.183885E+04	0.132557E+05
Toluen	0.302476E+04	0.318395E+04	0.673937E+05
Ksylen	0.917214E+04	0.143697E+05	0.110830E+06

8.5. Podsumowanie

Przeprowadzone we Wrocławiu w sezonach letnich i zimowych 1998-2001 pomiary wskazały, że najwyższe 30-minutowe stężenia ozonu i nadtlenu wodoru wystąpiły w sezonach letnich i mieściły się odpowiednio w zakresie od 1.00 do 202.28 oraz od 0.35 do 61.84 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. W sezonach zimowych rejestrowano koncentracje ozonu z przedziału od 1.00 do 114.16 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, natomiast w przypadku nadtlenu wodoru jego stężenie zmieniało się od 0.35 do 5.96 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

Wybrane i omówione sytuacje wskazały na fotochemiczne pochodzenie ozonu i nadtlenu wodoru w powietrzu, a pojawiające się w godzinach wieczornych i nocnych maksima stężeń związków utleniających oraz towarzyszące im zjawiska meteorologiczne wskazują, że ich źródłem w godzinach wieczornych we Wrocławiu mógł być napływ mas powietrza z terenów poza miastem.

Dla wybranych dni w sezonach letnich 1998 i 2000 roku zmiany stężeń związków utleniających, łącznie z podwyższoną temperaturą i stagnacją w atmosferze oraz rozkładem koncentracji tlenków azotu w powietrzu wskazał na możliwość wystąpienia sytuacji smogowych w mieście Wrocławiu.

Zmierzone we Wrocławiu stężenia substancji utleniających mieściły się w zakresie wartości rejestrowanych w innych miastach świata

9. Analiza wyników pomiarów przy użyciu techniki regresyjnej

9.1. Metodyka badań

W przypadku gdy mamy do czynienia z obszernym i wieloparametrowym zbiorem danych pomiarowych istotną informacją staje się określenie współzależności pomiędzy poszczególnymi elementami zbioru. Najczęściej stosowaną miarą statystyczną w tym przypadku w odniesieniu do zanieczyszczeń powietrza atmosferycznego były i są współczynniki korelacji.

Współczynnik korelacji Pearsona (r) określa stopień wzajemnej liniowości wartości dwóch zmiennych. Jego wartość oblicza się na podstawie następującego wzoru:

$$r = \frac{n(\sum XY) - (\sum X)(\sum Y)}{\sqrt{[n\sum X^2 - (\sum X)^2][n\sum Y^2 - (\sum Y)^2]}} \quad (9.1-1),$$

gdzie:

n - liczba pomiarów w danej serii pomiarowej,

X - wartości stężeń ozonu lub nadtlenu wodoru ($[O_3]$, $\mu g/m^3$; $[H_2O_2]$, $\mu g/m^3$),

Y - wartości stężeń pozostałych mierzonych zanieczyszczeń i parametrów meteorologicznych: tj. tlenku azotu ($[NO]$, $\mu g/m^3$), dwutlenku azotu ($[NO_2]$, $\mu g/m^3$), tlenków azotu ($[NO_x]$, $\mu g/m^3$), tlenku węgla ($[CO]$, $\mu g/m^3$), dwutlenku siarki ($[SO_2]$, $\mu g/m^3$), benzenu ($[B]$, $\mu g/m^3$), toluenu ($[T]$, $\mu g/m^3$), ksylenu ($[X]$, $\mu g/m^3$), natężenia promieniowania ($[I]$, W/m^2), temperatury ($[Temp]$, $^{\circ}C$), wilgotności ($[U]$, %).

Wartość korelacji można wyrazić przy pomocy linii prostej nazywanej linią regresji. Jej parametry określa się w ten sposób, aby suma kwadratów odchyleń punktów pomiarowych od tej linii była minimalna. Metoda najmniejszych kwadratów wyznacza dopasowanie punktów do linii reprezentowanej przez następujące równanie:

$$y = ax + b \quad (9.1-2),$$

gdzie:

a - współczynnik kierunkowy prostej

b - punkt przecięcia z osią.

W przypadku funkcji wielomianowej dopasowanie punktów uzyskuje się stosując równanie:

$$y = a_1x + a_2x^2 + a_3x^3 + \dots + a_6x^6 + b \quad (9.1-3),$$

natomiast logarytmicznej:

$$y = a \ln x + b \quad (9.1-4).$$

W przypadku funkcji wykładniczej i potęgowej równania dopasowania przedstawiane są następująco :

$$y = ae^{bx} \quad (9.1-5),$$

$$y = ax^b \quad (9.1-6).$$

W badaniach typu korelacyjnego spotkać się można także ze współczynnikiem determinacji (regresji) R^2 , który wyraża proporcję wspólnej zmienności dwóch zmiennych. Jest on definiowany jako wartość współczynnika korelacji podniesiona do kwadratu.

Wartości współczynników korelacji i regresji udzielają jedynie informacji na temat zależności pomiędzy dwiema zmiennymi. W przypadku, gdy niezbędnym jest oszacowanie siły i charakteru zależności pomiędzy zmienną zależną a kilkoma zmiennymi niezależnymi istnieje potrzeba skonstruowania złożonego modelu regresji, wyrażanego jako:

$$y = F(x_1, x_2, \dots, x_n) \quad (9.1-7),$$

gdzie:

y - zmienna zależna: ozon lub nadtlenek wodoru, ($[O_3]$, $\mu\text{g}/\text{m}^3$; $[H_2O_2]$, $\mu\text{g}/\text{m}^3$),

$x_1 \dots x_n$ - zmienne niezależne: tj. tlenek azotu ($[NO]$, $\mu\text{g}/\text{m}^3$), dwutlenek azotu ($[NO_2]$, $\mu\text{g}/\text{m}^3$), tlenki azotu ($[NO_x]$, $\mu\text{g}/\text{m}^3$), tlenek węgla ($[CO]$, $\mu\text{g}/\text{m}^3$), dwutlenek siarki ($[SO_2]$, $\mu\text{g}/\text{m}^3$), benzen ($[B]$, $\mu\text{g}/\text{m}^3$), toluenu ($[T]$, $\mu\text{g}/\text{m}^3$), ksylenu ($[X]$, $\mu\text{g}/\text{m}^3$), natężenia promieniowania ($[I]$, W/m^2), temperatury ($[Temp]$, $^{\circ}\text{C}$), wilgotności ($[U]$, %).

Przykładem modelu tego typu, który zastosowano w dalszych rozważaniach, jest model liniowej regresji wielowymiarowej:

$$y = b_1 x_1 + b_2 x_2 + \dots + b_n x_n + a \quad (9.1-8),$$

w którym zakładamy, że zmienna zależna jest liniową funkcją zmiennych niezależnych.

Przed przystąpieniem do analizy regresyjnej przebadano charakter rozkładu stężeń ozonu i nadtlenu wodoru w poszczególnych latach. Dla wybranych dni, o rozkładach stężeń zanieczyszczeń zbliżonych do sytuacji smogowych opracowano model regresji wielowymiarowej.

9.2. Wyniki obliczeń i ich dyskusja

9.2.1. Współczynniki regresji

Przed przystąpieniem do analizy danych metodą regresji zbadano charakter rozkładu 30-min stężeń ozonu i nadtlenu wodoru zmierzonych podczas kolejnych okresów pomiarowych w latach 1998-2001. Wyniki dopasowań rozkładów normalnego, log-normalnego, prostokątnego, wykładniczego, gamma i chi-kwadrat przedstawiono na wykresach umieszczonych w załączniku 2. Z przeprowadzonych obliczeń wynika, że dla opisu stężeń nadtlenu wodoru i ozonu dla wszystkich sesji pomiarowych optymalnymi rozkładami były rozkład normalny lub log-normalny.

W celu zbadania rodzaju i „siły” zależności pomiędzy stężeniami ozonu i nadtlenu wodoru a zanieczyszczeniami i parametrami meteorologicznymi dla całych okresów pomiarowych 1998-2001 wyznaczono współczynniki regresji (R^2) liniowej, logarytmicznej, wykładniczej, potęgowej oraz wielomianowej. Przykładowe wyniki obliczeń dla stężeń zanieczyszczeń zmierzonych latem 2000 roku przedstawiono w tabeli 9.2.1-1. Pozostałą część wyników przedstawiono w załączniku 3. Przeprowadzone obliczenia wskazały, że w większości przypadków wartości współczynników regresji wynikające z dopasowania funkcji nieliniowych były porównywalne z wartościami uzyskanymi dla funkcji liniowej. Dla kolejnych sesji pomiarowych najsilniejsze zależności wystąpiły pomiędzy ozonem a ¹:

- temperaturą: $R_L^2=0.1124$ (czerwiec/ lipiec 1998),
- tlenkami azotu NO_x : $R_L^2=0.4579$ (grudzień-luty 1998/99),
- tlenkiem węgla CO: $R_L^2=0.1517$ (maj-czerwiec 2000),
- dwutlenkiem azotu NO_2 : $R_L^2=0.3812$ (sierpień/ wrzesień 2000),
- tlenkiem węgla CO: $R_L^2=0.3159$ (listopad/ grudzień 2000),
- dwutlenkiem azotu NO_2 : $R_L^2=0.3377$ (luty 2001).

W przypadku nadtlenu wodoru były to:

- wilgotność: $R_L^2=0.0417$ (czerwiec/ lipiec 1998):
- temperatura: $R_L^2=0.1515$ (grudzień-luty 1998/99),
- temperatura: $R_L^2=0.2442$ (maj-czerwiec 2000),
- promieniowanie: $R_L^2=0.2824$ (sierpień/ wrzesień 2000),
- wilgotność: $R_L^2=0.4524$ (listopad/ grudzień 2000),
- tlenek azotu NO: $R_L^2=0.1063$ (luty 2001).

¹ Podawane są współczynniki regresji wynikające z dopasowania funkcji liniowej.

Tabela 9.2.1-1. Współczynniki regresji obliczone dla stężeń zanieczyszczeń i parametrów meteorologicznych zmierzonych na przelomie sierpnia/ września 2000.

Ozon	(liniowa)			(logarytmiczna)		
	a	b	R ²	a	b	R ²
O3 - H2O2	3.3349	34.3640	0.0320	29.905	-0.7128	0.0324
O3 - CO	0.0732	103.780	0.3113	-60.2150	440.550	0.4005
O3 - NO	-0.7705	67.9640	0.1427	-8.9750	74.0490	0.1018
O3 - NO2	-1.3960	102.410	0.3802	-23.1530	137.250	0.2442
O3 - Nox	-0.4267	74.1940	0.1463	-	-	-
O3 - SO2	-0.3560	64.1140	0.0087	-3.3306	67.1830	0.0044
O3 - temperatura	2.4336	20.7370	0.0608	38.4170	-46.038	0.0561
O3 - wilgotność	-0.6980	110.250	0.1281	-45.8540	254.870	0.1273
O3 - promieniowanie	0.0407	54.7430	0.0695	0.0407	54.7430	0.0695
Ozon	(wykładnicza)			(potęgowa)		
	a	b	R ²	a	b	R ²
O3 - H2O2	33.0990	0.05690	0.0247	18.4990	0.5023	0.0243
O3 - CO	137.2600	-0.0017	0.4139	158310	-1.2738	0.4543
O3 - NO	62.2800	-0.0214	0.2778	71.0790	-0.2221	0.1580
O3 - NO2	118.7800	-0.0289	0.4228	213.620	-0.4359	0.2247
O3 - Nox	72.4030	-0.0111	0.2497	-	-	-
O3 - SO2	55.3240	-0.0081	0.0115	63.3810	-0.1163	0.0136
O3 - temperatura	27.3330	0.03860	0.0389	9.23850	0.6187	0.0369
O3 - wilgotność	131.9800	-0.0133	0.1177	1950.10	-0.8587	0.1132
O3 - promieniowanie	46.016	0.00080	0.0610	-	-	-
Ozon	(wielomianowa)					
	a	a ₁	a ₂	b	R ²	
O3 - H2O2	10.019	-0.3464	-	3.2833	0.0429	
O3 - CO	-0.2861	2.00E-04	-3.00E-08	170.96	0.4149	
O3 - NO	-1.5700	0.0066	-	72.397	0.2013	
O3 - NO2	0.8314	-0.026	-	63.135	0.1749	
O3 - Nox	-0.4007	-2.00E-04	-	73.770	0.1465	
O3 - SO2	-0.0666	-0.0042	-	62.667	0.0098	
O3 - temperatura	-5.7603	0.241	-	87.707	0.0674	
O3 - wilgotność	-0.7782	0.0006	-	112.85	0.1281	
O3 - promieniowanie	-0.2067	0.0008	-6.00E-07	61.743	0.1606	
Nadlenek wodoru	(liniowa)			(logarytmiczna)		
	a	b	R ²	a	b	R ²
H2O2 - O3	0.0096	7.8326	0.0320	0.4346	6.7035	0.0247
H2O2 - CO	0.0001	8.4536	0.0001	0.3853	6.0798	0.0052
H2O2 - NO	-0.0086	8.5674	0.0055	-0.1027	8.6384	0.0042
H2O2 - NO2	-0.0050	8.5784	0.0017	-0.0883	8.7210	0.0012
H2O2 - Nox	-0.0050	8.6426	0.0063	-	-	-
H2O2 - SO2	0.0399	8.2224	0.0426	0.5948	7.5179	0.0498
H2O2 - temperatura	0.2290	4.5767	0.1737	3.8780	-2.4484	0.1841
H2O2 - wilgotność	-0.0384	11.1010	0.1262	-2.64	19.5510	0.1373
H2O2 - promieniowanie	0.0043	7.6395	0.2824	0.4200	5.6395	0.2526
Nadlenek wodoru	(wykładnicza)			(potęgowa)		
	a	b	R ²	a	b	R ²
H2O2 - O3	11.1600	-0.0043	0.1287	6.8280	0.0483	0.0243
H2O2 - CO	8.2466	0.0000	0.0005	6.0724	0.0504	0.0072
H2O2 - NO	8.3910	-0.0009	0.0045	8.4668	-0.0117	0.0045
H2O2 - NO2	8.3687	-0.0004	0.0009	8.4721	-0.0074	0.0007
H2O2 - Nox	8.4588	-0.0005	0.0055	-	-	-
H2O2 - SO2	8.0828	0.0044	0.0419	7.4509	0.0678	0.0525
H2O2 - temperatura	5.2986	0.0264	0.1873	2.3343	0.4509	0.2013
H2O2 - wilgotność	11.1600	-0.0043	0.1287	28.713	-0.2955	0.1392
H2O2 - promieniowanie	7.5853	0.0005	0.2727	6.2734	0.6395	0.2923
Nadlenek wodoru	(wielomianowa)					
	a	a ₁	a ₂	b	R ²	
H2O2 - O3	-0.0091	0.0001	-	8.4788	0.0254	
H2O2 - CO	0.0123	0.0000	-	4.9097	0.0620	

<i>H2O2 - NO</i>	-0.0155	0.0001	-	8.5646	0.0059	
<i>H2O2 - NO2</i>	-0.0087	0.0001	-	8.5827	0.0019	
<i>H2O2 - Nox</i>	-0.0030	0.0000	-	8.5572	0.0034	
<i>H2O2 - SO2</i>	0.0770	-0.0005	-	8.0091	0.0528	
<i>H2O2 - temperatura</i>	1.0509	-0.0242	-	-2.157	0.1955	
<i>H2O2 - wilgotność</i>	-0.2021	0.1520	-	16.407	0.1520	
<i>H2O2 - promieniowanie</i>	0.0087	0.0000	-	7.5202	0.2892	

Z przeprowadzonych obliczeń wynika, że w sezonach letnich i zimowych najsilniejszy związek istniał kolejno między stężeniem ozonu a koncentracją dwutlenku azotu ($R_L^2=0.38$) i tlenków azotu ($R_L^2=0.46$). Natomiast w przypadku nadtlenu wodoru najsilniejsze zależności w sezonach letnich i zimowych stwierdzono kolejno dla promieniowania słonecznego ($R_L^2=0.28$) oraz wilgotności ($R_L^2=0.45$). Podczas gdy silna zależność między stężeniami ozonu a stężeniami dwutlenku azotu mogła być związana z rolą, jaką odgrywa NO_2 w procesach powstawania ozonu (reakcje 51-52), to wzrost stężeń nadtlenu wodoru wraz ze wzrostem promieniowania słonecznego był prawdopodobnie związany ze wzmożeniem procesów fotochemicznych w atmosferze. Uzyskana silna zależność między koncentracją nadtlenu wodoru a wilgotnością była prawdopodobnie związana z jego dużą rozpuszczalnością. W warunkach podwyższonych wilgotności nadtlenek wodoru mógł bowiem przenikać z fazy gazowej do fazy ciekłej aerozolu atmosferycznego.

Pomimo tego, że w większości przypadków maksymalne wartości współczynników regresji otrzymano z dopasowania funkcji nieliniowych, to jednak w przypadku istotnej zależności pomiędzy zmiennymi współczynnik regresji liniowej opisywał jej siłę. Dlatego kolejnym krokiem podjętym w celu wyspecyfikowania istotnych czynników kształtujących pole stężeń ozonu i nadtlenu wodoru było obliczenie wartości współczynników korelacji liniowej Pearson'a dla poszczególnych dni pomiarowych.

9.2.2. Współczynniki korelacji liniowej

Przykładowe wyniki obliczeń współczynników korelacji liniowej przedstawiono w tabelach 9.2.2-1 i 9.2.2- 2. Pozostałe wyniki obliczeń umieszczono w załączniku 4.

Obliczone dla sezonów *letnich* (rysunek 9.2.2-1a) wartości współczynników korelacji liniowej wskazały na dodatnie zależności pomiędzy **ozonem** a:

- nadtleniem wodoru- 62% korelacji dodatnich z maksymalną wartością współczynnika korelacji $r_{(O_3)max} = 0.854$,
- benzenem -89% korelacji dodatnich z maksymalną wartością współczynnika korelacji $r_{(O_3)max} = 0.709$,
- toluenem -71% korelacji dodatnich z maksymalną wartością współczynnika korelacji $r_{(O_3)max} = 0.755$,
- ksylenem -87% korelacji dodatnich z maksymalną wartością współczynnika korelacji $r_{(O_3)max} = 0.876$,
- temperaturą-73% korelacji dodatnich z maksymalną wartością współczynnika korelacji $r_{(O_3)max} = 0.849$
- promieniowaniem-67% korelacji dodatnich z maksymalną wartością współczynnika korelacji $r_{(O_3)max} = 0.882$,

oraz na ujemne zależności pomiędzy ozonem a:

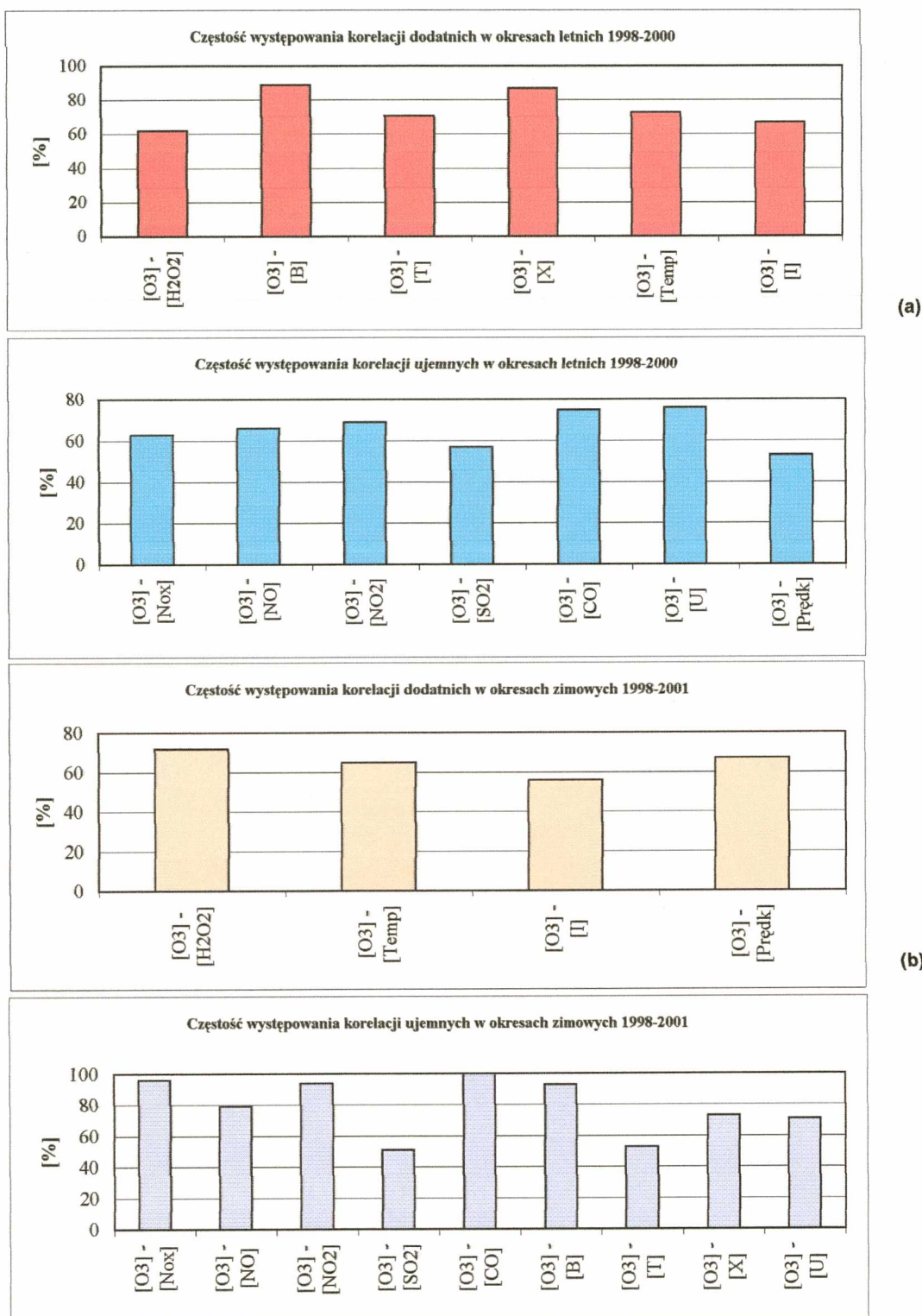
- tlenkami azotu- 63% korelacji ujemnych z minimalną wartością współczynnika korelacji $r_{(O_3)min} = -0.854$,
- tlenkiem azotu- 66% korelacji ujemnych z minimalną wartością współczynnika korelacji $r_{(O_3)min} = -0.865$,
- dwutlenkiem azotu- 69% korelacji ujemnych z minimalną wartością współczynnika korelacji $r_{(O_3)min} = -0.871$,
- dwutlenkiem siarki - 57% korelacji ujemnych z minimalną wartością współczynnika korelacji $r_{(O_3)min} = -0.662$,
- tlenkiem węgla- 75% korelacji ujemnych z minimalną wartością współczynnika korelacji $r_{(O_3)min} = -0.860$,
- wilgotnością- 76% korelacji ujemnych z minimalną wartością współczynnika korelacji $r_{(O_3)min} = -0.868$
- prędkością wiatru- 53% korelacji ujemnych z minimalną wartością współczynnika korelacji $r_{(O_3)min} = -0.554$.

Obliczone dla sezonów *letnich* (rysunek 9.2.2-2a) wartości współczynników korelacji liniowej wskazały na dodatnie zależności pomiędzy **nadtlenkiem wodoru** a:

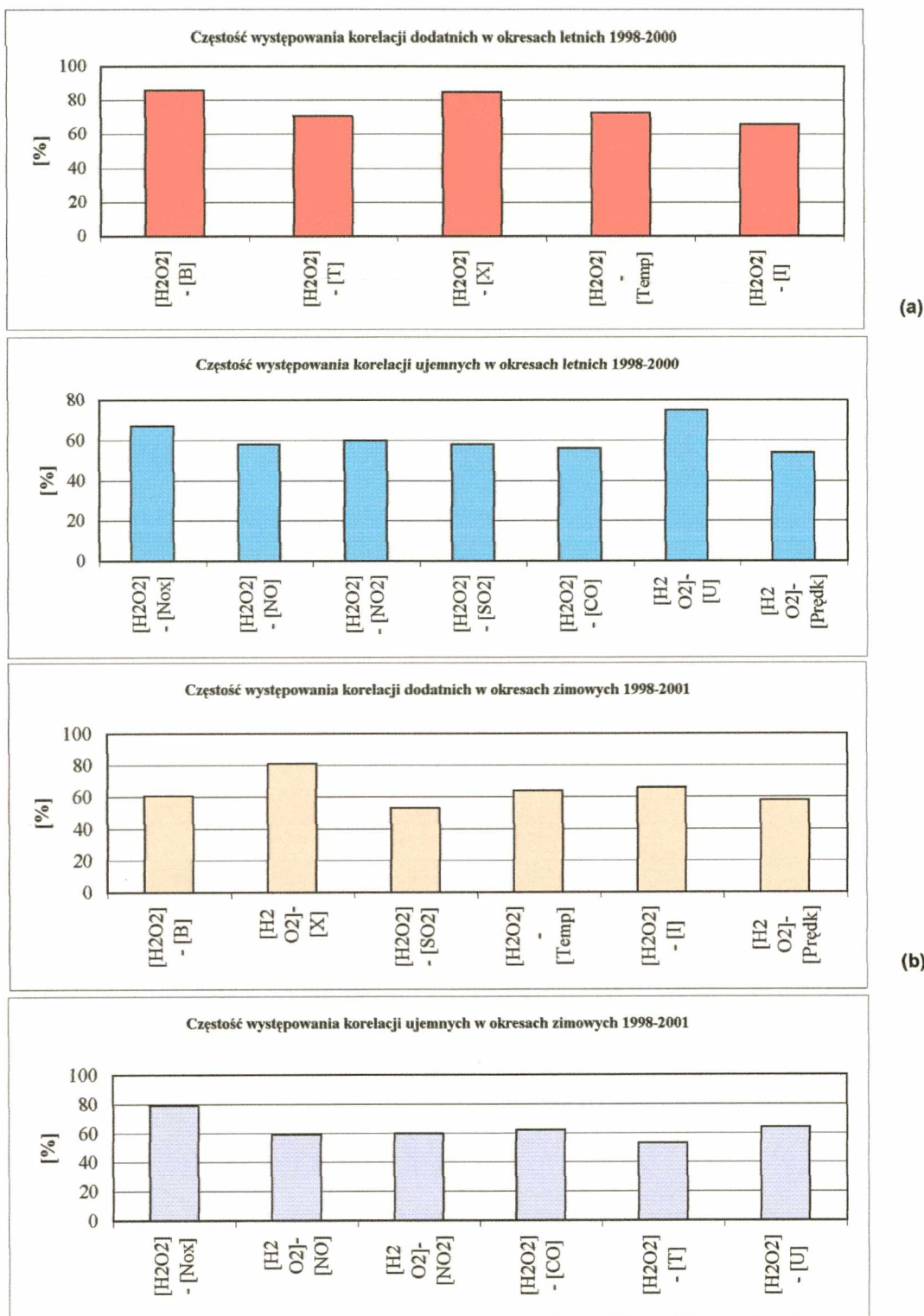
- benzenem -86% korelacji dodatnich z maksymalną wartością współczynnika korelacji $r_{(H_2O_2)max} = 0.894$,
- toluenem -71% korelacji dodatnich z maksymalną wartością współczynnika korelacji $r_{(H_2O_2)max} = 0.919$,
- ksylenem -85% korelacji dodatnich z maksymalną wartością współczynnika korelacji $r_{(H_2O_2)max} = 0.875$,
- temperaturą-73% korelacji dodatnich z maksymalną wartością współczynnika korelacji $r_{(H_2O_2)max} = 0.942$,
- promieniowaniem-66% korelacji dodatnich z maksymalną wartością współczynnika korelacji $r_{(H_2O_2)max} = 0.891$,

oraz na ujemne zależności pomiędzy nadtlenkiem wodoru a:

- tlenkami azotu- 67% korelacji ujemnych z minimalną wartością współczynnika korelacji $r_{(H_2O_2)min} = -0.824$,
- benzenem -93% korelacji ujemnych z minimalną wartością współczynnika korelacji $r_{(H_2O_2)min} = -0.792$,
- tlenkiem azotu- 58% korelacji ujemnych z minimalną wartością współczynnika korelacji $r_{(H_2O_2)min} = -0.793$,
- dwutlenkiem azotu- 60% korelacji ujemnych z minimalną wartością współczynnika korelacji $r_{(H_2O_2)min} = -0.843$,
- dwutlenkiem siarki - 58% korelacji ujemnych z minimalną wartością współczynnika korelacji $r_{(H_2O_2)min} = -0.733$,
- tlenkiem węgla- 56% korelacji ujemnych z minimalną wartością współczynnika korelacji $r_{(H_2O_2)min} = -0.778$,
- wilgotnością- 75% korelacji ujemnych z minimalną wartością współczynnika korelacji $r_{(H_2O_2)min} = -0.980$ i prędkością wiatru- 54% korelacji ujemnych z minimalną wartością współczynnika korelacji $r_{(H_2O_2)min} = -0.314$.



Rysunek 9.2.2-1 Częstość występowania korelacji dodatnich i ujemnych między stężeniami ozonu a stężeniami pozostałych mierzonych zanieczyszczeń i parametrów meteorologicznych w okresach (a) letnich i (b) zimowych 1998-2001.



Rysunek 9.2.2-2 Częstość występowania korelacji dodatnich i ujemnych między stężeniami nadtlenu wodoru a stężeniami pozostałych mierzonych zanieczyszczeń i parametrów meteorologicznych w okresach (a)letnich i (b) zimowych 1998-2001.

Obliczone dla sezonów *zimowych* (rysunek 9.1.2-1b) wartości współczynników korelacji liniowej wskazały na dodatnie zależności pomiędzy **ozonem** a:

- nadtleniem wodoru- 72% korelacji dodatnich z maksymalną wartością współczynnika korelacji $r_{(O_3)_{max}} = 0.895$,
- temperaturą-65% korelacji dodatnich z maksymalną wartością współczynnika korelacji $r_{(O_3)_{max}} = 0.844$,
- promieniowaniem-56% korelacji dodatnich z maksymalną wartością współczynnika korelacji $r_{(O_3)_{max}} = 0.710$,
- prędkością wiatru- 67% korelacji dodatnich z maksymalną wartością współczynnika korelacji $r_{(O_3)_{max}} = -0.891$,

oraz na ujemne zależności pomiędzy ozonem a:

- tlenkami azotu- 96% korelacji ujemnych z minimalną wartością współczynnika korelacji $r_{(O_3)_{min}} = -0.971$,
- tlenkiem azotu- 79% korelacji ujemnych z minimalną wartością współczynnika korelacji $r_{(O_3)_{min}} = -0.882$,
- dwutlenkiem azotu- 94% korelacji ujemnych z minimalną wartością współczynnika korelacji $r_{(O_3)_{min}} = -0.989$,
- dwutlenkiem siarki - 51% korelacji ujemnych z minimalną wartością współczynnika korelacji $r_{(O_3)_{min}} = -0.986$,
- tlenkiem węgla- 100% korelacji ujemnych z minimalną wartością współczynnika korelacji $r_{(O_3)_{min}} = -0.929$,
- toluenem -53% korelacji ujemnych z minimalną wartością współczynnika korelacji $r_{(O_3)_{min}} = -0.891$,
- ksylenem -75% korelacji ujemnych z minimalną wartością współczynnika korelacji $r_{(O_3)_{min}} = -0.647$
- wilgotnością- 71% korelacji ujemnych z minimalną wartością współczynnika korelacji $r_{(O_3)_{min}} = -0.782$.

Obliczone dla sezonów *zimowych* (rysunek 9.1.2-2b) wartości współczynników korelacji liniowej wskazały na dodatnie zależności pomiędzy **nadtlenkiem wodoru** a:

- benzenem-61% korelacji dodatnich z maksymalną wartością współczynnika korelacji $r_{(H_2O_2)_{max}} = 0.630$,
- ksylenem-81% korelacji dodatnich z maksymalną wartością współczynnika korelacji $r_{(H_2O_2)_{max}} = 0.764$,

- dwutlenkiem siarki - 53% korelacji dodatnich z maksymalną wartością współczynnika korelacji $r_{\max} = 0.617$,
- temperaturą-64% korelacji dodatnich z maksymalną wartością współczynnika korelacji $r_{(\text{H}_2\text{O}_2)\max} = 0.892$,
- promieniowaniem-66% korelacji dodatnich z maksymalną wartością współczynnika korelacji $r_{(\text{H}_2\text{O}_2)\max} = 0.799$
- prędkością wiatru- 58% korelacji dodatnich z maksymalną wartością współczynnika korelacji $r_{(\text{H}_2\text{O}_2)\max} = 0.732$,

oraz na ujemne zależności pomiędzy nadttlenkiem wodoru a:

- tlenkami azotu- 79% korelacji ujemnych z minimalną wartością współczynnika korelacji $r_{(\text{H}_2\text{O}_2)\min} = -0.845$,
- tlenkiem azotu- 59% korelacji ujemnych z minimalną wartością współczynnika korelacji $r_{(\text{H}_2\text{O}_2)\min} = -0.818$,
- dwutlenkiem azotu- 60% korelacji ujemnych z minimalną wartością współczynnika korelacji $r_{(\text{H}_2\text{O}_2)\min} = -0.841$,
- tlenkiem węgla- 62% korelacji ujemnych z minimalną wartością współczynnika korelacji $r_{\min} = -0.781$,
- toluenem -53% korelacji ujemnych z minimalną wartością współczynnika korelacji $r_{(\text{H}_2\text{O}_2)\min} = -0.478$
- wilgotnością- 64% korelacji ujemnych z minimalną wartością współczynnika korelacji $r_{(\text{H}_2\text{O}_2)\min} = -0.871$.

Z przeprowadzonych obliczeń współczynników korelacji wynika, że w sezonach letnich najsilniejszy związek istniał między stężeniem ozonu i nadttlenku wodoru a promieniowaniem słonecznym (wartości maksymalne współczynników korelacji dla ozonu i nadttlenku wodoru: $r_{(\text{O}_3)\max} = 0.88$, $r_{(\text{H}_2\text{O}_2)\max} = 0.89$) i temperaturą ($r_{(\text{O}_3)\max} = 0.85$, $r_{(\text{H}_2\text{O}_2)\max} = 0.94$). W większości przypadków stwierdzono korelację dodatnią (rysunek 9.2.2-1 i 9.2.2-2). Oznaczało to, żeienne maksimum stężeń zanieczyszczeń przypadało w godzinach południowo-popołudniowych, a minimum w godzinach nocnych. Procesy fotochemiczne w atmosferze mają charakter rodnikowy. W związku z tym przebieg ich ściśle zależy od dawki promieniowania słonecznego, które zdoła przedostać się przez wyższe warstwy atmosfery. W uzyskanych dobowych zmianach stężeń ozonu i nadttlenku wodoru w większości przypadków zauważono, że jednym z istotnych czynników decydującym o zmianach jego stężenia było właśnie natężenie promieniowania słonecznego.

Tabela 9.2.2-1. Współczynniki korelacji pomiędzy stężeniami ozonu i nadtlenu wodoru a pozostałymi zanieczyszczeniami gazowymi zmierzonymi latem 2000.

	O3-H2O2	O3-NOX	O3-NO2	O3-NO	O3-SO2	O3-CO	O3-Benzen	O3-Toluen	O3-Ksylen	H2O2-NOX	H2O2-NO	H2O2-NO2	H2O2-SO2	H2O2-CO	H2O2-Benzen	H2O2-toluen	H2O2-ksylen
29-05	0.854	-0.307	-0.040	-0.865	-0.138	-0.644	0.622	0.755	0.770	0.133	-0.566	0.368	0.054	-0.228	0.784	0.862	0.876
30-05	-0.031	-0.042	0.074	-0.434	0.394	-0.716	0.637	0.283	0.222	-0.128	-0.033	-0.149	-0.733	0.373	0.219	0.832	0.867
31-05	0.047	-0.472	-0.330	-0.687	-0.008	-0.400	0.061	0.027	0.047	0.581	0.126	0.668	0.763	0.648	0.805	0.818	0.794
1-06	0.715	-0.663	-0.716	-0.566	-0.406	-0.721	0.515	0.135	0.211	-0.435	-0.469	-0.258	-0.060	-0.449	0.431	0.051	0.233
2-06	0.754	-0.388	-0.275	-0.346	-0.110	0.037	0.242	0.199	0.265	-0.252	0.039	-0.261	0.099	0.302	0.397	0.244	0.324
3-06	0.008	0.255	-0.116	0.235	0.201	-0.019	0.104	0.130	-0.014	0.785	0.857	-0.396	0.434	0.842	0.381	0.372	0.332
4-06	-0.063	0.356	0.136	0.139	-0.091	0.057	-0.616	-0.564	-0.025	0.122	0.591	-0.621	-0.036	0.283	0.468	0.413	0.016
5-06	0.243	-0.717	-0.735	-0.571	0.152	-0.700	0.251	0.149	0.128	-0.369	-0.146	-0.448	-0.304	-0.207	0.289	0.167	0.206
6-06	0.392	-0.419	-0.341	-0.450	-0.049	-0.051	0.082	0.179	-0.111	-0.541	0.057	-0.650	-0.291	-0.310	-0.473	-0.126	-0.452
7-06	0.233	-0.443	-0.381	-0.709	-0.138	-0.435	0.481	-0.052	0.251	0.142	0.128	0.140	0.359	-0.056	0.326	-0.423	0.022
8-06	0.323	0.080	0.146	-0.083	0.475	-0.022	0.665	0.383	0.502	0.029	-0.193	0.110	0.266	0.144	0.460	0.730	0.733
9-06	0.491	-0.775	-0.509	-0.727	0.325	-0.398	0.187	0.302	0.321	-0.745	-0.375	-0.716	-0.370	0.278	0.552	0.919	0.875
10-06	0.224	0.141	-0.186	0.299	-0.286	0.286	0.085	-0.067		0.401	0.872	-0.496	-0.047	0.899	0.668	0.391	
11-06	-0.091	0.397	-0.202	0.355	-0.148	0.390	-0.262	-0.217	-0.096	0.010	0.701	-0.749	-0.576	-0.736	0.894	0.917	0.713
12-06	-0.115	0.199	0.043	0.527	0.163	0.121	0.233	0.392	0.498	-0.745	0.555	-0.843	-0.408	-0.274	-0.377	-0.429	-0.591
13-06	0.240	-0.654	-0.614	-0.605	0.118	-0.764	0.309	-0.059	0.368	-0.415	-0.372	-0.395	-0.334	-0.095	0.754	0.667	0.398
14-06	0.629	-0.292	-0.069	-0.769	-0.424	-0.181	0.709	0.558		0.167	-0.374	0.330	-0.108	-0.108	0.633	0.249	
15-06	0.124	-0.454	-0.330	-0.579	-0.324	-0.592	0.014	0.638		-0.254	-0.292	-0.203	-0.146	-0.092	0.612	-0.081	
16-06	0.325	0.054	0.129	-0.455	0.099	-0.448	0.177	-0.255	-0.123	0.702	-0.122	0.705	0.640	-0.467	0.006	-0.281	-0.302
17-06	0.434	0.175	0.244	-0.165	0.024	-0.088	0.479	-0.189	0.165	0.220	0.404	0.105	-0.204	0.622	0.848	0.484	0.798
18-06	0.488	0.134	0.301	-0.255	0.090	-0.052	0.119	-0.128		0.024	-0.679	0.426	-0.044	-0.025	0.380	-0.011	
19-06	0.207	-0.070	0.236	-0.816	0.660	-0.628	0.142	0.025	0.055	0.236	-0.462	0.391	-0.182	0.350	0.805	0.714	0.793
20-06	0.214	-0.586	-0.422	-0.463	-0.425	-0.604	0.591	0.684		-0.599	0.467	-0.778	-0.573	-0.539	0.721	0.558	
21-06	-0.152	-0.184	-0.144	-0.239	-0.282	0.481	0.115	0.068		0.357	-0.397	0.436	0.358	0.029	-0.628	-0.627	
22-06	-0.007	-0.039	0.170	-0.474	-0.025	-0.500	0.323	0.346	0.388	-0.045	0.170	-0.104	-0.529	-0.337	0.678	0.687	0.032
23-06	0.461	-0.758	-0.708	-0.767	-0.536	-0.799	0.596	0.228	0.676	-0.269	-0.576	-0.148	-0.230	-0.320	0.765	0.294	0.474
24-06	-0.547	-0.700	-0.665	-0.617	-0.129	-0.572	-0.010	0.221		0.060	0.150	0.012	-0.461	0.322	-0.367	-0.040	
25-06	-0.611	-0.618	-0.665	-0.263	-0.137	-0.019	0.082	-0.030		0.343	-0.290	0.458	0.027	0.544	-0.439		

Tabela 9.2.2-2. Współczynniki korelacji pomiędzy stężeniami ozonu i nadtlenu wodoru a parametrami meteorologicznymi zarejestrowanymi latem 2000.

	O3-WILG	O3-TEMP	O3-PROM	O3-KIER	O3-PREDK	H2O2-WILG	H2O2-TEMP	H2O2-PROM	H2O2-KIER	H2O2-PREDK
29-05	-0.285	0.125	0.156	-0.343	0.643	-0.351	-0.066	0.159	-0.315	0.500
30-05	-0.054	-0.096	0.386	0.548	0.512	-0.900	0.926	0.612	-0.247	0.272
31-05	-0.309	0.327	0.061	-0.092	-0.016	0.040	0.586	0.725	0.578	0.249
1-06	-0.840	0.829	0.730	-0.556	0.878	-0.806	0.751	0.863	-0.408	0.479
2-06	-0.793	0.722	0.882	0.772	0.651	-0.821	0.782	0.821	0.782	0.681
3-06	0.181	-0.056	-0.102	-0.020	0.060	-0.886	0.942	0.713	0.221	-0.369
4-06	0.300	-0.359	0.044	-0.356	0.091	-0.843	0.800	0.714	0.366	0.689
5-06	-0.217	0.285	0.029	-0.186	0.034	0.014	0.200	-0.467	-0.392	0.624
6-06	0.068	-0.283	-0.452	-0.361	0.009	0.736	-0.571	-0.503	-0.602	-0.506
7-06	-0.454	0.482	-0.029	0.215	-0.313	-0.508	0.665	0.456	0.214	0.335
8-06	-0.487	0.488	0.484	-0.009	0.168	-0.473	0.522	0.137	0.026	-0.145
9-06	-0.722	0.669	0.475	0.376	0.621	-0.728	0.787	-0.040	-0.033	0.687
10-06	0.146	-0.061	-0.154	0.039	-0.450	-0.641	0.786	0.027	0.441	0.051
11-06	0.214	-0.192	-0.242	-0.230	-0.384	-0.820	0.830	0.092	0.586	0.837
12-06	-0.535	0.573	0.083	-0.201	0.449	0.529	-0.269	-0.429	-0.329	0.445
13-06	-0.732	0.625	0.838	-0.490	0.798	-0.633	0.737	-0.148	-0.792	0.167
14-06	-0.868	0.916	0.263	-0.631	-0.122	-0.782	0.729	0.197	-0.646	-0.139
15-06	-0.360	0.326	0.551	-0.196	0.506	-0.376	-0.402	-0.180	-0.390	0.336
16-06	-0.162	0.382	-0.038	-0.013	0.204	-0.898	0.933	0.794	0.550	0.705
17-06	-0.298	0.368	0.385	-0.260	0.440	-0.615	0.916	0.319	-0.508	0.011
18-06	-0.459	0.430	0.074	-0.229	0.164	-0.878	0.897	0.372	-0.700	0.217
19-06	-0.442	0.423	0.601	0.042	0.139	-0.923	0.939	0.637	0.291	-0.133
20-06	-0.280	0.283	0.455	0.271	0.489	-0.980	0.963	0.491	0.759	0.777
21-06	-0.501	0.514	0.627	0.129	0.216	0.397	-0.431	0.009	0.465	-0.368
22-06	-0.307	0.174	-0.103	0.188	0.352	-0.343	0.485	0.077	-0.542	0.567
23-06	0.150	-0.220	-0.188	-0.317	0.253	0.615	-0.718	0.568	-0.252	0.114
24-06	-0.439	0.638	0.630	-0.542	0.163	0.790	-0.819	-0.678	0.382	-0.226
25-06	-0.501	0.328	0.576	-0.062	-0.332	0.790	0.383	-0.740	-0.477	-0.110

Wzrost stężeń substancji utleniających wraz z temperaturą może być wynikiem wielu czynników. Z punktu widzenia meteorologii, wysoka temperatura jest często związana z oddziaływaniem ośrodka wysokiego ciśnienia, a więc ze stagnacyjnymi warunkami w atmosferze, które prowadzą do wytworzenia się górnej inwersji temperatury ograniczającej warstwę mieszania i stąd do wzrostu stężeń ozonu i nadtlenu wodoru w powietrzu. Z kolei z punktu widzenia chemii, przemiany fotochemiczne przebiegają szybciej w warunkach większego nasłonecznienia (pojawiają się rodniki w wyższych stężeniach). Natomiast niskie temperatury w ciągu dnia sprzyjają przemianom NO_x do trwałych związków (kwas azotowy, PAN i inne), a więc wpływają na obniżenie stężeń ozonu i nadtlenu wodoru wskutek zaniku z powietrza wolnych rodników (Siliman i Samson, 1995).

Odwrotne zależności stężeń ozonu i nadtlenu wodoru od wilgotności (wartości minimalne współczynników korelacji dla ozonu i nadtlenu wodoru: $r_{(\text{O}_3)\text{min}}=-0.87$, $r_{(\text{H}_2\text{O}_2)\text{min}}=-0.78$) mogły wynikać z silnej korelacji temperatury od wilgotności względnej. Jeżeli masa powietrza nie zmieniała się, to również prężność pary wodnej, e , utrzymywała się na podobnym poziomie. Jednak zmiana temperatury powodowała zmianę prężności pary nasyconej, E , a więc i zmianę wilgotności względnej φ ($\varphi=100e/E$, %). Wynika z tego, że dobowy przebieg wilgotności względnej, dla tej samej masy powietrza, jest z przybliżeniem odwrotny do dobowego przebiegu temperatury. W przypadku nadtlenu wodoru w zjawisku tym rolę odgrywała również jego duża rozpuszczalność, która powodowała przenikanie tego związku z fazy gazowej do fazy ciekłej i stąd obniżenie stężenia w fazie gazowej. Podobne trendy były obserwowane przez Olszynę i in. (1988) oraz Sakugawę i Kaplana (1990).

Głównym źródłem rodników nadtlenuowodorowych w zanieczyszczonej atmosferze jest fotoliza formaldehydu (Calvert i Stockwell, 1983), natomiast w atmosferze ubogiej w NO_x fotoliza ozonu z następującą po niej reakcją rodników wodorotlenowych z CO (Kleiman, 1986). Dlatego też korelacje między stężeniami ozonu i nadtlenu wodoru były niejednoznaczne. Tylko przy niskich stężeniach NO , w atmosferze, stężenia nadtlenu wodoru były dodatnio skorelowane ze stężeniami ozonu. Z drugiej strony ujemne wartości współczynnika korelacji między stężeniami ozonu i nadtlenu wodoru mogły wynikać z przesunięcia maksimum koncentracji nadtlenu wodoru względem maksimum koncentracji ozonu, które tłumaczy się tym, że w pierwszej kolejności w powietrzu zachodzi proces tworzenia ozonu, a dopiero gdy stężenie NO_x obniży się zachodzi samoreakcja pomiędzy rodnikami nadtlenuowodorowymi (Das i Aneja, 1994).

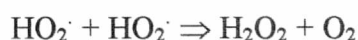
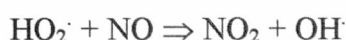
Wiele wcześniejszych badań wykazało, że wysokie stężenia NO_x ograniczają tworzenie się nadtlenu wodoru, bowiem tlenki te wchodzą w reakcje z wolnymi rodnikami

(Kleinman, 1986, Stockwell, 1986). W większości przypadków stwierdzono korelację ujemną ($r_{(\text{H}_2\text{O}_2)_{\min}} = -0.82$), co potwierdzało przebieg powyższego procesu.

Niejednoznaczny związek wystąpił między stężeniem ozonu i stężeniem NO_2 . W jednym dniu rejestrowano korelacje dodatnie, w innych ujemne, a w jeszcze innych brak korelacji ($r \approx 0$). Wynikało to najprawdopodobniej z faktu, że tworzenie się ozonu w atmosferze nie zależy zawsze w prosty liniowy sposób od stężenia tlenków azotu w powietrzu. Okazuje się, że wzrost stężeń NO , może prowadzić zarówno do wzrostu lub spadku stężeń ozonu zależnie od stosunku stężeń lotnych związków organicznych (LZO) do stężeń NO_x tj. $[\text{LZO}]/[\text{NO}_x]$.

Kluczową rolę w procesach tworzenia się ozonu w atmosferze odgrywa rodnik hydroksylowy. Rodnik ten wchodzi w reakcje zarówno z LZO, jak i NO_2 . Przy dużej wartości ilorazu $[\text{LZO}]/[\text{NO}_x]$ $\text{OH}^\cdot$ reaguje z LZO, przy niskiej zaś z dwutlenkiem azotu. Przy pośredniej wartości tego stosunku, $\text{OH}^\cdot$ reaguje w równym stopniu z LZO i NO_2 . Wartość ta różni się dla poszczególnych związków z grupy LZO, ponieważ różnią się odpowiednie stałe szybkości reakcji. Przykładowo, dla atmosfery miejskiej przyjmuje się za optymalną wartość stosunku równą 5.5:1. Kiedy stosunek $[\text{LZO}]/[\text{NO}_x]$ jest mniejszy od 5.5:1, rodnik hydroksylowy reaguje najpierw z NO_2 , usuwane są zarówno rodniki, jak i NO_2 ze środowiska reakcji i opóźnione jest tworzenie się ozonu. W tych warunkach każde zmniejszenie się stężeń tlenków azotu sprzyja powstawaniu ozonu w atmosferze. Przy niskich stężeniach NO_x lub przy wysokiej wartości stosunku $[\text{LZO}]/[\text{NO}_x]$ obniżenie się stężeń NO_x sprzyjać będzie przebiegowi reakcji typu rodnik-rodnik, co wpłynie na obniżenie stężeń ozonu bowiem usuwane zostają rodniki nadtlenowe ze środowiska reakcji.

Dla określonej mieszaniny LZO trzy główne reakcje konkurują między sobą. Są to:



Miedzy innymi od przebiegu tych reakcji zależy, ile molekuł ozonu powstanie przy udziale molekuły NO_x .

W czerwcu 2000 roku stwierdzono również dodatnią zależność pomiędzy stężeniami ozonu i nadtlenku wodoru a mierzonymi węglowodorami. Silnie dodatnie korelacje benzenu, toluenu i ksylenu z nadtlenkiem wodoru (wartości maksymalne współczynników korelacji pomiędzy koncentracją nadtlenku wodoru a stężeniami benzenu, toluenu, ksylenu: $r_{(\text{H}_2\text{O}_2)_{\max}} = 0.89$, $r_{(\text{H}_2\text{O}_2)_{\max}} = 0.92$, $r_{(\text{H}_2\text{O}_2)_{\max}} = 0.71$) wytłumaczyć można ich rolę w powstawaniu

rodników wodoronadtlenowych na drodze reakcji związków organicznych – rodnik hydroksylowy (reakcja 44). Jednoczesny wzrost stężeń ozonu wraz ze wzrostem stężeń związków organicznych i silnie dodatnie korelacje (wartości maksymalne współczynników korelacji pomiędzy koncentracją ozonu a stężeniami benzenu, toluenu, ksylenu: $r_{(O_3)max}=0.709$, $r_{(O_3)max}=0.755$, $r_{(O_3)max}=0.876$) mogą być potwierdzać tezę, że w ciągu dnia procesy utleniania związków aromatycznych w fazie gazowej zachodzą głównie przy udziale rodników hydroksylowych (Andino, 1996).

W sezonach zimowych najsilniejsze ujemne korelacje stwierdzono pomiędzy stężeniami ozonu i nadtlenu wodoru a stężeniami tlenu węgla (wartości minimalne współczynników korelacji dla ozonu i nadtlenu wodoru $r_{(O_3)min}=-0.93$, $r_{(H_2O_2)min}=-0.78$), toluenu ($r_{(O_3)min}=-0.89$, $r_{(H_2O_2)min}=-0.48$) i ksylenu ($r_{(O_3)min}=-0.65$), tlenków azotu ($r_{(O_3)min}=-0.97$, $r_{(H_2O_2)min}=-0.84$) oraz koncentracją dwutlenku siarki ($r_{(O_3)min}=-0.99$, $r_{(H_2O_2)min}=-0.62$) tj. głównie dla zanieczyszczeń, których występowanie jest ściśle związane z procesami spalania węgla, a zatem z energetyką zawodową i lokalnymi kotłowniami. Ponad 50% wartości współczynników korelacji pomiędzy stężeniami związków utleniających a koncentracjami tlenków azotu i dwutlenku siarki (wyjątek: nadtlenek wodoru, tylko 47%) posiadało wartości ujemne, co mogłoby potwierdzać powstawanie SO_2 i NO_x w warunkach wzmożonego spalania węgla, a więc przy niższej temperaturze.

9.2.3. Liniowa regresja wielowymiarowa

Współczynniki korelacji Pearsona określiły zależność pomiędzy dwiema zmiennymi. W rzeczywistości jednak nie znajdujemy oddziaływania jednego czynnika na jedną substancję, ale wielu. Dlatego kolejnym krokiem było znalezienie modelu liniowego (model regresji wielowymiarowej) określającego wpływ kilku czynników chemicznych (tlenki azotu, tlenek węgla, dwutlenek siarki, benzen, toluen, ksylen) oraz fizycznych (temperatura, promieniowanie, wilgotność) na stężenie ozonu i nadtlenu wodoru w powietrzu we Wrocławiu. Do kompleksowej oceny wpływu tych parametrów na stężenia ozonu w ujęciu statystycznym użyto liniowego modelu regresji wielowymiarowej opisywanego równaniem:

$$[O_3] = b_1 x_1 + b_2 x_2 + \dots + b_n x_n + a,$$

w którym:

$[O_3]$ - zmienna zależna: ozon, $\mu g/m^3$,

$x_1 \dots x_n$ - zmienne niezależne: tlenek azotu([NO], $\mu\text{g}/\text{m}^3$), dwutlenek azotu([NO₂], $\mu\text{g}/\text{m}^3$), tlenki azotu ([NO_x], $\mu\text{g}/\text{m}^3$), tlenek węgla([CO], $\mu\text{g}/\text{m}^3$), nadutlenek wodoru([H₂O₂], $\mu\text{g}/\text{m}^3$), dwutlenek siarki([SO₂], $\mu\text{g}/\text{m}^3$), benzen ([B], $\mu\text{g}/\text{m}^3$), toluen ([T], $\mu\text{g}/\text{m}^3$), ksylen ([X], $\mu\text{g}/\text{m}^3$), natężenie promieniowania ([I], W/m^2), temperatura ([Temp], °C) oraz wilgotność ([U], %).

W przypadku nadutlenku wodoru model przyjmuje postać

$$[\text{H}_2\text{O}_2] = b_1 x_1 + b_2 x_2 + \dots + b_n x_n + a ,$$

gdzie:

[H₂O₂] - zmienna zależna: nadutlenek wodoru, $\mu\text{g}/\text{m}^3$,

$x_1 \dots x_n$ - zmienne niezależne: tlenek azotu([NO], $\mu\text{g}/\text{m}^3$), dwutlenek azotu([NO₂], $\mu\text{g}/\text{m}^3$), tlenki azotu ([NO_x], $\mu\text{g}/\text{m}^3$), tlenek węgla([CO], $\mu\text{g}/\text{m}^3$), ozon ([O₃], $\mu\text{g}/\text{m}^3$), dwutlenek siarki([SO₂], $\mu\text{g}/\text{m}^3$), benzen ([B], $\mu\text{g}/\text{m}^3$), toluen ([T], $\mu\text{g}/\text{m}^3$), ksylen ([X], $\mu\text{g}/\text{m}^3$), natężenie promieniowania ([I], W/m^2), temperatura ([Temp], °C), wilgotność ([U], %).

Równania regresji wielowymiarowej opracowano dla dni, kiedy we Wrocławiu zaobserwowano sytuacje zbliżone do smogowych tj. 26.07., 1.07., 3.07., 7.07., 13.07. i 19.07. 1998, 02.06, 9.06., 11.06., 13.06., 19.06., 24.08. i 28.08. 2000. Wyniki obliczeń uzyskanych przy użyciu regresji wielowymiarowej zamieszczono w załączniku 5. W dalszej części przedstawiono równania opracowane dla wybranych dni czerwca 2000 roku, gdyż wówczas dokonywano pomiarów związków organicznych w powietrzu we Wrocławiu.

Dla poszczególnych dni równania liniowej regresji wielowymiarowej przedstawiają się następująco:

2.06.2000

$$[\text{O}_3] = - 8.32[\text{NO}] + 0.34[\text{NO}_x] - 0.624 [\text{H}_2\text{O}_2] + 0.1[\text{CO}] - 3.07 [\text{SO}_2] - 1.26 [\text{B}] + 8.16 [\text{T}] - 26.01 [\text{X}] + 0.05 [\text{I}] + 5.926 [\text{Temp}] + 1.73 [\text{U}] - 100$$

$$[\text{H}_2\text{O}_2] = 0.38[\text{NO}] - 0.18[\text{NO}_2] - 0.01 [\text{O}_3] - 0.005[\text{CO}] + 0.43 [\text{SO}_2] - 0.22 [\text{B}] - 1.47 [\text{X}] - 0.41[\text{Temp}] + 0.292 [\text{U}] - 36$$

9.06.2000

$$[\text{O}_3] = - 2.04[\text{NO}] - 4.27[\text{NO}_x] + 37.66 [\text{H}_2\text{O}_2] + 0.17[\text{CO}] + 5.39 [\text{SO}_2] - 10.69 [\text{T}] + 0.034 [\text{I}] - 5.89 [\text{Temp}] + 1.73 [\text{U}] - 60$$

$$[\text{H}_2\text{O}_2] = 0.04[\text{NO}] - 0.004[\text{NO}_x] - 0.005 [\text{O}_3] - 0.022 [\text{SO}_2] + 0.12 [\text{B}] + 0.132[\text{T}] - 0.01[\text{I}] + 0.15[\text{Temp}] + 4$$

11.06.2000

$$[\text{O}_3] = 7.78[\text{NO}] - 2.01[\text{NO}_x] - 3.00[\text{H}_2\text{O}_2] + 0.27[\text{CO}] - 4.836[\text{SO}_2] - 1804[\text{B}] + 2336.21[\text{T}] - 1281.27 [\text{X}] - 0.02 [\text{I}] + 16.58 [\text{Temp}] + 6.02 [\text{U}] - 696$$

$$[\text{H}_2\text{O}_2] = 0.12[\text{NO}] + 0.13[\text{NO}_x] + 0.07 [\text{SO}_2] - 0.01[\text{CO}] + 5.26 [\text{T}] - 66.41[\text{X}] - 0.003[\text{I}] - 0.12 [\text{U}] + 22$$

13.06.2000

$$[\text{O}_3] = 0.83[\text{NO}_2] - 1.13[\text{NO}_x] - 20.29 [\text{H}_2\text{O}_2] - 0.03[\text{CO}] - 14.17 [\text{B}] + 98.39 [\text{T}] + 4.66 [\text{X}] + 0.11 [\text{I}] - 4.25 [\text{Temp}] - 0.55 [\text{U}] + 63$$

$$[\text{H}_2\text{O}_2] = -0.02[\text{NO}] - 0.02[\text{NO}_x] + 0.009 [\text{O}_3] + 0.009 [\text{SO}_2] + 0.05[\text{CO}] - 0.012[\text{B}] + 5.06 [\text{T}] - 0.054[\text{X}] - 0.002[\text{I}] + 0.08[\text{Temp}] - 0.047 [\text{U}] + 7$$

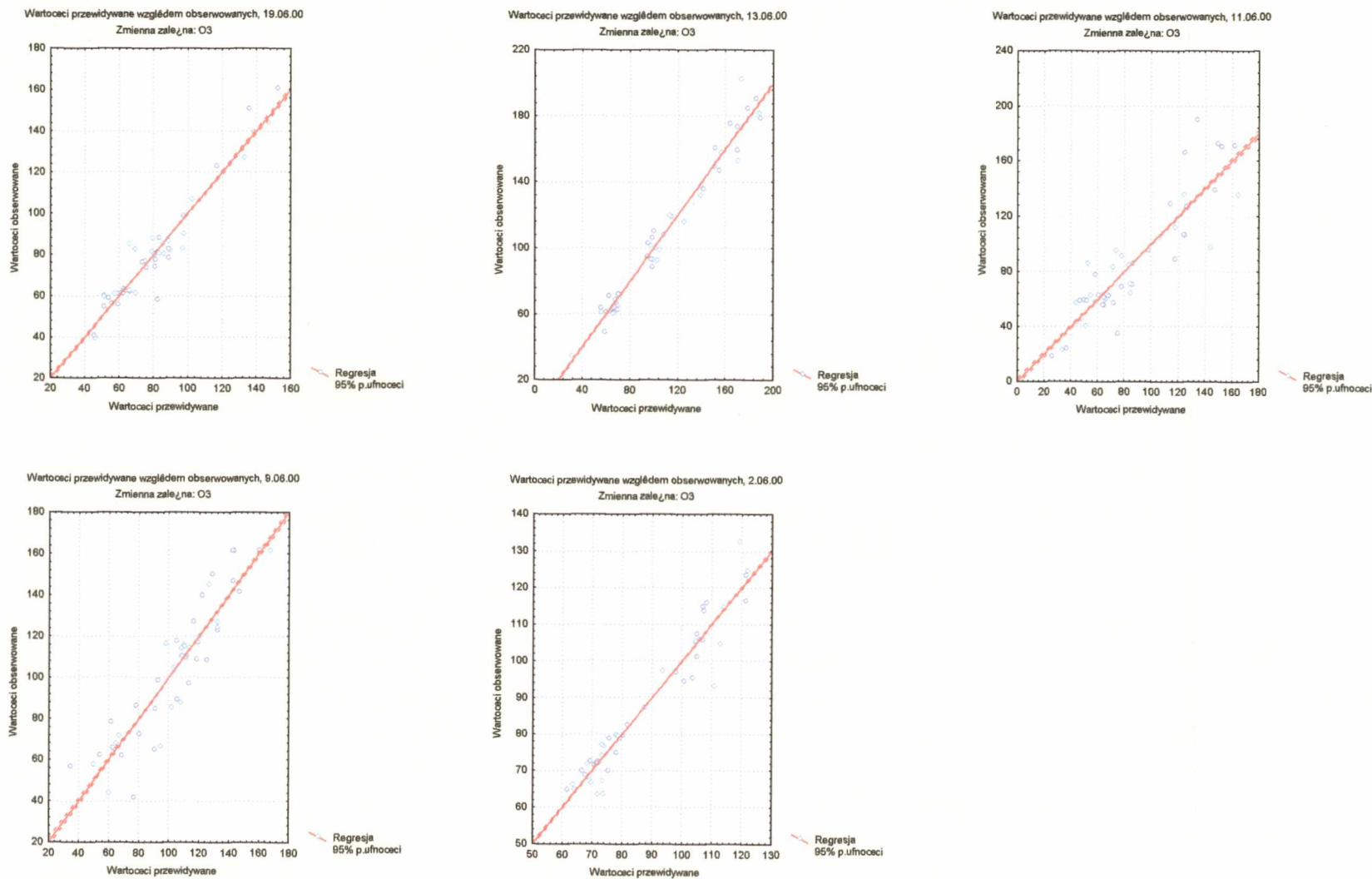
19.06.2000

$$[\text{O}_3] = 5.01[\text{NO}] - 0.83[\text{NO}_x] - 5.27 [\text{H}_2\text{O}_2] - 0.33[\text{CO}] + 1.02 [\text{SO}_2] + 99.36 [\text{B}] + 4.47 [\text{T}] - 205.37 [\text{X}] - 0.06 [\text{I}] + 4.612 [\text{Temp}] - 2.16 [\text{U}] + 320$$

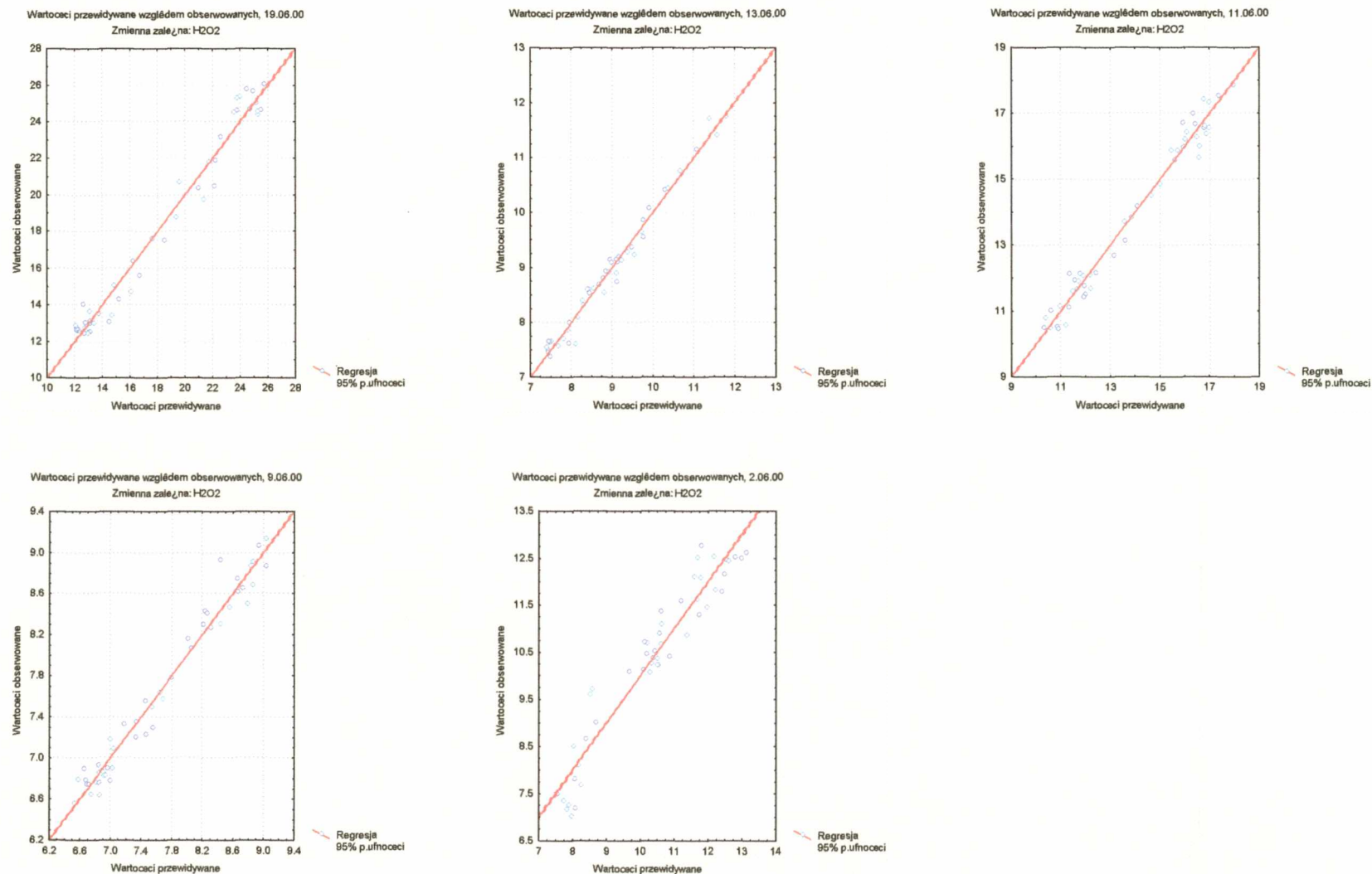
$$[\text{H}_2\text{O}_2] = 0.43[\text{NO}] - 0.11[\text{NO}_2] + 0.07 [\text{O}_3] - 0.09 [\text{SO}_2] - 0.02[\text{CO}] + 11.96[\text{B}] + 0.95 [\text{T}] - 22.15[\text{X}] - 0.02[\text{I}] + 1.315[\text{Temp}] - 0.05 [\text{U}] - 2$$

Z przeprowadzonych obliczeń wynika, że dla wybranych dni, przy użyciu modelu regresji wielowymiarowej nie można było jednoznacznie wyznaczyć zależności pomiędzy stężeniami ozonu i nadtlenu wodoru a pozostałymi mierzonymi zanieczyszczeniami i parametrami meteorologicznymi - równania i parametry regresji różniły się między sobą. Otrzymane równania regresji można jedynie przypisać do zamkniętego zbioru obserwacji, na podstawie których zostały obliczone. Nie mają one jednak charakteru ogólnego. Pojawiające się różnice wynikać mogły ze zmiennych w ciągu dnia rozkładów stężeń zanieczyszczeń i parametrów meteorologicznych rejestrowanych w wybranych dniach lipca 1998, czerwca i sierpnia 2000 roku.

Zmienne przewidywane względem obserwowanych dla wybranych dni czerwca 2000 roku przedstawiono na rysunkach 9.2.3-1÷9.2.3-2.



Rysunek 9.2.3-1. Wartości przewidywane względem obserwowanych: ozon, maj/ czerwiec 2000.



Rysunek 9.2.3-2. Wartości przewidywane względem obserwowanych: nadtlenek wodoru, maj/ czerwiec 2000.

9.3. Podsumowanie

Przeprowadzona dla okresów letnich analiza współczynników regresji i korelacji wskazała na najsilniejsze zależności pomiędzy stężeniem związków utleniających a temperaturą i promieniowaniem słonecznym, wilgotnością oraz pomiędzy koncentracją ozonu i nadtlenu wodoru a koncentracją dwutlenku azotu, benzenu, toluenu i ksylenu. Dla okresów zimowych najsilniejsze wartości współczynnika korelacji obserwowano pomiędzy stężeniami substancji utleniających a stężeniami zanieczyszczeń (tlenki azotu, dwutlenek siarki), których występowanie jest ściśle związane z procesami spalania węgla, a zatem z energetyką zawodową i lokalnymi kotłowniami.

Uzyskane dla poszczególnych dni pomiarowych równania liniowej regresji wielowymiarowej różniły się między sobą - nie miały charakteru ogólnego. Można jedynie przypisać je do zamkniętego zbioru obserwacji, na podstawie których zostały obliczone.

W związku z tym, że przy użyciu techniki regresyjnej można "jedynie przekonać się o istnieniu relacji, nie można natomiast dowieść istnienia związku przyczynowego" kolejnym krokiem było opracowanie modelu przemian chemicznych obejmującego podstawowe procesy powstawania i usuwania ozonu i nadtlenu wodoru w fazie gazowej atmosfery.

10. Opracowanie modelu przemian chemicznych w atmosferze Wrocławia

W równaniach opisujących dynamikę zmian stężeń związków utleniających w fazie gazowej atmosfery, obok procesów chemicznych, uwzględniane są również procesy fizyczne, związane z osiadaniem cząsteczek ozonu i nadtlenu wodoru (Ayers i in., 1992; 1996; De Serves i in., 1996; Graedel i Crutzen, 1992; Gunz i Hoffman; 1990; Monks i in., 1998; Seinfeld i Pandis, 1998). Zmiany stężeń ozonu i nadtlenu wodoru można wówczas przedstawić w postaci ogólnych równań:

$$\frac{d[O_3]}{dt} = C - \frac{v_d}{H} [O_3] \quad (10.2-1)$$

oraz

$$\frac{d[H_2O_2]}{dt} = C - \frac{v_d}{H} [H_2O_2] \quad (10.2-2),$$

gdzie

C - część reprezentująca chemiczne procesy tworzenia i niszczenia ozonu/ nadtlenu wodoru,

v_d - szybkość opadania cząsteczki ozonu/ nadtlenu wodoru w pionie, cm/s,

H - wysokość warstwy mieszania, m.

Głównym założeniem w opracowywaniu części reprezentującej procesy chemiczne (C) była możliwość wprowadzenia, jak największej ilości danych zanieczyszczeń zmierzonych we Wrocławiu, przy najmniejszej ilości parametrów "swobodnych". W wyborze reakcji, obok stałych szybkości poszczególnych reakcji, kierowano się również wielkościami stężeń zanieczyszczeń biorących udział w reakcjach powstawania i usuwania ozonu oraz nadtlenu wodoru w fazie gazowej atmosfery.

10.2. Proces fotostacjonarny

10.2.1. Podstawowe równania

W celu potwierdzenia wpływu promieniowania słonecznego i stężeń dwutlenku azotu na procesy powstawania ozonu oraz roli tlenku azotu w procesach usuwania ozonu w fazie gazowej atmosfery Wrocławia przygotowano prosty model kinetyki chemicznej uwzględniający główne reakcje prowadzące do tworzenia i niszczenia ozonu w układzie związków $NO_x - O_3$ (Finlayson-Pitts i Pitts, 1986, Seinfeld i Pandis, 1998). Uwzględnione reakcje oraz stałe szybkości tych reakcji przedstawia tabela 10-2.1-1.

Tabela 10.2.1-1. Podstawowe reakcje produkcji i usuwania ozonu w troposferze (Seinfeld i Pandis, 1998).

	Reakcja	Stała szybkości reakcji
10.2.1-1	Fotoliza NO ₂ $NO_2 + h\nu \rightarrow NO + O^1$	$j_1 = j_{n1} \cdot I_n(t)$, gdzie $j_{n1} = 9.49 \cdot 10^{-3} \div 7.32 \cdot 10^{-4} s^{-1}$, $I_n(t)$ – unormowana krzywa natężenie promieniowania słonecznego w funkcji czasu.
10.2.1-2	Tworzenie ozonu w reakcji atomu tlenu z tlenem atomowym w obecności trzeciego ciała (M) $O + O_2 + M \rightarrow O_3 + M$	$k_2 = 6 \cdot 10^{-34} cm^6 cząst^{-2} s^{-1}$
10.2.1-3	Niszczanie ozonu w zderzeniu z molekułą NO $O_3 + NO \rightarrow NO_2 + O_2$	$k_3 = 1.8 \cdot 10^{-14} cm^3 cząst^{-1} s^{-1}$

Na podstawie reakcji 10.2.1-1÷10.2.1-3 otrzymać można następujący układ równań dla czasowych zmian stężeń ozonu ([O₃]), tlenku azotu ([NO]), dwutlenku azotu ([NO₂]) i tlenu atomowego ([O]) :

$$\frac{d[O_3]}{dt} = k_2[O][O_2][M] - k_3[O_3][NO] - \frac{v_d}{H}[O_3] \quad (10.2-3),$$

$$\frac{d[NO]}{dt} = j_1[NO_2] - k_3[O_3][NO] \quad (10.2-4),$$

$$\frac{d[NO_2]}{dt} = -j_1[NO_2] + k_3[O_3][NO] \quad (10.2-5)$$

$$\frac{d[O]}{dt} = j_1[NO_2] - k_2[O][O_2][M] \quad (10.2-6).$$

W równaniu (10.2-3) nieznany wyraz $k_2[O][O_2][M]$ może być znaleziony z pomocą związku (10.2-6). Ze względu na to, że koncentracja tlenu atomowego jest kilka rzędów wielkości niższa niż koncentracja reszty rozważanych związków, przyjąć można tzw. przybliżenie stanu stacjonarnego (Finlayson-Pitts i Pitts, 1986, Seinfeld i Pandis, 1998):

$$\frac{d[O]}{dt} = 0 \quad (10.2-7).$$

Wtedy równanie (10.2-6) przyjmuje postać:

$$k_2[O][O_2][M] = j_1[NO_2] \quad (10.2-8).$$

Wykorzystując związek (10.2-8), równanie szybkości reakcji dla ozonu (10.2-3) może być zapisane w następującej postaci :

$$\frac{d[O_3]}{dt} = j_{n1} \cdot I_n(t) \cdot [NO_2] - k_3[O_3][NO] - \frac{v_d}{H}[O_3] \quad (10.2-9).$$

Rozwiązując to równanie wyliczyć można czasowe zmiany koncentracji ozonu.

¹ $h\nu$ dla długości fali z przedziału 202-422 nm (De More i in., 1994; Marianne i in., 1995).

Korzystając z zależności (10.2-3)-(10.2-8) można również wyznaczyć stężenie ozonu nie mierząc stężeń tlenu azotu.

Dodając równania (10.2-4) i (10.2-5) otrzymuje się:

$$\frac{d[NO]}{dt} + \frac{d[NO_2]}{dt} = 0 \quad (10.2-10),$$

co po rozwiązaniu daje następującą zależność :

$$[NO] + [NO_2] = const = [NO]_0 + [NO_2]_0 \quad (10.2-11),$$

gdzie $[NO]_0$ i $[NO_2]_0$ oznaczają początkowe wartości stężeń odpowiednich związków.

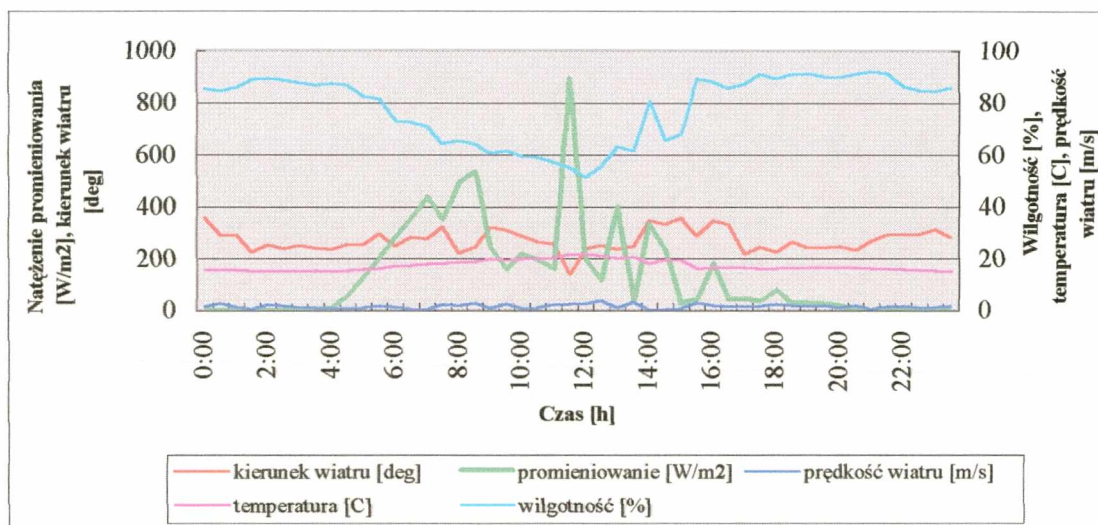
Równanie (10.2-11) umożliwia obliczenie wartości $[NO]$ ze znanych wartości $[NO_2]$ dla założonej wartości początkowej tlenu azotu ($[NO]_0$). Równanie (10.2-9) przyjmie wówczas następującą postać:

$$\frac{d[O_3]}{dt} = j_n \cdot I_n(t) \cdot [NO_2] - k_3[O_3]([NO]_0 + [NO_2]_0 - [NO_2]) - \frac{v_d}{H}[O_3] \quad (10.2-12).$$

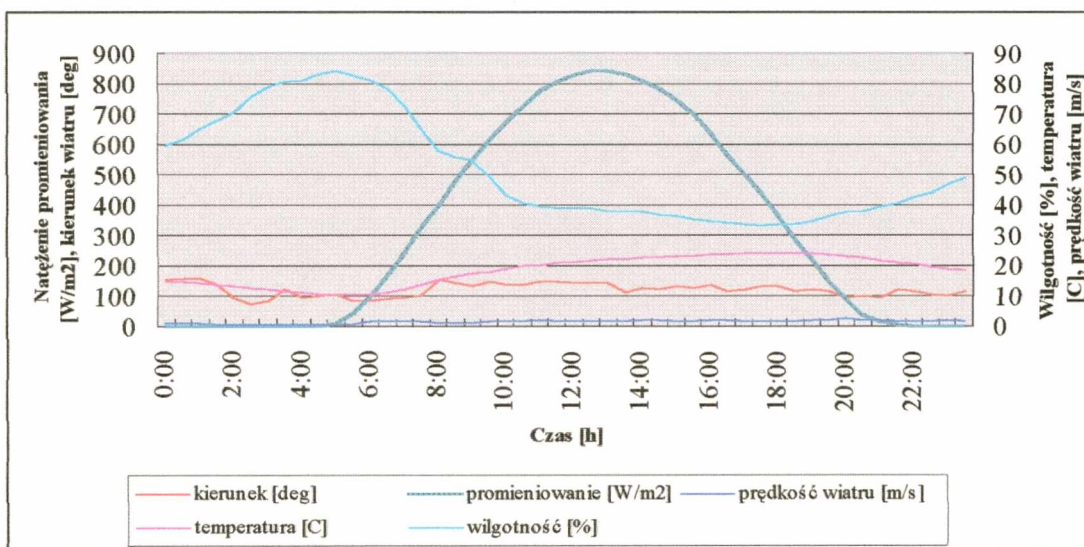
10.2.2. Dane wejściowe do modelu

Spośród wielu dni pomiarowych jako przykładowe wybrano dwa dni: 1.07.1998 oraz 9.06.2000. Pierwszy z nich, 1.07. 1998, charakteryzował się dość dużą zmiennością natężenia promieniowania będącą wynikiem pojawiającego się lokalnie zachmurzenia (rysunek 10.2.2-1), podczas gdy 9 czerwca 2000 roku był dniem bez zachmurzenia (rysunek 10.2.2-2).

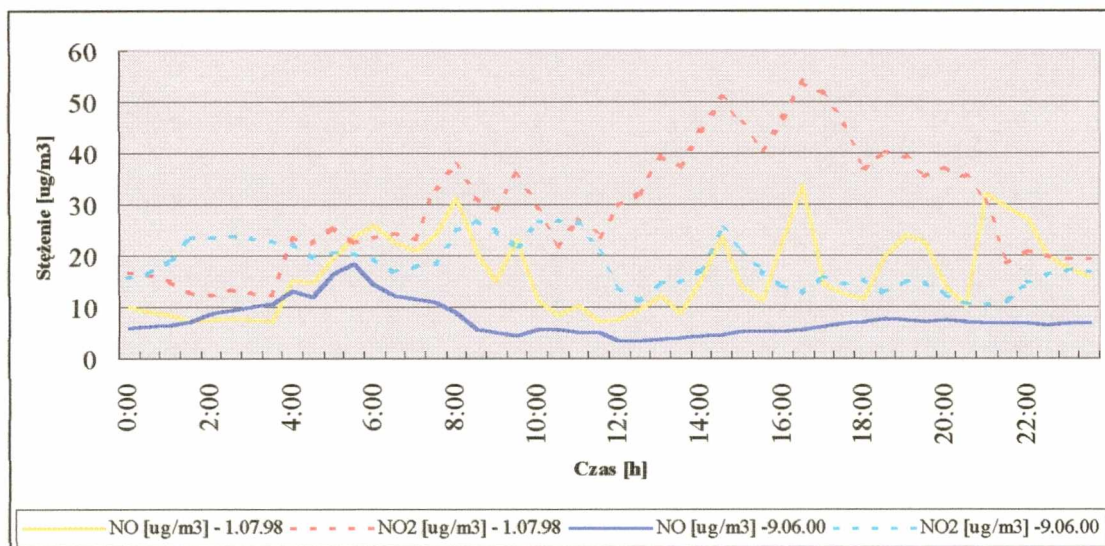
Jako wartości natężenia promieniowania oraz koncentracji dwutlenku azotu ($[NO_2]$) i tlenu azotu ($[NO]$) przyjęto dane pomiarowe (rysunki- 10.2.2-1÷10.2.2-3). Wprowadzone wartości początkowe stężeń ozonu dla 1 lipca 1998 i 9 czerwca 2000 wyniosły kolejno 7.30 oraz 125 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ($4.27\text{E}+10$ oraz $7.32\text{E}+11$ cząst/ cm^3), a założona szybkość osiadania cząsteczki ozonu $v_d = 0.5$ cm/s i wysokość warstwy mieszania $H=1000\text{m}$. Stałe szybkości reakcji wyznaczone dla temperatury równej 298K zestawiono w tabeli 10.2.1-1.



Rysunek 10.2.2-1. Parametry meteorologiczne zarejestrowane 1.07.1998.



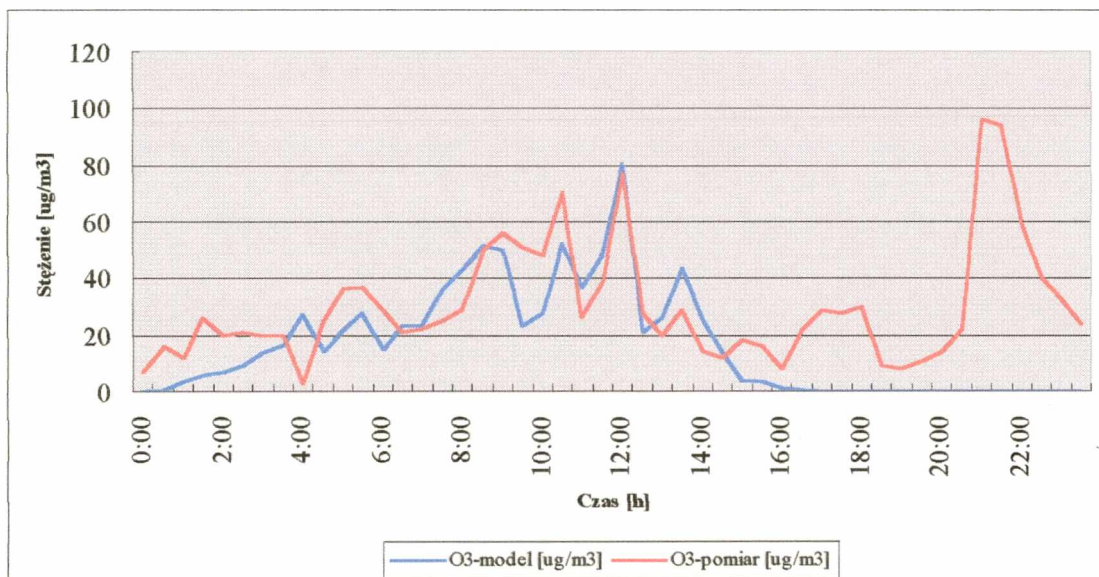
Rysunek 10.2.2-2 . Parametry meteorologiczne zarejestrowane 9.06.2000.



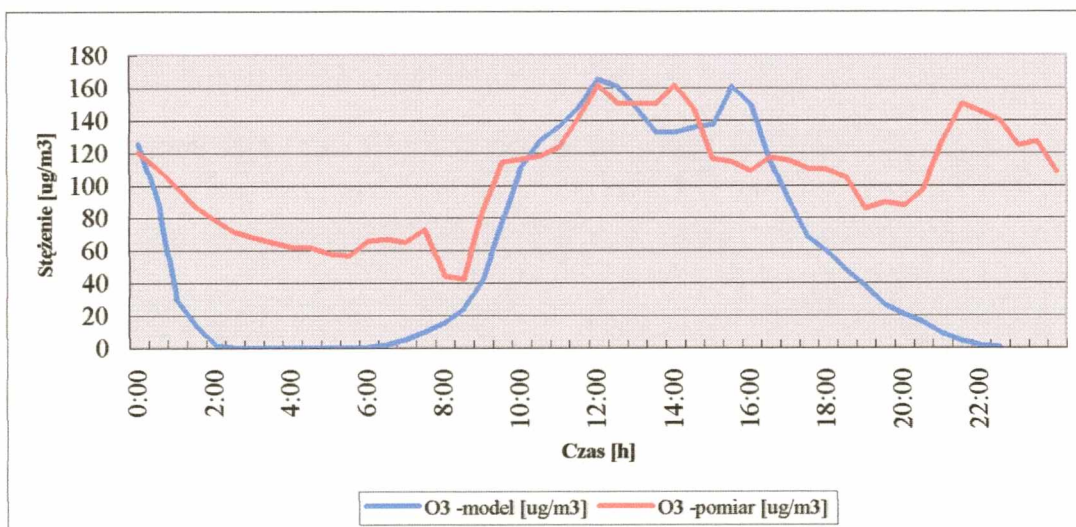
Rysunek 10.2.2-3 . Zmierzone 1.07.1998 oraz 9.06.2000 stężenia tlenku i dwutlenku azotu.

10.2.3. Wyniki obliczeń i ich dyskusja

Na rysunkach 10.2.3-1 oraz 10.2.3-2 przedstawiono rezultaty dopasowania modelu do danych pomiarowych z 1 lipca 1998 oraz 9 czerwca 2000 roku.



Rysunek 10.2.3-1 Wynik dopasowania modelu do danych pomiarowych z dnia 1.07.1998.



Rysunek 10.2.3-2 Wynik dopasowania modelu do danych pomiarowych z dnia 9.06.2000.

Z przedstawionych wyników widać, że opracowany model chemiczny pozwolił dość dobrze określić maksimum stężenia ozonu w ciągu dnia. Różnice pomiędzy uzyskanymi wartościami modelowymi a pomiarowymi były zauważalne w godzinach wieczornych i nocnych. O ile południowe maksima ozonu wytłumaczyć można procesami fotochemicznymi, o tyle maksima stężeń w godzinach wieczornych nie można wyjaśnić lokalnie przebiegającymi procesami tworzenia ozonu.

Maksima ozonu w godzinach wieczornych obserwowane były między innymi przez Hastie'go (1993, 1996) w różnych rejonach Kanady. Hastie tłumaczy takie zachowanie stężeń napływem mas powietrza bogatych w ozon z innego rejonu. We Wrocławiu w godzinach wieczornych przed zarejestrowanymi maksimami wieczornymi zaobserwowano zmianę kierunku wiatru z sektora NE na SW (1.07.) oraz z kierunku E na S (9.06).

10.3. Procesy powstawania i usuwania nadtlenku wodoru

10.3.1. Podstawowe równania

W celu potwierdzenia wpływu promieniowania słonecznego oraz zbadania roli związków organicznych, tlenku węgla, ozonu, tlenku azotu na procesy powstawania i niszczenia nadtlenku wodoru w atmosferze miasta Wrocławia przygotowano prosty model kinetyki chemicznej uwzględniający główne reakcje prowadzące do tworzenia i niszczenia nadtlenku wodoru w układzie chemicznym zawierającym: rodniki OH[·] i HO₂[·]- tlenki azotu (NO_x)- węgiel nieorganiczny (CO)- węgiel organiczny (BTX oraz HCOOH)- ozon. Uwzględnione reakcje oraz ich stałe szybkości przedstawiono w tabeli 10.3.1-1.

Tabela 10.3.1-1. Podstawowe reakcje tworzenia i niszczenia nadtlenku wodoru w troposferze (Das i Aneja, 1994; Markiewicz, 1996; Seinfeld i Pandis, 1998; SYSAPP, 1991; Wangteng i in., 1991).

		Reakcja	Stała szybkości reakcji ²
10.3-1	Tworzenie rodnika nadtlenowodorowego w reakcji tlenku węgla z molekułą OH [·] w obecności tlenu	$CO + OH^{\cdot} \xrightarrow{O_2} HO_2^{\cdot} + CO_2$	$k_1 = 2.2 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ cząst}^{-1} \text{ s}^{-1}$
10.3-2	Tworzenie nadtlenku wodoru w reakcji dwóch molekuł HO ₂ [·]	$HO_2^{\cdot} + HO_2^{\cdot} \rightarrow H_2O_2 + O_2$	$k_2 = 5.6 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ cząst}^{-1} \text{ s}^{-1}$
10.3-3	Usuwanie nadtlenku wodoru w reakcji z molekułą OH [·]	$H_2O_2 + OH^{\cdot} \rightarrow HO_2^{\cdot} + H_2O$	$k_3 = 1.69 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ cząst}^{-1} \text{ s}^{-1}$
10.3-4	Usuwanie rodnika nadtlenowodorowego w reakcji z tlenkiem azotu	$HO_2^{\cdot} + NO \rightarrow NO_2 + OH^{\cdot}$	$k_4 = 8.5 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ cząst}^{-1} \text{ s}^{-1}$
10.3-5	Fotodysocjacja nadtlenku wodoru	$H_2O_2 + h\nu \rightarrow HO_2^{\cdot} + H_2O^{\cdot}$	$j_s = j_{n5} \cdot I_n(t)$, gdzie $j_{n5} = 1.21 \cdot 10^{-6} \div 1.35 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$, $I_n(t)$ – unormowana krzywa natężenie promieniowania słonecznego w funkcji czasu.
10.3-6	Tworzenie rodnika nadtlenowodorowego w reakcji z benzenem	$benzen + OH^{\cdot} \rightarrow HO_2^{\cdot} + \text{produkty}^4$	$k_6 = 1.23 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ cząst}^{-1} \text{ s}^{-1}$

² współczynniki szybkości reakcji dla T=298K

³ hν dla 190-350 nm (De More i in., 1994).

10.3-7	Tworzenie rodnika nadtlenowodorowego w reakcji z toluenem	$\text{toluen} + \text{OH}^\cdot \rightarrow \text{HO}_2^\cdot + \text{produkty}^5$	$k_7 = 5.96 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ cząst}^{-1} \text{ s}^{-1}$
10.3-8	Tworzenie rodnika nadtlenowodorowego w reakcji z ksylenem	$\text{ksylen} + \text{OH}^\cdot \rightarrow \text{HO}_2^\cdot + \text{produkty}^6$	$k_8 = 23.6 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ cząst}^{-1} \text{ s}^{-1}$
10.3-9	Tworzenie rodnika nadtlenowodorowego w reakcji fotolizy formaldehydu	$\text{HCHO} + h\nu \rightarrow \text{HO}_2^\cdot + \text{CO}_2^7$	$j_9 = j_{9p} \cdot I_n(t)$, gdzie $j_{9p} = 3.55 \cdot 10^{-5} \div 6.53 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$, $I_n(t)$ – unormowana krzywa natężenie promieniowania słonecznego w funkcji czasu.
10.3-10 10.3-11	Tworzenie rodnika hydroksylowego w reakcji fotolizy ozonu w obecności wody	$\text{O}_3 + h\nu \rightarrow (\text{O}^1\text{D}) + \text{O}_2^8$ $(\text{O}^1\text{D}) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{OH}^\cdot$	$j_{10} = j_{10p} \cdot I_n(t)$, gdzie $j_{10p} = 4.32 \cdot 10^{-5} \div 7.82 \cdot 10^{-8} \text{ s}^{-1}$ $I_n(t)$ – unormowana krzywa natężenie promieniowania słonecznego w funkcji czasu. $k_{11} = 2.2 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ cząst}^{-1} \text{ s}^{-1}$

Na podstawie przedstawionych reakcji otrzymać można następujące równanie dla czasowych zmian stężeń nadtlenku wodoru:

$$\frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} = k_2[\text{HO}_2^\cdot][\text{HO}_2^\cdot] - k_3[\text{H}_2\text{O}_2][\text{OH}^\cdot] - j_5[\text{H}_2\text{O}_2] - \frac{v_d}{H}[\text{H}_2\text{O}_2] \quad (10.3-1).$$

Ze względu na istotną rolę w produkcji nadtlenku wodoru rodników wodoronadtlenowych i wodorotlenowych do układu równań włączono równania opisujące czasowe zmiany ich koncentracji. W przypadku rodników wodoronadtlenowych wyznaczone na podstawie reakcji (10.3-1)-(10.3-11) równanie przyjmie postać:

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{HO}_2^\cdot]}{dt} = & k_1[\text{CO}][\text{OH}^\cdot] + k_3[\text{H}_2\text{O}_2][\text{OH}^\cdot] - k_4[\text{NO}_2][\text{HO}_2^\cdot] + k_6[\text{benzen}][\text{OH}^\cdot] \\ & + k_7[\text{toluen}][\text{OH}^\cdot] + k_8[\text{ksylen}][\text{OH}^\cdot] + j_9[\text{HCHO}] \end{aligned} \quad (10.3-2).$$

Dla reakcji w których powstaje rodnik nadtlenowodorowy istotna jest szybkość powstawania rodnika hydroksylowego. Najważniejszym źródłem $\text{OH}^\cdot$ w ciągu dnia jest reakcja wzbudzonego atomu tlenu z cząsteczką wody (reakcja 10.3-11) poprzedzona fotolizą

⁴ $\text{C}_6\text{H}_6 + \text{OH} \Rightarrow \text{HO}_2 + \text{XO}_2 + \text{cres}$; XO_2 - produkty utleniania powstałe w układzie NO-NO_2 , cres- krezol ($\text{C}_6\text{H}_6\text{CH}_3\text{OH}$) i inne wyższe fenole (SYSAPP,1996);

⁵ $\text{C}_6\text{H}_6\text{CH}_3 + \text{OH} \Rightarrow 0.44\text{HO}_2 + 0.08\text{XO}_2 + 0.36 \text{ cres} + 0.56 \text{ TO}_2$; gdzie:, TO_2 - rodnik hydroksytoluenowe (SYSAPP,1996);

⁶ $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2 + \text{OH} \Rightarrow 0.7\text{HO}_2 + 0.5\text{XO}_2 + 0.2 \text{ cres} + 0.8 \text{ mgly} + 1.1 \text{ par} + 0.3 \text{ TO}_2$; XO_2 - jw., cres- jw., mgly - metyloglioksal (CH_3COCOH), par- parafiny (C-C), TO_2 - jw.;

⁷ $h\nu$ dla 301-356 nm (De More i in, 1994)

cząsteczki ozonu (reakcja 10.3-10). Równanie na szybkość zmian stężenia rodnika hydroksylowego w reakcji (10.3-11) można zatem zapisać:

$$\frac{d[OH^\cdot]}{dt} = k_{11}[O^1D][H_2O] \quad (10.3-3),$$

gdzie szybkość zmian stężeń wzbudzonego atomu (O^1D):

$$\frac{d[O^1D]}{dt} = j_{10}[O_3] - k_{11}[O^1D][H_2O] \quad (10.3-4).$$

Ze względu na to, że koncentracja wzbudzonego atomu (O^1D) powstałego w reakcji (10.3-10) jest kilka rzędów wielkości niższa niż koncentracja reszty rozważanych związków, przyjąć można tzw. przybliżenie stanu stacjonarnego (Finlayson-Pitts i Pitts, 1986, Seinfeld i Pandis, 1998):

$$\frac{d[O^1D]}{dt} = 0 \quad (10.3-5).$$

Wtedy równanie (10.3-4) przyjmuje postać:

$$0 = j_{10}[O_3] - k_{11}[O^1D][H_2O] \quad (10.3-6),$$

czyli

$$[O^1D] = \frac{j_{10}[O_3]}{k_{11}[H_2O]} \quad (10.3-7).$$

Ostatecznie podstawiając wyrażenie (10.3-7) do równania (10.3-4) otrzymuje się równanie opisujące zmianę stężeń rodnika OH w reakcjach (10.3-10) i (10.3-11):

$$\frac{d[OH^\cdot]}{dt} = j_{10}[O_3] \quad (10.3-8).$$

Dzięki temu sumaryczne równanie opisujące szybkość reakcji powstawania rodników hydroksylowych przyjmuje postać :

$$\frac{d[OH^\cdot]}{dt} = j_{10}[O_3] - k_1[CO][OH^\cdot] - k_3[H_2O_2][OH^\cdot] + k_4[NO][HO_2^\cdot] - k_6[benzen][OH^\cdot] - k_7[toluen][OH^\cdot] - k_8[ksylen][OH^\cdot] \quad (10.3-9)$$

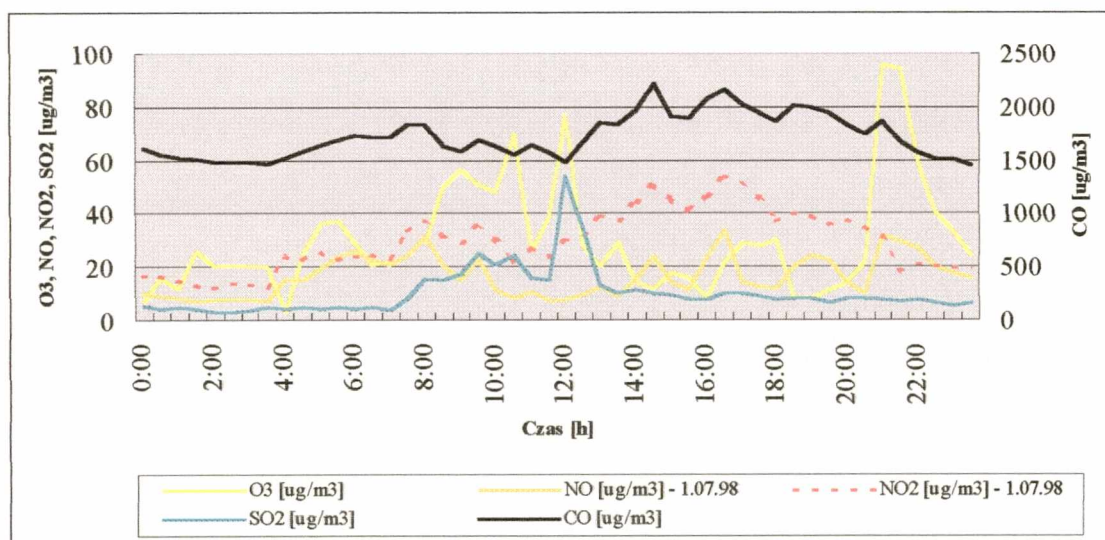
Rozwiązanie układu równań (10.3-1) (10.3-2) i (10.3-9) pozwala na obserwację czasowych zmian koncentracji nadtlenu wodoru.

⁸ $h\nu$ dla 305-320 nm (De More i in, 1994).

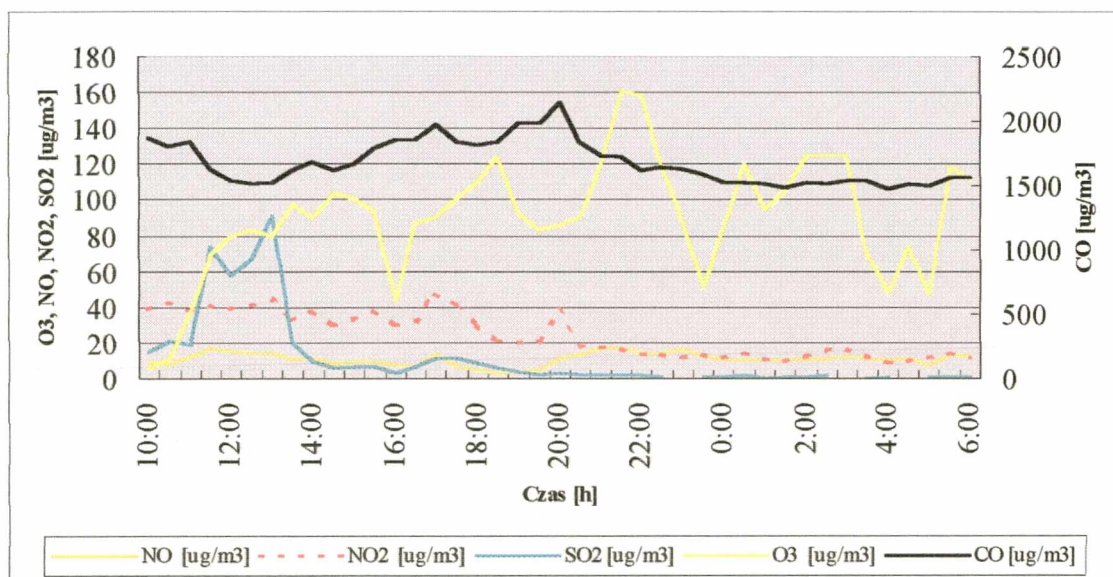
Dla numerycznego całkowania układu równań różniczkowych zwyczajnych typu „stiff”, przedstawionych w rozdziale 10.2.1 oraz 10.3.1, zastosowano metodę LSODE (Livermore Solver for Ordinary Differential Equations).

10.3.2. Dane wejściowe do modelu

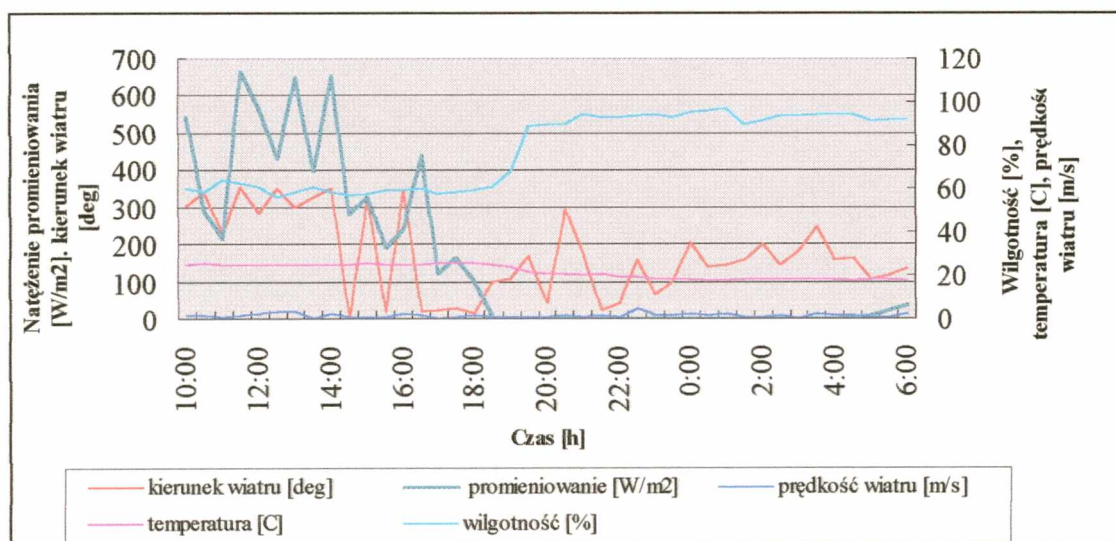
Spośród wielu dni pomiarowych jako przykładowe wybrano dwa dni: 1.07.1998 oraz 22/23.07.1998. 1 lipca charakteryzował się dość dużą zmiennością natężenia promieniowania (rysunek 10.2.2-1) oraz mierzonych zanieczyszczeń gazowych (rysunek 10.3.2.-1). Natomiast w nocy z 22/23 lipca 1998 roku zaobserwowano maksymalną wartość stężeń nadtlenu wodoru (ok. $62 \mu\text{g}/\text{m}^3$) w około 1.5h po maksimum koncentracji ozonu ($161 \mu\text{g}/\text{m}^3$) oraz 3h po zarejestrowanym w ciągu dnia najwyższym stężeniu tlenku węgla ($2150 \mu\text{g}/\text{m}^3$). Przebieg 30-min stężeń zanieczyszczeń gazowych oraz parametrów meteorologicznych zmierzonych 22/ 23 lipca przedstawiono na rysunkach 10.3.2-2 i 10.3.1-3.



Rysunek 10.3.2-1. Zmierzone 1.07.1998 30-min stężenia zanieczyszczeń gazowych .



Rysunek 10.3.2-2. Zmierzone 22/ 23.07.1998 30-min stężenia zanieczyszczeń gazowych .



Rysunek 10.3.2-3 Parametry meteorologiczne zarejestrowane 22/ 23.07.1998.

Jako wartości koncentracji tlenku węgla, tlenku azotu, ozonu i promieniowania przyjęto dane pomiarowe (rysunki 10.2.2-1, 10.3.2-1, 10.3.2-2 i 10.3.-3). Pozostałe wartości początkowe wprowadzane do modelu zamieszczono w tabeli 10-3.2-1.

Stałe szybkości reakcji dla temperatury równej 298K zestawiono w tabeli 10.3.1-1.

Tabela 10.3.2-1. Dane wejściowe do modelu przemian nadtlenku wodoru w fazie gazowej atmosfery

	1.07.1998	22/23.07.1998
Stężenie początkowe, $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (cząst./ cm^3)		
Nadtlenek wodoru	0.05 (5.83E+8)	0.05 (5.83E+8)
Formaldehyd	1.39 (2.08E+10)	132.08 (1.98E+12)
Rodnik hydroksylowy	10.70E-6 (5.00E+5)	10.70E-6 (5.00E+5)
Benzen	1.15 (2.99E+9)	1.15 (2.99E+9)
Prędkość osiadania, cm/ s	1.00	1.00
Wysokość warstwy mieszania, m	1000	1000

Stężenia rodników hydroksylowych oraz formaldehydu przyjęto na podstawie przeglądu literaturowego (tabela 10.3.2-2).

Tabela 10.3.2-2. Zmierzone i oszacowane na świetle stężenia rodników hydroksylowych, nadtlenowodorowych i formaldehydu.

Zanieczyszczenie	Zakres stężeń, $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (cząst./ cm^3)	Odnosiłnik literaturowy
OH	$4.30 \cdot 10^{-6} - 21.40 \cdot 10^{-6}$ ($2.0 \cdot 10^5 - 10^6$)	Comes i in., 1992; Eisele, 1995; Eisele i Tanner, 1991; Enhalt i in., 1991; Felton i in., 1990; Hard i in., 1992; Hofzumahaus i in., 1991; Mount i Eisele, 1992;
HO ₂	$80.70 \cdot 10^{-6} - 66.90 \cdot 10^{-3}$ ($10^6 - 8.3 \cdot 10^8$)	Enhalt i in., 1991; Madronich i Calvert, 1990; Mihelcic i in., 1990
HCHO	$1.39 - 133.40$ ($2.08 \cdot 10^{10} - 2.0 \cdot 10^{12}$)	Bowman i Seinfeld, 1994a; Enhalt i in., 1991; Seinfeld i Pandis, 1998

10.3.3. Wyniki obliczeń i ich dyskusja

Na rysunkach 10.3.3-1 oraz 10.3.3-2 przedstawiono rezultaty dopasowania modelu do danych pomiarowych.

Z przedstawionych obliczeń widać, że proponowany model chemiczny daje możliwość oceny zachowania stężeń nadtlenku wodoru nie tylko w ciągu dnia, ale także w godzinach nocnych. Różnice pomiędzy uzyskanymi wartościami modelowymi a pomiarowymi, zwłaszcza lokalne maksima (rysunek 10.3.3-1), które nie zostały zarejestrowane podczas pomiarów prawdopodobnie są wynikiem nie uwzględnienia mechanizmów chemicznych związanych z procesami przenikania nadtlenku wodoru z fazy gazowej do wodnej i utleniania dwutlenku siarki w tejże fazie. Ze względu na dużą stałą Henry'ego nadtlenek wodoru może bowiem w warunkach podwyższonej wilgotności powietrza, znacznie szybciej niż ozon, przenikać do fazy ciekłej atmosfery.

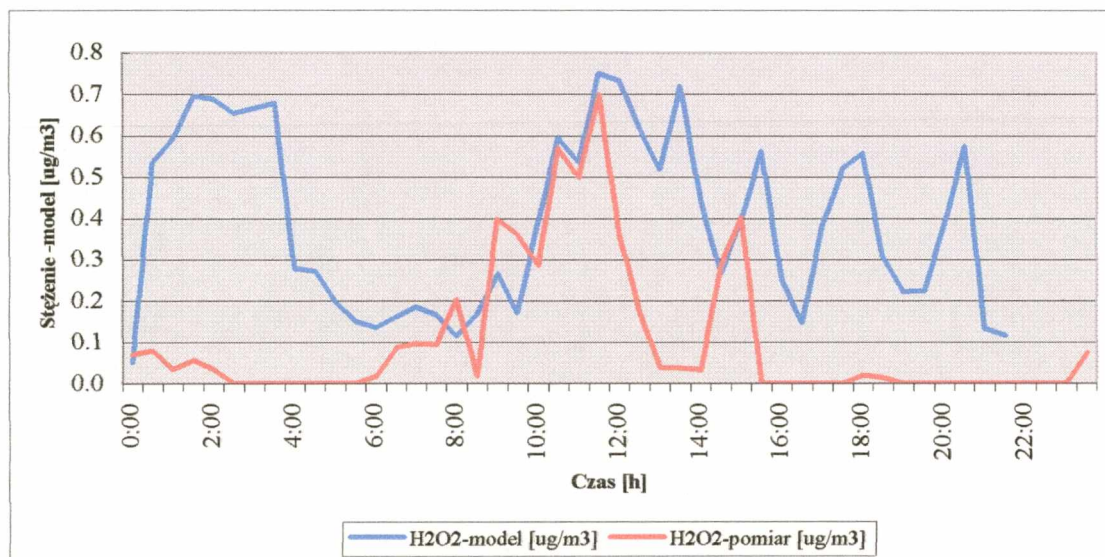
Proste obliczenia szybkości reakcji utleniania dwutlenku siarki do jonów siarczanowych w obecności nadtlenku wodoru i ozonu, dla założeń⁹:

- stanu równowagi pomiędzy fazą ciekłą a gazową,
- wartości pH równej kolejno 3, 4.5, 6.5,
- maksymalnych, średnich i minimalnych stężeń nadtlenku wodoru i ozonu,
- wartości temperatury równej 298 K,
- wartości stężeń dwutlenku siarki zarejestrowanych we Wrocławiu w trakcie prowadzonych badań w latach 1998-2001,

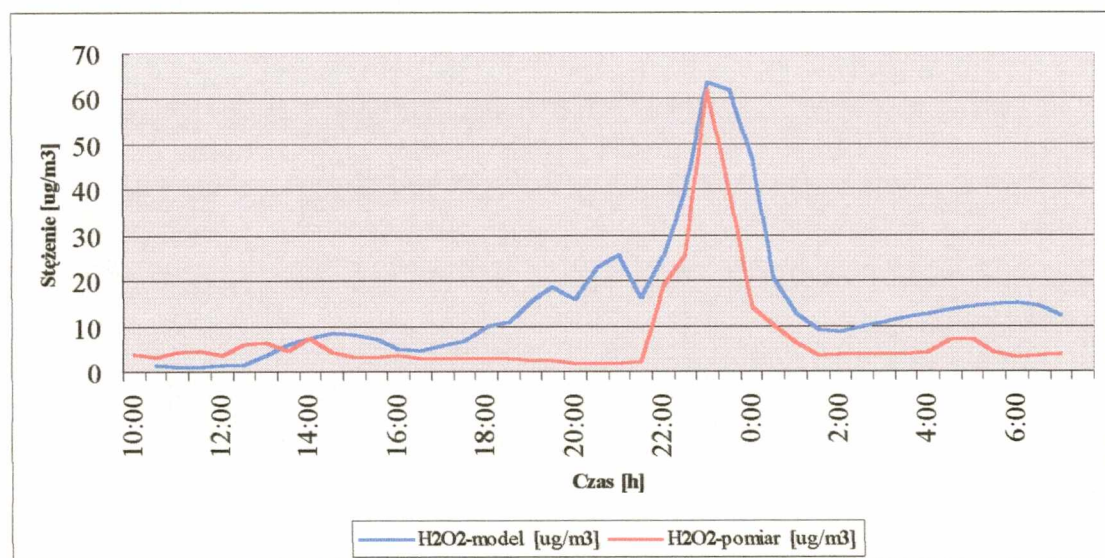
wskazały, że przy obserwowanych w kolejnych latach we Wrocławiu stężeniach SO₂, największe znaczenie w procesie utleniania, dla wszystkich wartości pH ma nadtlenek

⁹ Tok przeprowadzonych obliczeń przedstawiono w załączniku 6.

wodoru. Zatem rozbieżności pomiędzy wynikami obliczonymi za pomocą modelu a pomiarami w warunkach dużej wilgotności powietrza i obserwowalnego spadku stężeń dwutlenku siarki są uzasadnione.



Rysunek 10.3.3-1. Wynik dopasowania modelu do danych pomiarowych z dnia 1.07.1998.



Rysunek 10.3.3-2. Wynik dopasowania modelu do danych pomiarowych z dnia 22/23.07.1998

Aby ocenić, w jakim stopniu zwiększenie stężeń tlenu węgla i ozonu oraz zmniejszenie koncentracji tlenu azotu wpływać mogło na ilość nadtlenu wodoru powstałego 1 i 22/ 23 lipca do opracowanego modelu wprowadzono kolejno:

- stałe wartości (średnia: CO-śr, maksimum: CO-max) chwilowych stężeń tlenu węgla z wartościami stężeń ozonu i tlenu azotu zmierzonymi w czasie rzeczywistym,

- stałe wartości (średnia: O_3 -śr, maksimum: O_3 -max) chwilowych stężeń ozonu z wartościami stężeń tlenku węgla i tlenku azotu zmierzonymi w czasie rzeczywistym,
- stałe wartości (średnia: NO -śr, minimum: NO -min) stężeń tlenku azotu z wartościami stężeń ozonu i tlenku węgla zmierzonymi w czasie rzeczywistym.

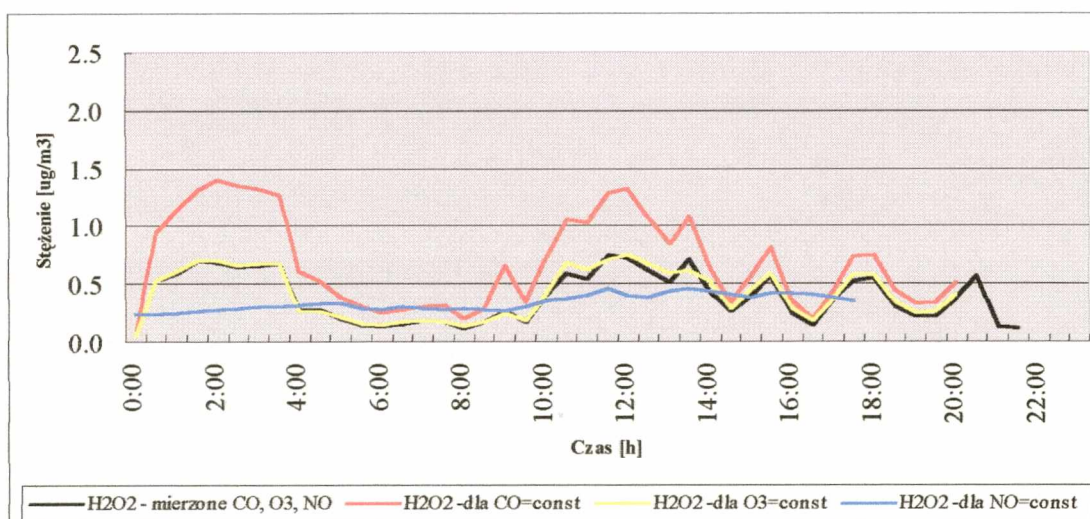
Na przykład, dla 1 lipca zakładając średnie stężenie CO równe $1721 \mu g/m^3$ równocześnie do modelu wprowadzono mierzone w czasie rzeczywistym stężenia ozonu i tlenku azotu.

Średnie i maksymalne wartości stężeń ozonu i tlenku węgla, średnie i maksymalne wartości koncentracji tlenku azotu zmierzone 1 i 22/23 lipca zestawiono w tabeli 10.3.3-1. Jako wartości początkowe założono stężenia formaldehydu $[HCHO]_{(1.07.98)}=1.39 \mu g/m^3$, $[HCHO]_{(22/23.07.98)}=132.08 \mu g/m^3$ oraz stężenia benzenu $[B]=1.15 \mu g/m^3$.

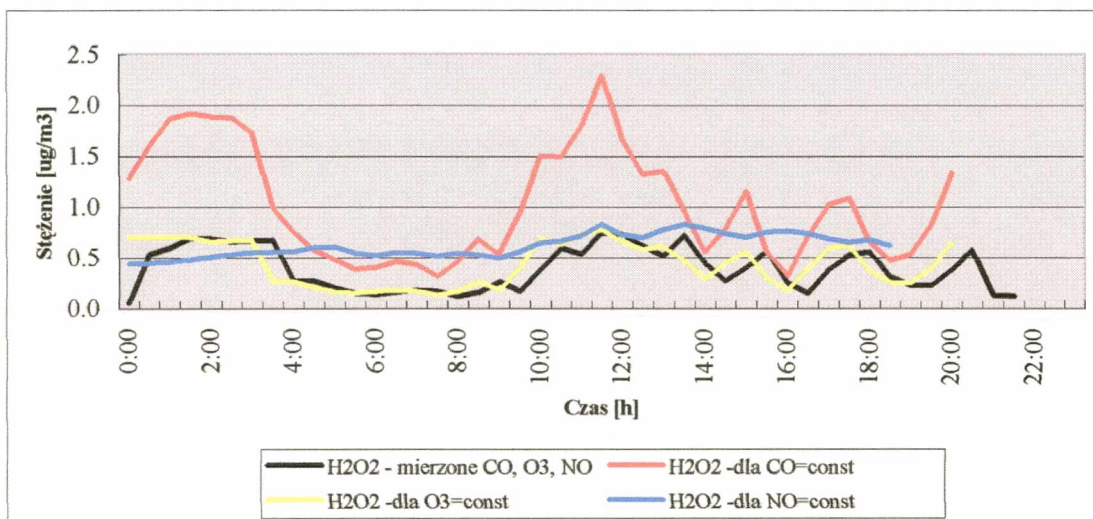
Tabela 10.3.3-1. Średnie oraz maksymalne 30-min stężenia tlenku węgla, ozonu, średnie i minimalne wartości stężeń tlenku azotu zmierzone 1.07. i 22/23.07.1998 roku oraz założone.

	CO -śr, $\mu g/m^3$ (cząst/ cm^3)	O_3 -śr, $\mu g/m^3$ (cząst/ cm^3)	NO -śr, $\mu g/m^3$ (cząst/ cm^3)
1.07.1998	1721 (2.92E+13)	30 (1.57E+11)	16 (2.94E+11)
22/23.07.1998	1682 (2.89E+13)	89 (5.21E+11)	11 (1.65E+11)
	CO -max, $\mu g/m^3$ (cząst/ cm^3)	O_3 -max, $\mu g/m^3$ (cząst/ cm^3)	NO -min, $\mu g/m^3$ (cząst/ cm^3)
1.07.1998	2217 (3.81E+13)	96 (5.62E+11)	7 (1.075+10)
22/23.07.1998	2150 (3.70E+13)	161 (9.43E+11)	3 (4.49E+10)

Przykładowe wyniki obliczeń dla 1 lipca przedstawiono na rysunkach 10.3.3-3 i 10.3.3-4.



Rysunek 10.3.3-3. Wyniki dopasowania modelu dla założonych stałych średnich stężeń CO , O_3 i NO , 1.07.1998.



Rysunek 10.3.3-4. Wyniki dopasowania modelu dla założonych stałych maksymalnych stężeń CO, O₃ i minimalnych stężeń NO, 1.07.1998.

Przeprowadzone obliczenia wskazały, że dla wybranych dni zwiększenie stężenia tlenku węgla z wartości średniej do maksymalnej ($\Delta\text{CO}_{(1.07.)}=496 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $\Delta\text{CO}_{(22/23.07.)}=468 \mu\text{g}/\text{m}^3$) wywoła wzrost stężeń nadtlenu wodoru o około 30-40%. Natomiast zwiększenie stężeń ozonu $\Delta\text{O}_3_{(1.07.)}=66 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $\Delta\text{O}_3_{(22/23.07.)}=72 \mu\text{g}/\text{m}^3$ spowoduje zmianę koncentracji nadtlenu wodoru o około 8%. Obniżając stężenie tlenku azotu o $\Delta\text{NO}_{(1.07.)}=9 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $\Delta\text{NO}_{(22/23.07.)}=8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ uzyskano wzrost koncentracji nadtlenu wodoru o ponad 45%.

Z przeprowadzonych obliczeń wynika, że w wybranych do analizy dniach istotne znaczenie w powstawaniu nadtlenu wodoru odgrywać mogła reakcja tlenku węgla z rodnikami hydroksylowymi (reakcja 10.3-1), a ponad dwukrotne zmniejszenie stężeń tlenku azotu wpływać mogło dodatkowo na bilans nadtlenu wodoru w fazie gazowej atmosfery.

10.4. Podsumowanie

W przypadku ozonu opracowany model chemiczny pozwolił dość dobrze określić maksimum stężenia ozonu w ciągu dnia. Dla godzin dziennych odzwierciedlił wpływ warunków miejskich na procesy powstawania i niszczenia ozonu z udziałem tlenków azotu i promieniowania słonecznego. Różnice pomiędzy uzyskanymi wartościami modelowymi a pomiarowymi pojawiły się w godzinach wieczornych i nocnych, gdy procesy fotochemiczne nie przebiegają. Podwyższone stężenia ozonu w tym czasie były prawdopodobnie wynikiem adwekcji mas powietrza z innego rejonu.

Stworzony natomiast dla nadtlenu wodoru model chemiczny dał możliwość oceny zachowania stężeń nadtlenu wodoru nie tylko w ciągu dnia, ale także w godzinach nocnych. Różnice pomiędzy uzyskanymi wartościami modelowymi a pomiarowymi, zwłaszcza lokalne maksima, które nie zostały zarejestrowane podczas pomiarów prawdopodobnie są wynikiem nie uwzględnienia mechanizmów chemicznych związanych z procesami przenikania nadtlenu wodoru z fazy gazowej do wodnej i utleniania dwutlenku siarki w tejże fazie. Ze względu na dużą stałą Henry'ego nadtlenek wodoru może bowiem w warunkach podwyższonej wilgotności powietrza, znacznie szybciej niż ozon, przenikać do fazy ciekłej atmosfery. Zatem rozbieżności pomiędzy wynikami obliczonymi za pomocą modelu a pomiarami w warunkach dużej wilgotności powietrza i obserwowalnego spadku stężeń dwutlenku siarki są uzasadnione.

Pomimo swej prostoty opracowane modele przemian chemicznych dają możliwość opisu procesów powstawania i usuwania związków utleniających w fazie gazowej powietrza we Wrocławiu. Można je zatem zastosować do prognoz stężeń ozonu i nadtlenu wodoru w atmosferze miejskiej, szczególnie na obszarach, gdzie informacje o stężeniach związków utleniających pochodzące z sieci monitoringu są niepełne

11. Podsumowanie i wnioski końcowe

Zmierzone, w sezonach letnich i zimowych 1998-2001, stężenia ozonu mieściły się odpowiednio w zakresie od 1 do 202 oraz od 1 do 114 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. W przypadku nadtlenu wodoru w sezonach letnich zarejestrowano stężenia z przedziału od 0.35 do 61.84 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, natomiast w sezonach zimowych od 0.35 do 5.96 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Maksymalne koncentracje ozonu i nadtlenu wodoru odnotowano w lipcu 1998 roku. Tego lata zarejestrowano również najwyższe wartości promieniowania słonecznego. Zaobserwowano także, że w lecie 1998 roku podwyższonym stężeniom ozonu i nadtlenu wodoru w powietrzu we Wrocławiu towarzyszyła pogoda wyżowa, małe prędkości wiatru oraz podwyższone temperatury powietrza.

Analiza wyników przy użyciu techniki regresji wykazała, że w sezonach letnich najsilniejszy związek istniał między stężeniem ozonu i nadtlenu wodoru a *promieniowaniem słonecznym i temperaturą*. W większości przypadków stwierdzono korelację dodatnią. Oznaczało to, że dzienne maksimum stężeń zanieczyszczeń przypadało w godzinach południowo-południowych, a minimum w godzinach nocnych.

Procesy fotochemiczne w atmosferze mają charakter rodnikowy. W związku z tym przebieg ich ściśle zależy od dawki promieniowania słonecznego, które zdoła przedostać się przez wyższe warstwy atmosfery. W uzyskanych dobowych przebiegach stężeń ozonu i nadtlenu wodoru w większości przypadków zauważono, że jednym z istotnych czynników decydującym o zmianach jego stężenia było właśnie natężenie promieniowania słonecznego.

Wzrost stężeń substancji utleniających wraz z temperaturą może być wynikiem wielu czynników. Z punktu widzenia meteorologii, wysoka temperatura jest często związana z oddziaływaniem ośrodka wysokiego ciśnienia, a więc ze stagnacyjnymi warunkami w atmosferze, które prowadzą do wytworzenia się górnej inwersji temperatury ograniczającej warstwę mieszania i stąd do wzrostu stężeń ozonu i nadtlenu wodoru w powietrzu przy powierzchni ziemi. Z kolei z punktu widzenia chemii, przemiany fotochemiczne przebiegają szybciej w warunkach większego nasłonecznienia (pojawiają się rodniki w wyższych stężeniach). Natomiast niskie temperatury w ciągu dnia sprzyjają przemianom NO_x do trwałych związków (kwas azotowy, PAN i inne), a więc wpływają na obniżenie stężeń ozonu i nadtlenu wodoru wskutek zaniku z powietrza wolnych rodników (Siliman i Samson, 1995).

Zależności stężeń ozonu i nadtlenu wodoru od *wilgotności* mogły wynikać z silnej korelacji temperatury od wilgotności względnej. W zjawisku tym rolę odgrywała również duża rozpuszczalność H_2O_2 , która powodowała przenikanie tego związku z fazy gazowej do fazy

ciekłej i stąd rejestrowano obniżenie stężenia w fazie gazowej. Podobne trendy były obserwowane przez Olszynę i in. (1988) oraz Sakugawę i Kaplana (1990).

Głównym źródłem rodników nadtlenowodorowych w zanieczyszczonej atmosferze jest fotoliza formaldehydu (Calvert i Stockwell, 1983), natomiast w atmosferze ubogiej w NO_x fotoliza ozonu z następującą po niej reakcją rodników wodorotlenowych z CO (Kleiman, 1986). Dlatego też korelacje między stężeniami ozonu i nadtlenkiem wodoru były niejednoznaczne. Tylko przy niskich stężeniach NO, w atmosferze, stężenia nadtlenku wodoru były dodatnio skorelowane ze stężeniami ozonu. Z drugiej strony ujemne wartości współczynnika korelacji między stężeniami ozonu i nadtlenku wodoru mogły wynikać z przesunięcia maksimum koncentracji nadtlenku wodoru względem maksimum koncentracji ozonu, które tłumaczy się tym, że w pierwszej kolejności w powietrzu zachodzi proces tworzenia ozonu, a dopiero gdy stężenie NO_x obniży się zachodzi samoreakcja pomiędzy rodnikami nadtlenowodorowymi (Das i Aneja, 1994).

Wiele wcześniejszych badań wykazało, że wysokie stężenia NO_x ograniczają tworzenie się nadtlenku wodoru, bowiem tlenki te wchodzą w reakcje z wolnymi rodnikami (Kleinman, 1986, Stockwell, 1986). W większości przypadków stwierdzono korelację ujemną, co potwierdzało przebieg powyższego procesu.

W czerwcu 2000 roku stwierdzono dodatnią zależność pomiędzy stężeniami ozonu i nadtlenku wodoru a mierzonymi węglowodorami. Silnie dodatnie korelacje benzenu, toluenu i ksylenu z nadtlenkiem wodoru wytłumaczyć można ich rolą w powstawaniu rodników wodoronadtlenowych na drodze reakcji związków organicznych – rodnik hydroksylowy. Jednoczesny wzrost stężeń ozonu wraz ze wzrostem stężeń związków organicznych może potwierdzać tezę, że w ciągu dnia procesy usuwania związków aromatycznych w fazie gazowej zachodzą głównie przy udziale rodników hydroksylowych.

W sezonach zimowych najsilniejsze ujemne korelacje pomiędzy stwierdzono dla stężeń ozonu i nadtlenku wodoru a stężeniami tlenu węgla, benzenu, toluenu i ksylenu, tlenków azotu oraz koncentracją dwutlenku siarki tj. głównie dla zanieczyszczeń, których występowanie jest ściśle związane przede wszystkim z procesami spalania węgla, a zatem z energetyką zawodową i lokalnymi kotłowniami.

Na podstawie przebiegu stężeń ozonu i nadtlenku wodoru w sezonach letnich 1998 i 2000 roku zidentyfikowano dni, podczas których przebieg stężeń mógłby wskazywać na występowanie sytuacji smogowych we Wrocławiu. Były to dni solarne (maksymalne wartości natężenia promieniowania ok. 800 – 1045 W/m²) o temperaturach powietrza 20 – 30° C i prędkościach wiatru z przedziału 1-3 m/s. W ciągu wszystkich wybranych dni lipca 1998 oraz

czerwca i sierpnia 2000 roku zauważalne było maksimum stężeń ozonu i nadtlenu wodoru w godzinach południowych lub wczesno- popołudniowych. W tych dniach obserwowano również podwyższone stężenia ozonu i nadtlenu wodoru występujące w godzinach wieczornych i nocnych, kiedy procesy fotochemiczne nie przebiegają. Jednak w tych dniach wieczorem przed zarejestrowanymi maksimumami stężeń ozonu obserwowano zmianę kierunku wiatru: dla 1 lipca z sektora NE na SW, dla 13 lipca z kierunku SE na SW oraz dla 9 czerwca E na S, co może sugerować, że źródłem ozonu w godzinach wieczornych we Wrocławiu był prawdopodobnie napływ mas powietrza bogatych w ozon, a pochodzących z innego rejonu.

Wybrane i omówione sytuacje wskazały na fotochemiczne pochodzenie ozonu i nadtlenu wodoru w powietrzu. Łącznie z podwyższoną temperaturą i stagnacją w atmosferze rozkład koncentracji tlenków azotu, ozonu i nadtlenu wodoru w powietrzu wskazał na możliwość zaistnienia sytuacji smogowych w atmosferze Wrocławia.

Dla dni smogowych opracowano model regresji wielowymiarowej. Przeprowadzone obliczenia wskazały, że model ten sprawdza się tylko dla zamkniętego zbioru obserwacji, na podstawie których został opracowany. Nie miał on jednak charakteru ogólnego. Dlatego dalsze rozważania poszły w kierunku opisu kinetyki chemicznej uwzględniającej podstawowe procesy powstawania i usuwania ozonu oraz nadtlenu wodoru w fazie gazowej atmosfery. Model chemiczny przetestowano dla wybranych dni pomiarowych z 1998 i 2000 roku.

W przypadku ozonu opracowany model kinetyki chemicznej pozwolił dość dobrze określić maksimum stężenia ozonu w ciągu dnia. Dla godzin dziennych odzwierciedlił wpływ warunków miejskich na procesy powstawania i destrukcji ozonu z udziałem tlenków azotu i promieniowania słonecznego. Różnice pomiędzy zmierzonymi i zamodelowanymi wartościami stężeń ozonu pojawiły się w godzinach nocnych, gdy procesy fotochemiczne nie przebiegają.

Stworzony natomiast dla nadtlenu wodoru model kinetyki chemicznej dał możliwość oceny zachowania stężeń nadtlenu wodoru nie tylko w ciągu dnia, ale także w godzinach nocnych. Różnice pomiędzy uzyskanymi wartościami modelowymi a pomiarowymi, zwłaszcza lokalne maksima, które nie zostały zarejestrowane podczas pomiarów były prawdopodobnie wynikiem nie uwzględnienia mechanizmów chemicznych związanych z procesami przenikania nadtlenu wodoru z fazy gazowej do wodnej i utleniania dwutlenku siarki w tejże fazie.

Przeprowadzone w powietrzu we Wrocławiu pomiary pozwoliły również na ocenę znaczenia ozonu i nadtlenu wodoru w procesach konwersji dwutlenku siarki do jonów siarczanowych. I tak, wyniki obliczeń szybkości utleniania dwutlenku siarki do jonów siarczanowych potwierdziły, że przy obserwowanych w kolejnych latach we Wrocławiu

stężeniach dwutlenku siarki, największe znaczenie w procesie utleniania, dla założonych wartości wszystkich pH, do jonów siarczanowych mógł mieć nadtlenek wodoru.

Zorganizowane we Wrocławiu badania pozwoliły na zebranie danych eksperymentalnych dotyczących stężeń ozonu i nadtlenu wodoru w fazie gazowej atmosfery. Podkreślić należy, że pomiary koncentracji nadtlenu wodoru w powietrzu, w sezonach letnich i zimowych, nie były do tej pory przeprowadzane w Polsce.

Wnioski końcowe

Przeprowadzone badania wskazały, że podwyższonym stężeniom ozonu i nadtlenu wodoru w powietrzu we Wrocławiu towarzyszyły: pogoda wyżowa, małe prędkości wiatru oraz podwyższone wartości natężenia promieniowania słonecznego i temperatury powietrza.

Spośród czynników chemicznych najważniejszymi w procesach powstawania i usuwania ozonu w fazie gazowej atmosfery Wrocławia okazały się tlenki azotu. W przypadku nadtlenu wodoru były to: tlenek węgla, ozon i tlenek azotu. Ważnym czynnikiem determinującym procesy powstawania nadtlenu wodoru w powietrzu we Wrocławiu mógł być również formaldehyd. Aby jednak potwierdzić ostatecznie znaczenie formaldehydu w tworzeniu nadtlenu wodoru niezbędnym jest zorganizowanie w przyszłości badań obejmujących pomiar i analizę rozkładu stężeń HCHO w powietrzu we Wrocławiu.

Jako główne czynniki fizycznymi determinujące stężenie związków utleniających w powietrzu we Wrocławiu zidentyfikowano: natężenie promieniowanie słonecznego, temperaturę i wilgotność powietrza.

Pomimo tego, że opracowane modele chemiczne dały w przybliżony sposób możliwość opisu procesów powstawania i usuwania ozonu i nadtlenu wodoru w fazie gazowej powietrza we Wrocławiu, to jednak do kompleksowej oceny możliwości powstawania smogu utleniającego oraz podjęcia decyzji o ogłoszeniu sytuacji nadzwyczajnej na określonym obszarze miasta niezbędne jest rozszerzenie zakresu pomiarów i badań modelowych, przede wszystkim o formaldehyd oraz uwzględnienie procesów zachodzących w ciekłej i stałej fazie aerozolu atmosferycznego.

Dalszych wyjaśnień wymagają również epizody podwyższonych stężeń związków utleniających pojawiające się w godzinach wieczornych i nocnych we Wrocławiu. Nie można ich bowiem wyjaśnić lokalnie przebiegającymi procesami fotochemicznymi. I chociaż w wybranych dniach przed zarejestrowanymi maksimami stężeń ozonu i nadtlenu wodoru obserwowano zmiany kierunku wiatru, to tezę, że źródłem związków utleniających w

godzinach wieczornych we Wrocławiu jest napływ mas powietrza z terenów poza miastem należy ostatecznie potwierdzić. W tym celu niezbędnym jest zorganizowanie pomiarów terenowych, które pozwoliłyby na równoczesną rejestrację i porównanie stężeń ozonu oraz nadtlenu wodoru w powietrzu we Wrocławiu i poza granicami miasta. Dodatkowo dokonane jednocześnie, w wybranych punktach na obszarze aglomeracji miejskiej i poza nią, pomiary podstawowych parametrów meteorologicznych pozwoliłyby na potwierdzenie roli procesów adwekcji w epizodach podwyższonych stężeń związków utleniających.

12. Literatura

- Albert-Levy (1878): *Analyse de l' air*. W: Annulaire de' l Obser. de Montsouris. pp. 495-505. Gauthier-Villars, Paris.
- Ames, D.L., L.E. Roberts, Webb A.H.: *An automatic rain gauge for the continuos determination of precipitation chemistry during rain events*. CERL Note No. RD/L/2478/N83, 1983.
- Andino J.M., Smith J.N., Flagan R.C., Goddard W.A., Seinfeld J.H. (1996): *Mechanism of atmospheric photooxidation of aromatics: a theoretical study*. J. Phys. Chem., Vol. 100, pp. 10967- 10980.
- Aneja V.P., Businger S., Li Z., Caiborn C.S., Murthy A. (1991): *Ozone climatology at high elevations in the southern Appalachians*. J. Geophys. Res., Vol. 96, pp. 1007-1021.
- ApSimon H.M. (ed.): *Emission Abatement Strategies and the Environment*. Final Report. E.C. Programme for Co-Operation in Science and Technology.
- Aoyanagi S., Mitsushima H. (1985): *Determination of hydrogen peroxide by chemiluminescence*. J. Poll., Vol 62, pp. 123-336.
- Aschmann S.M., Atkinson R. (1994): *Formation yields of methyl vinyl ketone and methacrolein from gas-phase reaction of O₃ with isoprene..* Environ. Sci. Technol., Vol. 28, pp. 1539- 1542.
- Atkinson R., Carter W. P. I. (1984): *Kinetics and mechanisms of the gas-phase reactions of ozone with organic compounds under atmospheric conditions*. Chem. Rev., Vol. 84, pp. 437-470.
- Atkinson R. (1987): *A structure activity relationship for the estimation of rate constants for the gas-phase reactions of OH radicals with organic compounds*. Int. J. Chem. Kinet., Vol. 19, pp. 799- 828.
- Atkinson R. (1989): *Kinetics and mechanisms of the gas-phase reactions of hydroxyl radical with organic compounds*. J. Phys. Chem. Ret. Data, Monograph I.
- Atkinson R. (1991): *Kinetics and mechanisms of the gas-phase reactions of NO₃ radical with organic compounds*. J. Phys. Chem. Ret. Data, Vol. 20, pp. 459- 507.
- Atkinson R., Aschmann S.M. (1993): *OH radical production from the gas- phase reaction of O₃ with series of alkenes under atmospheric condition*. Eniron. Sci. Technol., Vol. 27, pp. 1357- 1363.
- Atkinson R. (1994): *Gas-phase tropospheric chemistry of organic compounds*. J. Phys. Chem. Ret. Data, Monograph II.

- Atkinson R., Puaizon E. C., Aschmann S.M. (1995): *Products of gas- phase reaction of O₃ with alkenes*. Environ. Sci. Technol., Vol. 29, pp. 1860- 1866.
- Aumont B., Jaecker-Voirol A., Toupance G. (1996): *Tests of some reduction hypotheses made in photochemical mechanisms*. Atmos. Environ., Vol. 30, No 12, pp. 2061-2077.
- Ayers G. P., Penkett S. A., Gillett R. W., Bandy H. J., Galbally I. E., Meyer C. P., Elsworth C. M., Bentley S. T, Forgan, B. W. (1992): *Evidence for photochemical control of ozone concentrations in unpolluted air*. Nature 360, 446-448.
- Ayers G. P., Penkett S. A., Gillett R. W., Bandy B. I., Galbally I. E., Meyer C. P., Elsworth C. M., Bentley S. T., Forgan B. W. (1996): *Annual cycle of peroxides and ozone in marine air at Cape Grim, Tasmania*. J. Atm. Chem., Vol. 23, pp. 221-252.
- Bojkov R.D. (1986): *Surface ozone during the second of the nineteenth century*. J. Clim. Appl. Met., pp. 344 -352.
- Bowman F. M., Seinfeld J. H. (1994): *Fundamental basis of incremental reactivities of organics in ozone formation in VOC/NO mixtures*. Atmos. Environ., Vol. 28, pp. 3359-3368,.
- Bruntz S.M., Cleveland W.S., Graedel T.E., Kleiner B., Warner J.L. (1974): *Ozone concentrations in New Jersey and New York: statistical association with related variables*. Science, Vol. 186.
- Buffalini J.J., Gay B.W., Kopyczyski S.L. (1971): *Hydrogen peroxide formation from formaldehyde photooxidation and presence in urban atmospheres*. Environ. Sci. Technol., Vol. 5, pp. 816-821.
- Calvert J.G., Stockwell W.R. (1983): *Acid generation in the troposphere by gas phase chemistry*. Environ. Sci. Technol., Vol. 17, pp.428A-443A.
- Calvert J. (1984): *SO₂, NO and NO₂ Oxidation Mechanisms: Atmospheric Considerations*. Butterworth Publishers, Boston-London .
- Calvert J.G., Yarwood G., Dunker A. (1994): *An evaluation of the mechanism of nitrous acid formation in urban atmosphere*. Res. Chem. Intermediates, Vol. 20, pp. 463-502.
- Cartalis C., Varotsos C. (1994): *Surface ozone IN Athens, Greece, at the beginning and the end of twentieth century*. Atmos. Environ., Vol. 28, No.1, pp. 3-8.
- Chance K.V., Traub W.A. (1988): *An upper limit stratospheric hydrogen peroxide*. J. Geophys. Res., Vol. 89, pp. 655- 660.

- Cohen I.R., Purcell T.C. (1967): *Spectrophotometric determination of hydrogen peroxide with 8-quinolin*. Analytical Chemistry, Vol. 39, pp. 131-132.
- Comes D.R., Armerding W., Grigonis R., Herbert A., Spiekrmann M., Walter J. (1992): *Tropospheric OH: local measurements and their interpretation*. Ber. Bunsenges. Phys. Chem., Vol. 96, pp. 284-286.
- Cox W.M., Chu S.H. (1993): *Meteorologically adjusted ozone trends in urban areas: a probabilistic approach*. Atmos. Environ., Vol. 27B, No. 4, pp. 425-434.
- Crutzen P.J. (1973): *A discussion of the chemistry of some minor constituents in the stratosphere and troposphere*. Pure Appl. Geophys., Vol. 106-107, pp. 185-1399.
- Crutzen P.J. (1974): *Photochemical reaction initiated by and influencing ozone in unpolluted tropospheric air*. Tellus, No 26, pp. 47-57.
- Crutzen P.J. (1988): *Tropospheric ozone: an overview*. In Isaksen I.S.A. (ed.), „Tropospheric ozone”, D.Reidel Publ. Com., 3-32.
- Crutzen P.J. (1995): *Overview of Tropospheric chemistry: developments during the past quarter century and a look ahead*. Faraday Discuss. No 100, pp. 1-21.
- Daum F., Kelly N., Schwartz S.E., Newman L. (1984): *Measurements of the chemical composition of stratiform clouds*. Atmos. Environ 18, pp. 2671 – 2687.
- Das M., Aneya V.P. (1994): *Analysis of gaseous hydrogen peroxide concentrations in Raleigh, North Carolina*. Air & Waste, Vol. 44, pp. 176-180.
- Das M., Aneya V.P. (1994): *Measurements and analysis of concentrations of gaseous hydrogen peroxide and related species in the rural Central Piedmont Region of North Carolina*. Atmos. Environ., Vol. 28, No 25, pp. 2473-2483.
- DeMore W. G., Sander S. P., Golden D. M., Hampson R. F., Kurylo M. J., Howard C. J., Ravishankara A. R., Kolb C. E., Molina, M. J. (1994): *Chemical kinetics and photochemical data for use in stratospheric modelling*. Evaluation No. 11, JPL Publication 94-26. J. Propulsion Laboratory, Pasadena, CA.
- De Serves C., Rondon A., Oyola P. (1996): *Photochemical studies in the Savannah boundary layer during the wet season*. Atmos. Environ., Vol. 30, No 9, pp 1419-1427.
- Dodge M.C. (1989): *A comparison of three photochemical oxidant mechanisms*. J. Geophys. Res., Vol. 94, pp. 5136-5121.

- Dommen J., Neftel A., Sigg A., Jacob D. (1994): *Ozone and hydrogen peroxide during summer smog episodes over the Swiss Plateau: Measurements and model simulations*. J. Geophys. Res., Vol. 100, 8953-8966.
- Dubicka M. (1991a): *Warunki termiczne miasta w wybranych typach cyrkulacji atmosfery na przykładzie Wrocławia*. Prace Instytutu Geografii - seria A, t. V. Acta Unio. Wratislav. No 1213.
- Dubicka M. (1991b): *Opady atmosferyczne we Wrocławiu i ich związek z cyrkulacją atmosfery*. Prace Instytutu Geografii - seria A, t. VI. Acta Unio. Wratisl. No 1237.
- Dubicki A. (1993): *Tendencje zmian intensywności opadów w dorzeczu Odry*. Zeszyty Nauk Akademii Rolniczej we Wrocławiu. Nr 233, Wrocław.
- Eisele F.L., Tanner D.J. (1991): *Ion-assisted tropospheric OH measurements*. J. Geophys. Res., Vol. 96, pp. 9295-9308.
- Edmonds R.L., Basabe F.A. (1989): *Ozone concentrations above a Douglas-Fir forest canopy in western Washington, U.S.A.*. Atmos. Environ., Vol. 23, pp.625-19.
- Ehmert A. (1951): *Ein einfaches Verfahren zur absoluten Messung des Ozongehaltes von Luft*. Meteorol. Rdsch., pp. 64-68.
- Eisele F.L. (1995): *New insight and questions from recent ion-assisted OH measurements*. J. Atmos. Sci., Vol. 52, pp. 3337-3341.
- Eisele, F. L., Tanner D. J. (1991): *Ion-assisted tropospheric OH measurements*. J. Geophys. Res., Vol. 96, pp. 9295-9308.
- Enhalt D. H., Dorn H.P., Poppe. D. (1991): *The chemistry of the hydroxyl radical in the troposphere*. Proc. R. Soc. Edinb. B, Vol. 97, pp. 17-34.
- Ericson R.E., Yates L.M., Clark R.L., McEwen D. (1977): *The reaction of sulphur dioxide with ozone in water and its possible atmospheric significance*. Atmos. Environ. Vol. 11, pp. 813 –817.
- Ertel D. (1993): *Wpływ stresu oksydacyjnego na strukturę błony krwinki czerwonej człowieka*. Rozprawa doktorska. Uniwersytet Łódzki .
- Evans G.F., Lumpkin T.A., Smith D.L., Somerville M.C. (1992): *Measurements of VOCs from TAMS network*. J. Air Waste Manag., Vol. 42, pp. 1319-1323.
- Felton C.C., Sheppard J.C., Campbell M.J. (1990): *The radiochemical hydroxyl radical measurement method*. Environ. Sci. Technol., Vol. 24, pp. 1841-1847.
- Fehsenfeld F., Calvert J., Fall R., Guenther A., Hewitt C.N., Lamb B., Liu S., Trainer M., Westberg H., Zimmerman P. (1992): *Emissions of volatile organic compounds*

- from vegetation and their implications for atmospheric chemistry. Global Biogeochem. Cycles, Vol. 6, pp. 389- 430.*
- Finlayson-Pitts B.J., Pitts J.N. (1986): *Atmospheric Chemistry: Fundamentals And Experimental Techniques.* John Wiley & Sons, New York – Chichester – Brisbane – Toronto - Singapore.
- Forni L., Bahneman D., Hart E.J. (1982): *Mechanism of hydroperoxide ion initiated decomposition of ozone in aqueous solution.* J. Phys. Chem., Vol. 86, pp. 255-259.
- Frank- Piskorska A., Lubiński W., Piskorski K. (1997): *Wpływ stężenia ozonu na stan dróg oddechowych u człowieka.* Materiały Sympozjum: Zmiany ozonu i promieniowania UV-B oraz ich wpływ na środowisko przyrodnicze. Ustrón Jaszowiec.
- Gaffney J.S., Streit G.E., Spall W.D., Hall J.H (1987): *Beyond acid rain* Env. Sci. Technol., Vol. 21, pp. 519- 524.
- Godzik S. (1997): *Ocena wpływu ozonu pochodzenia fotochemicznego na rośliny na przykładzie obserwacji i badań prowadzonych na terenie Beskidu Śląskiego i województwa katowickiego.* Materiały Sympozjum: Zmiany ozonu i promieniowania UV-B oraz ich wpływ na środowisko przyrodnicze. Ustrón Jaszowiec.
- Gomółka E., Szaynok A. (1993): *Chemia wody i powietrza.* Wydawnictwo Politechniki Wrocławskiej.
- Goumri A., Elmaimouni L., Sawerysyn J.P., Devolder P. (1992): *Reaction rates at (297± 3K) of four benzyl- type radicals with O₂, NO and NO₂ by discharge flow/laser induced fluorescence.* J. Phys. Chem., Vol. 96, pp. 5395- 5400.
- Gotz F. W. P., Volz F. (1951): *Aroser Messunges des Ozongehaltes in der unteren Troposphere and sein Jahresgang.* Z. Naturforsch, 6a, s. 634-639.
- Gradel t.E., Crutzen P.J. (1996) : *Atmospheric change: an earth system perspective.* W.H. Freeman, New York.
- Grant R.H., Wong Ka-Lam (1999): *Ozone profiles over a suburban neighborhood* Atmos. Environ., Vol. 33, pp. 51-63.
- Grosjean D., Grosjean E., Williams E.L. (1994): *Atmospheric chemistry of olefins - a product study of the ozone alkene reaction with cyclohexene added to scavenge OH.* Environ. Sci. Technol., No 28, pp. 186-196.

- Guilbault G.G., Brignac P.J., Juneau M. (1968): *New substrates for the fluorometric determination of oxidative enzymes*. Analytical Chemistry, Vol. 40, pp. 1256-1263.
- Gunz D.W., Hoffmann M.R. (1990): *Atmospheric chemistry of peroxides - review article*. Atmos. Environ., Vol. 24A, No 7, pp.1601-1633.
- Gusten H., Heinrich G., Monnich E., Weppner J. (1997): *Thessaloniki '91 field measurement campaign-II. Ozone formation in the greater thessaloniki area*. Atmos. Environ. 37, pp. 1115-1126.
- Hard T.M., Mehrabzdech A.A., Chan C.Y., O'Brien R.J. (1992): *FAGE measurements of tropospheric OH with measurements and model of interference*. J. Geophys. Res., Vol. 97, pp. 9795-9817.
- Hastie D.R., Shepson P.B., Sharma S., Achiff H.I. (1993): *The influence of the nocturnal boundary layer on the concentration of secondary trace species at Dorset, Ontario*. Atmos. Environ., Vol. 27A, pp. 533-541.
- Hastie D.R., Shepson P.B., Reid N., Roussel P.B., Melo O.T. (1996): *Summertime NO_x, NO_y and ozone at a site in rural Ontario*. Atmos. Environ., Vol. 30, pp. 2157-2165.
- Hering A.M., Staehelin J., Baltensperger U., Prevot A.S.H., Kok G.L., Schillawski R.D., Waldvogel A. (1998): *Airborne measurements of atmospheric aerosol particles and trace gases during photochemical episodes over the Swiss Plateau and the southern Pre-Alpine region*. Atmos. Environ., Vol. 32, No 20, pp. 3381-3392.
- Hess G.D. (1989): *Simulation of photochemical smog in the Melbourne airshed: worst case studies*. Atmos. Environ., Vol. 23, No 3, pp. 661-669.
- Hishino H., Hinze W.L. (1987): *Exploitation of reversed micelles as a medium in analytical chemiluminescence measurements with application to the determination of hydrogen peroxide using luminol*. Analytical Chemistry, Vol. 59, pp. 496-504.
- Hoffman M.R., Calvert J.G. (1985): *Chemical transformation modules for Eulerian acid deposition models, The aqueous- phase chemistry*. EPA/600/3-85/017.
- Hofzumahaus A., Dorn H.P., Callies J., Platt U., Ehhalt D.H. (1991): *Tropospheric OH Concentration measurements by laser-long path absorption spectroscopy*. Atmos. Environ., Vol. 25b, pp. 2017-2022.
- Horie O., Moortgat G.K. (1991): *Decomposition pathways of the excited Criegee intermediates in the ozonolysis of simple alkenes*. Atmos. Environ., Vol. 25A, pp. 1881-1896.

- Horie O., Neeb T., Moortgat G.K. (1994a): *Ozonolysis of trans-2-butenes and cis-2-butenes in low parts per million concentration ranges*. Int. J. Chem. Kinet., Vol. 26, pp. 1075-1094.
- Horie O., Neeb T., Limbach S., Moortgat G.K. (1994b): *Formation of formic acid and organicperoxides in the ozonolysis of ethene with added water vapour*. Geophys. Res. Letters, Vol. 21, pp. 1523-1526.
- Imhoff R.E., Valente R.J., Meagher J., Luria M. (1994): *The production of O₃ in and urban plume: airborne sampling of the Atlanta urban plume*. Atmos. Environ., Vol. 29b, pp. 2349-2358.
- Jackson A.V., Hewitt C.N. (1996): *Hydrogen peroxide and organic hydroperoxide concentrations in air in a eucalyptus forest in central Portugal*. Atmos. Environ., Vol. 30, No 6, pp. 819-830.
- Japar S.M., Wallington T.J., Richert J.F.O., Ball J.C. (1990): *The atmospheric chemistry of oxygenated fuel additives: t-butyl alcohol, dimethyl ether, and methyl t-butyl ether*. Int. J. Chem. Kinet., Vol. 22, pp. 1257- 1269.
- Japar S.M., Wallington T.J., Rudy S. J., Chang T.Y. (1991): *Ozone- forming potential of a series of oxygenated organic compounds*. Environ. Sci. Technol., Vol. 25, pp. 415- 420.
- Jenkin M.E., Hayman G.D. (1995): *The OH radical initiated oxidation of isoprene mechanismconstruction*. In tropospheric oxidation mechanisms, edited by K.H.Becker, European Commission, Report EUR 16171 EN, pp. 115- 166.
- Kazimierczak M. (1996): *Określenie stężenia nadtlenu wodoru w osoczu jako próba obiektywizacji oceny prowokacyjnych testów diagnostycznych w chorobie wieńcowej*, Rozprawa doktorska, Akademia Medyczna w Poznaniu.
- Keuken M.P., Bakker F.P., Lingerak W.A., Slanina J. (1987): *Flow injection analysis of hydrogen peroxide, sulphite, formaldehyde and hydroxymethanesulfonic acid in precipitation samples*. International Journal of Environment Analytical Chemistry, Vol. 31, pp. 263-279.
- Klasinic L., Cvitas T. (1996): *The photosmog problem in the Mediterranean region*. Marine Chem., Vol. 53, pp. 111-119.
- Kleidendienst T.E., Shepson P.B., Hodges D.N., Nero C.M., Arnts R.R., Dasgupta P.K., Hwang H., Kok G.L., Lind J.A., Lazarus A.L., Mackay G.I., Mayne L.K.,

- Schiff H. (1988): *Comparison of techniques for measurement of ambient levels of hydrogen peroxide*. Environ. Sci. Technol., Vol 22, pp. 53-61.
- Kleinman L.I. (1986): *Photochemical formation of peroxides in the boundary layer*. J. Geophys. Res., Vol. 91, pp. 10889-10904.
- Kleinman, L. (1991): *Seasonal dependence of boundary layer peroxide concentration: the low and high NO_x regimes*, J. Geophys. Res., Vol. 96, pp. 20721-20733.
- Knispell R., Koch R., Sieve M., Zetzsch C. (1990): *Adduct formation of OH radicals with benzene toluene, and phenol and consecutive reactions of the adducts with NO_x and O₂*. Ber. Bunsenges. Phys. Chem., Vol. 94, pp. 1375- 1379.
- Kos L., Perkowski J., Matusiak Z., Dyakowska A., Machowicz A., Grabaczewska J., Kwiatkowski D. (1998): *Zaawansowane utlenianie rzeczywistych ścieków przemysłu włókienniczego*. Raport KBN, Łódź.
- Krajewski W., Nowak D., Tokarz A., Pietras T. (1996): *Wpływ zakażenia i urazu na zachowanie zawartości H₂O₂ w powietrzu wydechowym i produktów peroksydacji lipidów w surowicy chorych z urazem i niewydolnością oddechową*. Raport KBN, Łódź.
- Kratzer P.A. (1956): *Das Stadtklima-Braunschwein*. Landsberg H.E., 1981. *City Climate*. World Survey of Climatology. Vol. 3. Amsterdam-Oxford-New York.
- Kruszewski M., Grądzka I., Buraczewska I (1995): *Czynniki komórkowe kształtujące odpowiedź na uszkodzenia DNA wywołane promieniowaniem jonizującym i nadtlenkiem wodoru*. Raport KBN, Warszawa.
- Lal S., Naj M., Subboraja B.H. (2000): *seasonal variations in surface ozone and its precursors over an urban site in India*. Atmos. Environ., Vol. 34, pp. 2713-2724.
- Laurila T., Latilla H. (1994): *Surface ozone exposures measured in Finland*. Atmos. Environ., Vol. 28, No.1, pp. 103-114.
- Lehning M., Richner H., Kok G.L. (1996): *Pollutant transport over complex terrain: Flux and budget calculations for POLLUMET field campaign*. Atmos. Environ., Vol. 30, pp. 3027-3044.
- Linghtfoot P.D., Cox R.A., Crowley J.N., Dsetriau M., Hayman G.D., Jenkin M. E., Moortgan G.K., Zabel F. (1992): *Organic peroxy radicals: kinetics, spectroscopy and tropospheric chemistry*. Atmos. Environ., Vol. 26A, pp. 1805-1961.

- Lisac I., Grubisic V. (1991): *An analysis of surface ozone data measured at the end of the 19th century in Zagreb Yugoslavia*. Atmos. Environ., Vol. 25, pp. 481-486.
- Liu CH.M., Huang CH.Y., Shieh S.L., Wu C. (1994): *Important meteorological parameters for ozone episodes experienced in the Taipei basin*. Atmos. Environ., Vol. 28, pp.159-179.
- Lodge J.M. (1996): *Methods of air sampling analysis*. Lewis Publishers Ins., pp. 357- 426.
- Maahs H. (1983): *Kinetics and mechanism of the oxidation of S(IV) by ozone in aqueous solution with the particular reference to SO₂ conversion in nonurban tropospheric clouds*. J. Geophys. Res., 88, pp. 10721- 10723.
- Madronich, S., Calvert, J. G. (1990): *Permutation reactions of organic peroxy radicals in the troposphere*. J. Geophys. Res., Vol. 95, pp. 5697-5715.
- Markiewicz M. (1996): *The multibox reactive plume model with variability of meteorological parameters taken into account. Part I. Model formulation*. Environ. Prot. Engin., Vol.22, No. 1-2, pp. 40-53.
- Merienne M. F., Jenouvrier A., Coquart B. (1995): *The NO₂ absorption spectrum. I. Absorption cross-sections at ambient temperatures in the 300-500 nm region*. J. Atmos. Chem., 20, pp. 281-297.
- Martin L.R., Damschen D.E. (1981): *Aqueous oxidation of sulphur dioxide by hydrogen peroxide at low pH*. Atmos. Environ., Vol. 15, pp. 1615 –1621.
- Martin L.R. (1984): *Kinetics studies of sulphite oxidation in aqueous solution, w „SO₂, NO, NO₂ oxidation mechanisms: Atmospheric considerations” . Wydane przez J.G. Calvert Butterworth, Stoneham, MA, pp. 63-100.*
- McArdle J.W., Hoffman M.R. (1983): *Kinetics and mechanism of the oxidation of aqueous sulphur dioxide by hydrogen peroxide at low pH*. J.Phys.Chem., 87, pp. 5425-5429.
- Mihelcic D., Volz-Thomas A., Patz, H. W., Kley, D., Mihelcic, M. (1990): *Numerical analysis of ESR spectra from atmospheric samples*. J. Atmos. Chem., Vol. 11, pp. 271-297.
- Miller P.R., Bauer M.L., Nolasco A.Q., Tejeda T.H. (1994): *Comparison of ozone exposure characteristics in forested regions near Mexico City and Los Angeles*. Atmos. Environ. 28, pp 141-148.
- Monks P.L., Carpenter L.J., Penkett S.A., Ayers G.P., Gillett R.W., Galbally I.E., Meyer C.P.M. (1998): *Fundamental ozone photochemistry in the remote marine*

- boudary layer: the SOPAEX experiment, measurement and theory. Atmos. Environ., Vol. 32, pp. 3647-3664.*
- Moussiopoulus N., Sahn P., Kessler C. (1995): *Numerical simulation of photochemical smog formation in Athens, Greece- a case study. Atmos. Environ., Vol. 29, No 24, pp. 3619-3632.*
- Mount G.H., Eisele F.L. (1992): *An intercomparison of tropospheric OH measurements at Fritz Peak Observatory, Colorado. Science, Vol. 156, pp. 1187- 1190.*
- Murkowski A. (1997): *Wpływ spalin samochodowych na fotosyntezę liści. Materiały Sympozjum: Zmiany ozonu i promieniowania UV-B oraz ich wpływ na środowisko przyrodnicze. Ustroń Jaszowiec.*
- Neeb P., Horie O., Moortgat G.K. (1995): *The nature of the transitory product in the gas-phase ozonolysis of ethene. Chem. Phys. Letters, Vol. 246, pp. 150- 156.*
- Neeb P., Horie O., Moortgat G.K. (1996): *Formation of secondary ozonides in the gas- phase ozonolysis of simple alkenes. Tetrahedron Letters, Vol. 37, pp. 9297- 9300.*
- Neftel A., Jacob P., Klockow D. (1984): *Measurements of hydrogen peroxide in polar ice samples. Nature, Vol. 311, pp. 43-45.*
- Oke T. R. (1982): *The energetic basis of the urban heat island. Quarterly J. Royal Met. Soc., Vol. 108, No 455, pp. 40-53.*
- Olszyna K.J., Meagher J.F., Bailey E.M. (1988): *Gas- phase, cloud and rain-water measurements of hydrogen peroxide at high elevation site . Atmos. Environ., Vol. 22, pp. 1699-1706.*
- Oltmans S.J., Levy H. (1994): *Surface ozone measurements from a global network. Atmos. Environ., Vol. 28, pp. 9-24.*
- Pagnotti V. (1990): *Seasonal ozone levels and control by seasonal meteorology. J. Air Waste Manage. Ass., Vol.40, pp. 120-125.*
- Pandis S.N., Seinfeld J.H. (1989) : *Sensitivity analysis of a chemical mechanisms for aqueous phase atmospheric chemistry. J. Geophys. Res., Vol. 94, pp. 1105- 1126.*
- Pandis S.N., Seinfeld J.H. (1989): *Mathematical modelling of acid deposition due to radiation fog. J. Geophys. Res. 94, pp. 12911- 12923.*
- Paulson S.E., Flagan R.C., Seinfeld J.H.(1992a): *Atmospheric photooxidation of isoprene . Part I:The hydroxyl radical and ground state atomic oxygen reactions. Int. J. Chem. Kinet., Vol. 24, pp. 79-101.*

- Paulson S.E., Flagan R.C., Seinfeld J.H. (1992b): *Atmospheric photooxidation of isoprene . Part II: The ozone- isoprene reaction*. Int. J. Chem. Kinet., Vol. 24, pp. 103-125.
- Paulson S.E., Seinfeld J.H. (1992): *Development and evaluation of a photooxidation mechanism for isoprene*. J. Geophys. Res., Vol. 97, pp. 20703- 20715.
- Penkett S., Jones B., Brice K., Eggleton A. (1979): *The importance of atmospheric ozone and hydrogen peroxide in oxidising sulphur dioxide in cloud and rainwater*. Atmos. Environ., Vol. 13, pp. 123 –137.
- Perl G. , (1965): *Das bodennahe Ozon in Arosa, seine regelmassigen and unregelmassigen Schwankungen*. Arch. Met.. Geophys. Bioklimat. T. 14, s. 449-453.
- Perros P.E. (1993): *Large- scale distribution of hydrogen peroxide from aircraft measurements during the Tropoz II experiment*. Atmos. Environ., Vol. 27A, pp.1695-1708.
- Petasne R.G., Zika R.G. (1987): *Fate of superoxide in coastal sea water* . Nature, Vol. 325, pp. 516- 520.
- PROT S.A.(2000): Materiały patentowe. *Przegląd metod oczyszczania gruntów*.
- Puxbaum H., Gabler K, Smidt S., Glattes F. (1991): *A one year record of ozone profiles in an Alpine Valley (Zillertal/ Tyrol, Austria, 600- 2000m a.s.l.)*. Atmos. Environ. Vol. 25a, pp. 1759-1765.
- Pyka J. (1991): *Temperatura i opady atmosferyczne we Wrocławiu w latach 1881-1980*. Prace Instytutu Geograf., Seria A. T. V. Acta Univ. Wratisl., No 1213.
- Regener V. H. (1938): *Messungen des Ozongehaltes der Luft in Bodennahe*. Met. Zeitschr., Vol. 55, pp. 459-462.
- Reiter R. (1991): *On the mean daily and seasonal variations of the vertical ozone profiles in the lower troposphere*. Atmos. Environ. Vol. 25a, pp. 1751-1757.
- Rogers, J. D. (1990): *Ultraviolet absorption cross sections and atmospheric photodissociation rate constants of formaldehyde*. J. Phys. Chem., Vol. 94, pp. 4011-4015.
- Roussel P.B., Xiude L., Camacho F., Laszlo S., Taylor R., Melo O.T. (1996): *Observations of ozone and precursor levels at two sites around Toronto, Ontario, during SONTOS 92*. Atmos. Environ. Vol. 30, pp. 2145-2155.
- Ruppert. L., Barnes I., Becker K.H. (1995): *Tropospheric reactions of isoprene and oxidation products: kinetics and mechanistic studies*. In: Tropospheric oxidation

mechanisms, wydane przez K.H.Becker, European Commission, Report EUR 16171 EN, pp. 91- 102.

- Rzewuska E., Błoński S., Góralczyk E., Kawski Sz., Majewicz R., Malewski J., Matyniak Z., Mileniczuk M., Putowski M., Sarosiek J., Zięba L. (1994): *Środowisko Wrocławia: Informator '94.*, Opracowanie Komisji Ochrony Środowiska Rady Miejskiej Wrocławia. Wyd. R&R. Wrocław.
- Sakugawa H., Kaplan I.R., Tsai W., Cohen Y. (1990): *Atmospheric hydrogen peroxide*. Environ. Sci. Techol., Vol. 24, pp. 1452-1461.
- Sandmeyer E.E.: *Aromatic hydrocarbons*. Ind. Hygiene and Toxicology ,
- Sienko M.J., Plane R.A. (1992) : *Chemia: podstawy i zastosowania*. Wydawnictwo Naukowo - Techniczne, Warszawa.
- Seinfeld J.H., Pandis S.N. (1998): *Atmospheric Chemistry and Physics*. John Wiley & Sons.
- Shively T.S. (1991): *An analysis of the trend in ground-level ozone using non-homogenous Poisson process*. Atmos. Environ., Vol. 25B, pp. 387-395.
- Sillman S., Samson P.J. (1995): *Impact of temperature on oxidant photochemistry in urban, polluted rural and remote environments*. J. Geophys. Res. 100, 11947-011508.
- Singh H.B., O'Hara D., Hereth D., Sachse W., Blake D.R., Bradshaw J.D., Kanakidou M., Crutzen P.J. (1994): *Acetone in the atmosphere: distribution, source, and sinks*, J. Geophys. Res., Vol. 99, pp.1805-1819.
- Singh H.B., Kanakidou M., Crutzen P.J., Jacob D.J. (1995): *High concentrations and photochemical fate of oxygenated hydrocarbons in the global troposphere*, Nature, Vol. 378, pp.50-54.
- Slemr F., Harris G.W., Hastie D.R., Mackay G.I., Schiff H.I. (1986): *Measurements of gas-phase hydrogen peroxide in air by tunable diode laser absorption spectroscopy*. J. Geophys. Res., Vol. 91, pp. 5371-5378.
- Soja G., Soja A.M. (1999): *Ozone indices based on simple meteorological parameters: potentials and limitations of regression and neural network models*. Atmos. Environ., Vol. 33, pp.4299-4307.
- Staehelin J., Thudium J., Buehler R., Volz-Thomas A. (1994): *Trends in surface ozone concentrations at Arosa (Switzerland)*. Atmos. Environ., Vol. 28, No.1, pp. 75-87.

- Stauff J., Jaeschke W. (1972): *Chemiluminszenz des Dioxetandions*. Naturforsch, Teil 27b, s. 1434-1435.
- Stocker S.H., Seager S.L. (1972) : *Environmental chemistry air and water pollution*. Scott & Foresman Company, Londyn.
- Stockwell W.R. (1986): *A homogeneous mechanism for use in a regional acid deposition model*. Atmos. Environ., Vol. 20, pp. 1615-1620.
- Su F., Clavert J.G., Shaw J.H. (1975): *Mechanism of the photooxidation of gaseous formaldehyde*. Journal Geophys. Res., Vol. 93, pp. 3185-3772.
- SYSAPP: System Applications International (1996): *User's guide to the variable-grid urban airshed model (UAM-V)*. SYSAPP-96-95/27r; *Atmospheric Chemistry*.
- Szczurek A., Szymański A., Czyżewski A., Stelmaszczyk K. (1998): *Application of optical remote sensing techniques to air quality monitoring*. Environ. Prot. Engin., Vol. 24, No 3-4, pp. 145-146.
- Świsłocka R. (1997): *Badanie stopnia zanieczyszczenia wód i ścieków kwasem moczowym oraz możliwości jego degradacji*. Rozprawa doktorska, Wydział Budownictwa i Inżynierii Środowiska. Politechnika Białostocka.
- Thomas W., Zabel F., Becker K.H., Fink E.H.(1995): *A mechanistic study on the ozonolysis of ethene*. Edited by K.H. Becker, European Commission Report EUR 16171 EN, pp. 315- 320.
- Tiao G.C., Box G.E.P., Hamming W.J. (1975): *Analysis of Los Angeles photochemical smog data: a statistical overview*. J. Air Poll. Control Assoc., Vol. 25, No 3, pp. 260-268.
- Tosik R., Wiktorowski S., Janio K., Jóźwiak A., Paryjczak T. (1998): *Chemizm i wydajność unieszkodliwiania barwników organicznych nowoczesnymi metodami utleniania*. Raport KBN, Łódź.
- Tsai W., Cohen Y., Sakugawa H., Kaplan I. (1991): *Hydrogen peroxide levels in Los Angeles: s screening- level evaluation*. Atmos. Environ. Vol. 25b, No 1, pp. 67-78.
- Tuazon E.C., Winter A.C., Graham R.A., Pitts J.N. (1980) : *Atmospheric measurements of trace pollutants by kilometer-pathlength FTIR spectroscopy*. Environ. Sci. Technol. , Vol 10, pp. 259-300.
- Urano K., Kawamoto K., Abe Y., Otake M. (1988): *Chlorinated organic compounds in urban air in Japan*. The Science of the Total Environ., Vol. 74, pp. 121-131.

- Volz A., Kley D. (1988): *Evaluation of the Mountsouris of ozone measurements made in nineteenth century*. Nature, Vol. 332, pp. 240-242.
- Waikim P.G. (1990): *1981 to 1988 ozone trends adjusted to meteorological conditions for 13 metropolitan areas*. Paper No. 90, 83rd AWMA Annual Meeting and Exhibition.
- Wakamtsu S., Uno I., Suzuki M. (1990): *A field study of photochemical smog formation under stagnant meteorological conditions*. Atmos. Environ., Vol. 24A, pp. 1037-1050.
- Walling C. (1975): *Fenton's reagent revisited*. Acts Chemical Res., Vol. 12, pp. 125-131.
- Wallington T.J., Liu R.Z., Dagaut P., Kurylo M.J. (1988): *The gas- phase reactions of hydrogen radicals with series of aliphatic ethers over temperature 240- 440K.* Int. J. Chem. Kinet., Vol. 20, pp. 41- 49.
- Wallington T.J., Andino J., Skewes I.M., siegl W.O. Japar S.M. (1989): *Kinetics of the reaction of OH radicals with series of ethers under simulated atmospheric conditions at 295K*. Int. J. Chem. Kinet., Vol. 21, pp. 993- 1001.
- Wallington T.J., Japar S.M. (1991): *Atmospheric chemistry of diethyl ether*. Environ. Sci. Technol., Vol. 25, pp. 410-415.
- Wallington T.J., Dagaut P., Kurylo M.J. (1992): *Ultraviolet absorption cross-sections and reaction kinetics and mechanisms for peroxy radicals in the gas phase*. Chem. Rev., Vol. 92, pp. 667-718.
- Waters J.W., Hardy J.C., Jarnot R.F., Picett H.M. (1987): *Microwave limb sounders for stratospheric measurements*. Jet Propulsion Laboratory, Rep. No 301081.
- Weschler C.J., Mandich M.L., Graedel T.E. (1991): *Speciation, photosensitivity, and reactions of transition metal ions in atmospheric droplets*. J. Geophys. Res., Vol. 25, pp. 67-78.
- Yoshikado H., Mitzuno T. (1985): *Dependence of surface ozone concentration in the Harima district on the insolation and the wind*. J. Met. Soc. Japan, Vol. 63, pp. 1139-1146.
- Zanetti P. (1991): *Air pollution modelling: Theory, computational methods and available softwares*. Computational mechanics publication, Southampton.
- Zwoździak J., Sówka I., Zwoździak A., Wieprecht W. (1999): *Oznaczanie stężeń nadtlenu wodoru w powietrzu*. Archiwum Ochrony Środowiska, Vol. 25, No.2, pp. 17-27.

Załączniki

Załącznik 1: Obliczone podstawowe statystyki opisowe dla stężeń 16 WWA i pyłu zawieszonego ogółem zmierzonych we Wrocławiu latem 1998 oraz zimą 1998/ 1999 .

Tabela 1a. Minimum (min), maksimum (max), średnia (śr), mediana (med) i odchylenie standardowe, (odch) policzone dla okresu letniego, µg WWA/ g pyłu

Statystyki opisowe	naftalen	acenaftalen	acenaftilen	fluoren	fenanteren	antracen	fluoranten	piren
Minimum	2.0	0.0	0.0	4.0	15.0	0.0	3.0	16.0
Maksimum	27.0	16.0	15.0	44.0	79.0	22.0	160.0	101.0
Średnia	12.8	1.6	1.5	21.9	36.3	7.4	53.6	43.8
Odchylenie stand.	8.0	5.1	4.7	13.8	22.0	7.7	44.1	24.3
Mediana	12.0	0.0	0.0	20.5	26.0	5.0	45.5	44.0
	benzo(a)antracen	chryzen	benzo(b)fluoranten	benzo(k)fluoranten	benzo(a)piren	dibenzo(a,h)antracen	benzo(g,h,i)perylene	indeno(1,2,3-cd)piren
Minimum	0	0	16	0	185	0	0	5
Maksimum	43	152	261	101	1013	0	0	140
Średnia	19.8	56.5	66.1	42.1	519.6	0	0	26.8
Odchylenie stand.	13.7	40.9	75.6	32.7	341.9	0	0	40.7
Mediana	15	49	33	31	354	0	0	11.5

Tabela 2a. Minimum (min), maksimum (max), średnia (śr), mediana (med) i odchylenie standardowe, (odch) policzone dla okresu letniego, ng/m³

Statystyki opisowe	Naftalen	acenaftalen	acenaftilen	fluoren	fenanteren	antracen	fluoranten [ng/m ³]
Minimum	0.14	0.00	0.00	0.28	0.42	0.00	0.20
Maksimum	1.08	0.26	0.24	1.76	2.90	0.74	5.86
Średnia	0.44	0.03	0.02	0.72	1.32	0.28	1.93
Odchylenie stand.	0.28	0.08	0.08	0.44	0.77	0.24	1.69
Mediana	0.37	0.00	0.00	0.62	1.14	0.25	1.40
	Piren	benzo(a)antracen	chryzen	benzo(b)fluoranten	benzo(k)fluoranten	benzo(a)piren	indeno(1,2,3-cd)piren
Minimum	0.78	0.00	0.00	0.38	0.00	4.52	0.22
Maksimum	3.70	1.58	5.56	12.78	3.68	35.90	2.32
Średnia	1.60	0.75	2.22	2.70	1.45	18.44	0.72
Odchylenie stand.	0.91	0.47	1.53	3.70	1.11	10.21	0.62
Mediana	1.39	0.66	1.98	1.29	1.29	15.68	0.49

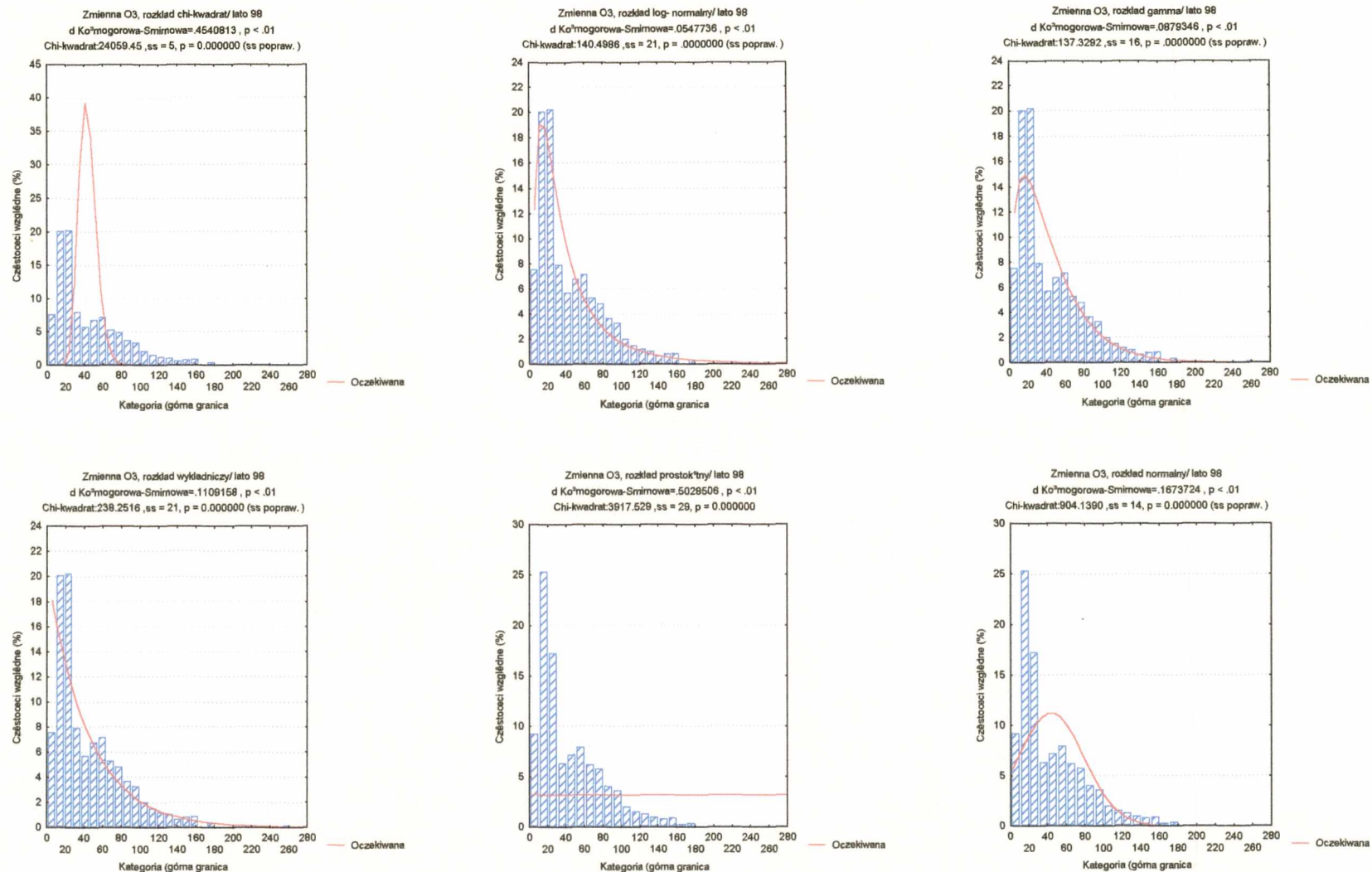
Tabela 3a. Minimum (min), maksimum (max), średnia (śr), mediana (med) i odchylenie standardowe, (odch) policzone dla okresu zimowego, µg WWA/ g pyłu

Statystyki opisowe	naftalen	acenaftalen	acenaftilen	fluoren	fenanteren	antracen	fluoranten	piren	benzo(a)antracen
Minimum	0.0	0.0	0.0	12.0	80.0	18.0	29.0	166.0	121.0
Maksimum	22.0	0.0	169.0	128.0	799.0	116.0	1080.0	1331.0	584.0
Średnia	8.0	0.0	40.7	44.6	289.9	53.7	447.1	530.9	310.2
Odchylenie stand.	8.6	0.0	53.2	36.8	230.4	36.8	380.7	400.2	180.9
Mediana	6.5	0.0	19.5	29.0	196.0	34.0	291.0	319.0	246.5
	chryzen	benzo(b) fluoranten	benzo(k) fluoranten	benzo(a)piren	dibenzo(a,h) antracen	benzo(g,h,i) perylene	indeno(1,2,3-cd)piren		
Minimum	143	67	73	1015	0	0	12		
Maksimum	675	401	450	6727	37	18	112		
Średnia	357.9	225.4	257.4	3839.2	14.4	4.3	43.8		
Odchylenie stand.	188.3	109.9	125.0	2031.231	14.0	7.1	29.6		
Mediana	307.5	212	252.5	3667.5	15	0	37		

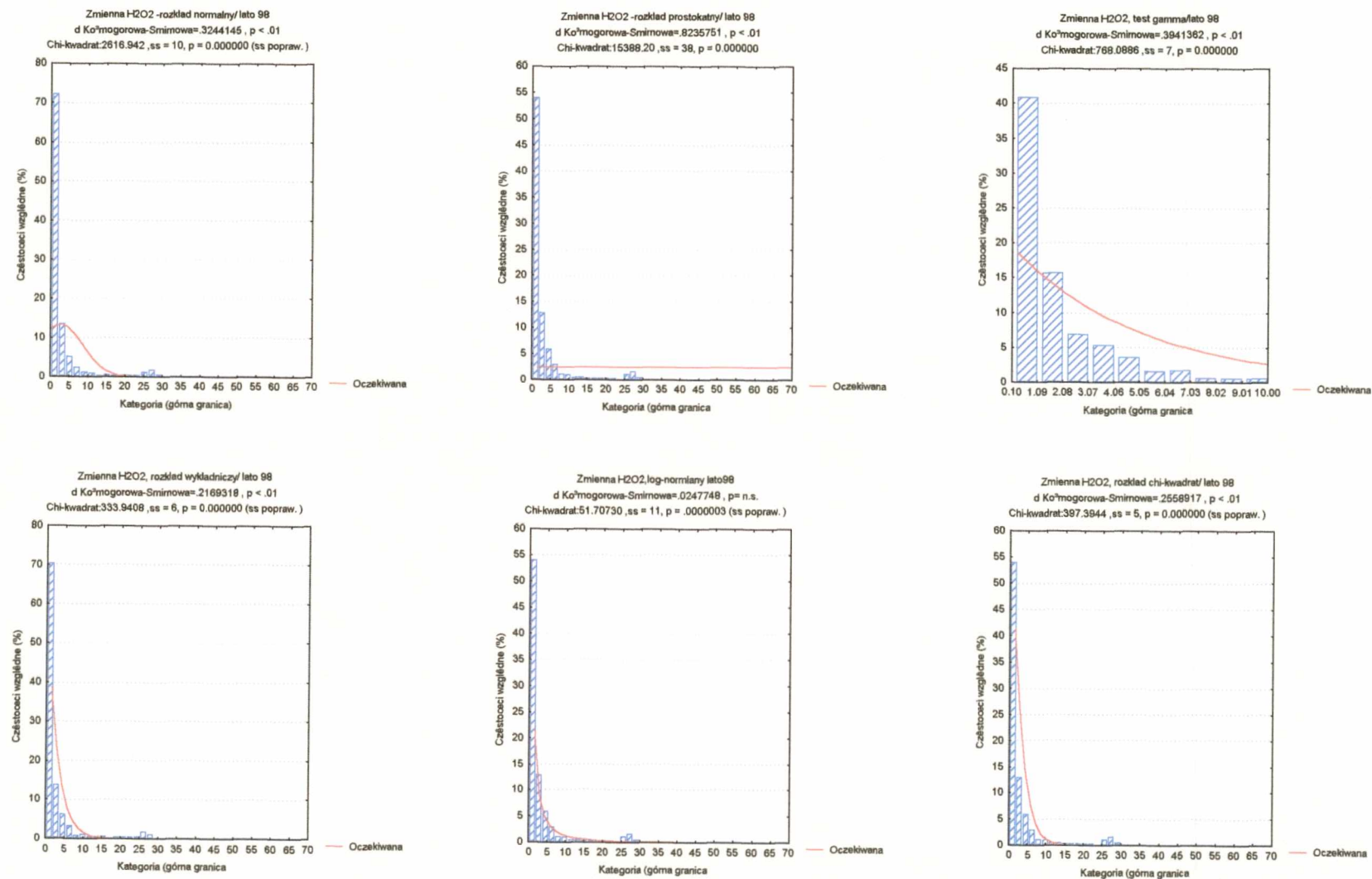
Tabela 4a. Minimum (min), maksimum (max), średnia (śr), mediana (med) i odchylenie standardowe, (odch) policzone dla okresu zimowego, ng/m³

Statystyki opisowe	naftalen	acenaftalen	acenaftilen	fluoren	fenanteren	antracen	fluoranten		
Minimum	0.00	0.00	0.00	0.00	4.42	0.82	1.44		
Maksimum	1.10	0.00	3.72	2.80	43.76	9.30	106.78		
Średnia	0.45	0.00	1.53	1.69	15.94	3.17	35.69		
Odchylenie stand.	0.41	0.00	1.23	0.87	13.64	3.09	37.99		
Mediana	0.57	0.00	1.37	1.86	10.38	1.60	20.14		
	piren	benzo(a)antracen	chryzen	benzo(b) fluoranten	benzo(k) fluoranten	benzo(a)piren	dibenzo(a,h) antracen	benzo(g,h,i) perylene	indeno(1,2,3-cd)piren
Minimum	4.80	2.66	4.38	1.34	3.12	39.72	0.00	0.00	0.46
Maksimum	100.36	54.30	58.10	37.14	78.22	709.00	3.32	1.62	5.56
Średnia	33.01	19.34	21.42	13.48	19.26	243.60	0.98	0.36	2.44
Odchylenie stand.	33.96	18.17	18.02	11.77	22.71	229.72	1.21	0.67	1.82
Mediana	18.95	13.19	16.31	10.23	11.97	169.26	0.72	0.00	2.13

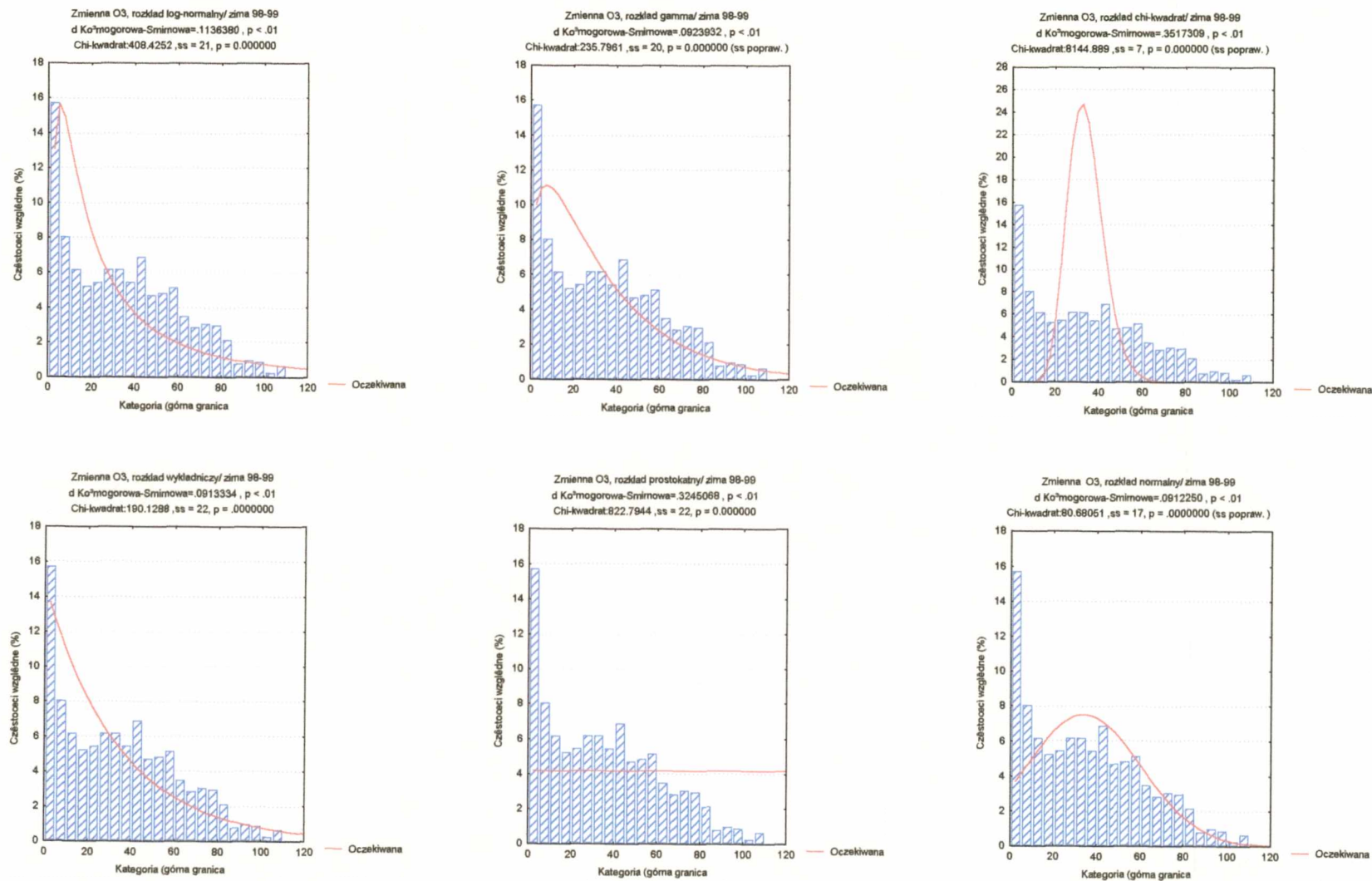
Załącznik 2: Wyniki dopasowania rozkładu.



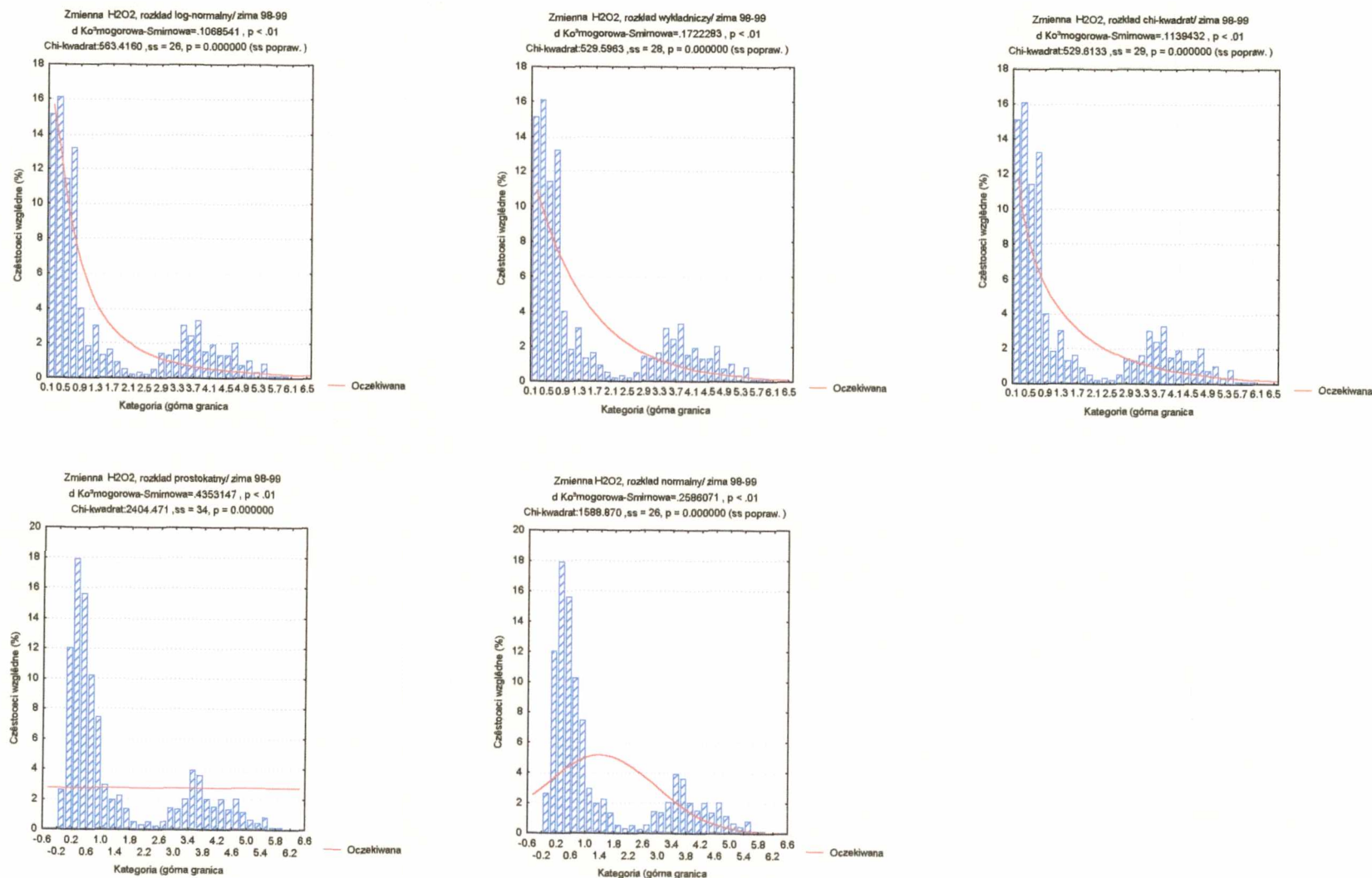
Rysunek 1.a Wyniki dopasowania rozkładów normalnego, log-normalnego, prostokątnego, wykładniczego, gamma i chi-kwadrat, zmienna: ozon, czerwiec/ lipiec 1998.



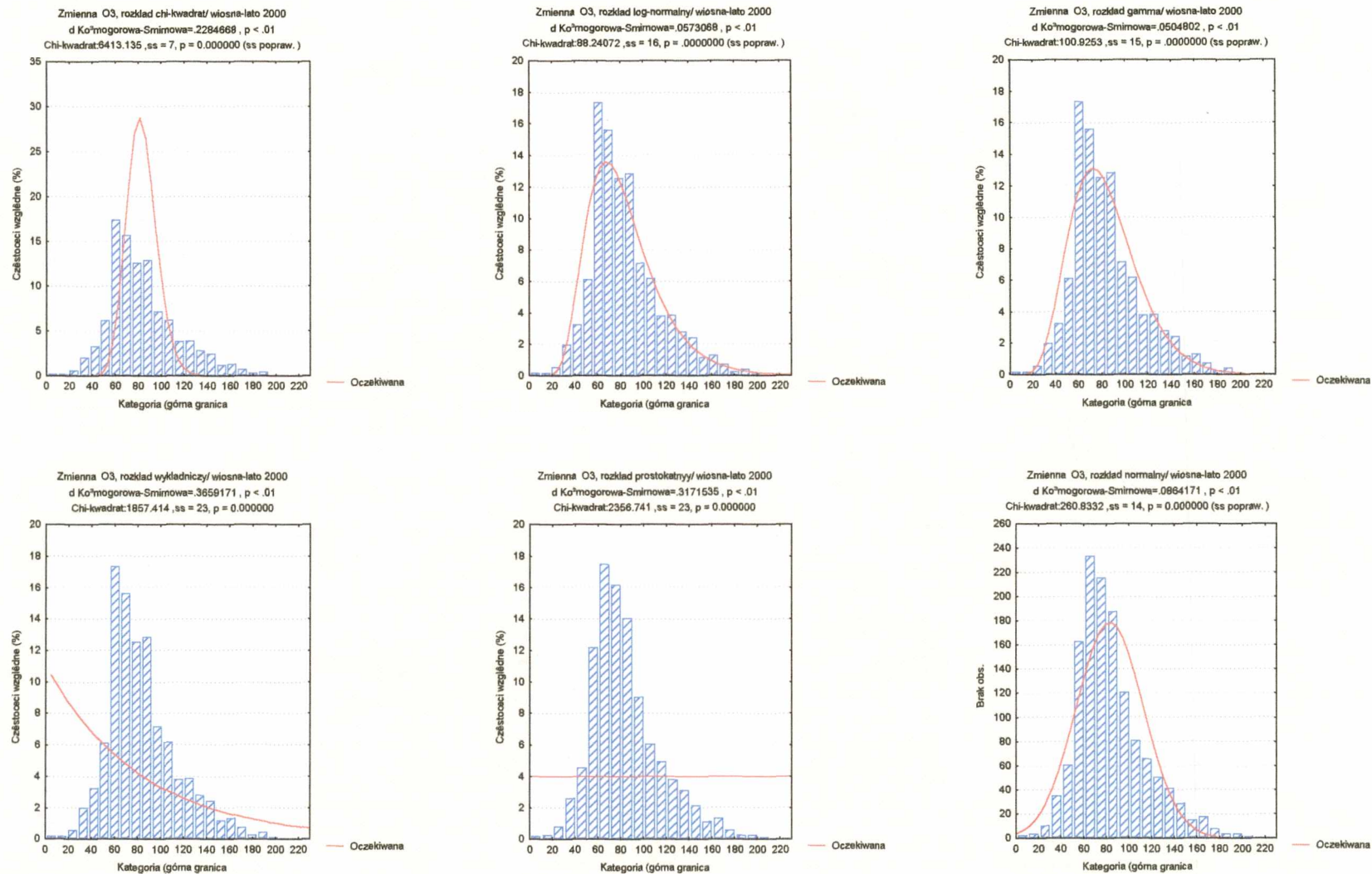
Rysunek 2.a Wyniki dopasowania rozkładów normalnego, log-normalnego, prostokątnego, wykładniczego, gamma i chi-kwadrat, zmienna: nadtlenek wodoru, czerwiec/ lipiec 98.



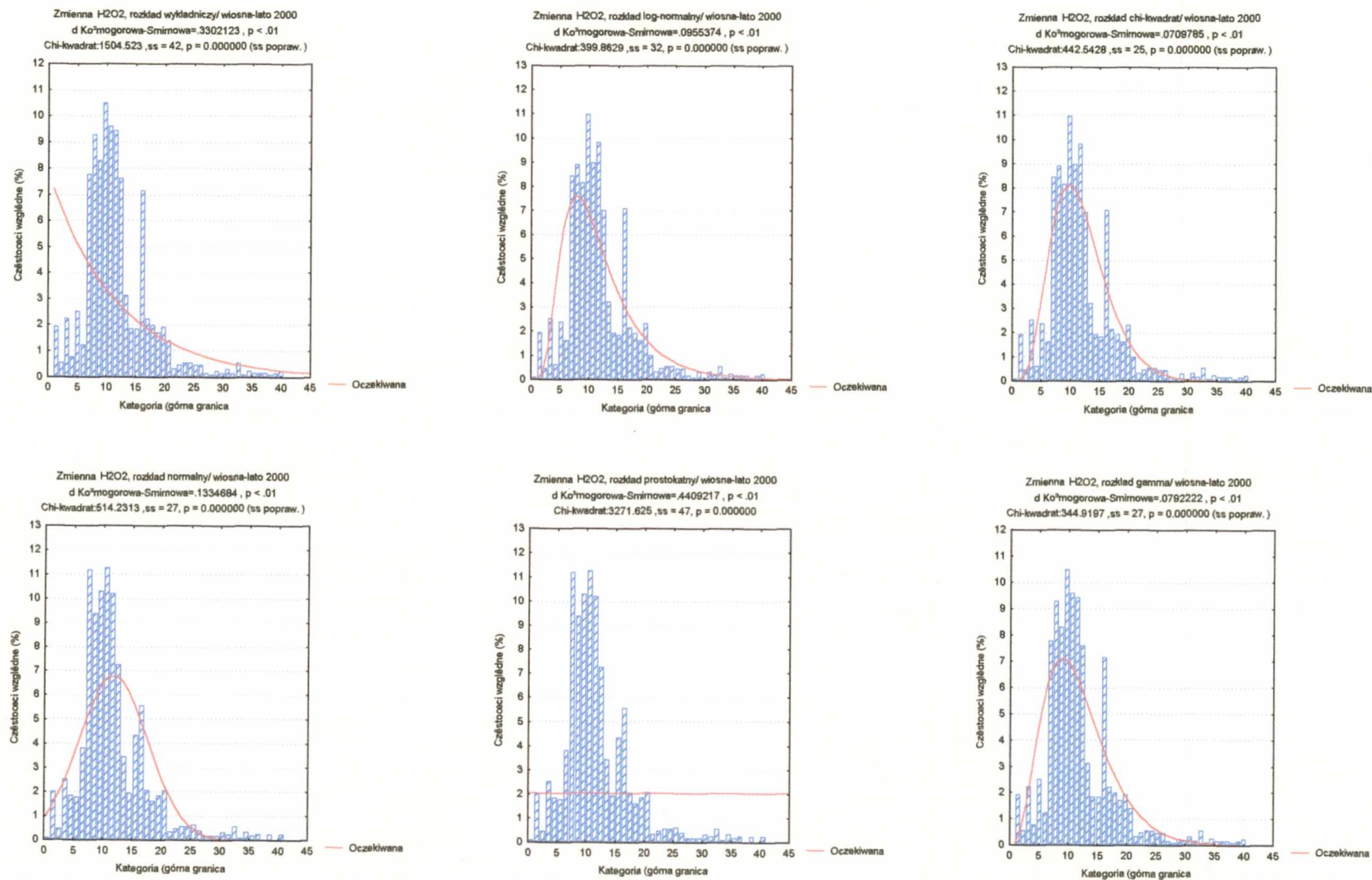
Rysunek 3a. Wyniki dopasowania rozkładów normalnego, log-normalnego, prostokątnego, wykładniczego, gamma i chi-kwadrat, zmienna: ozon, grudzień/ styczeń/ luty 1998/1999.



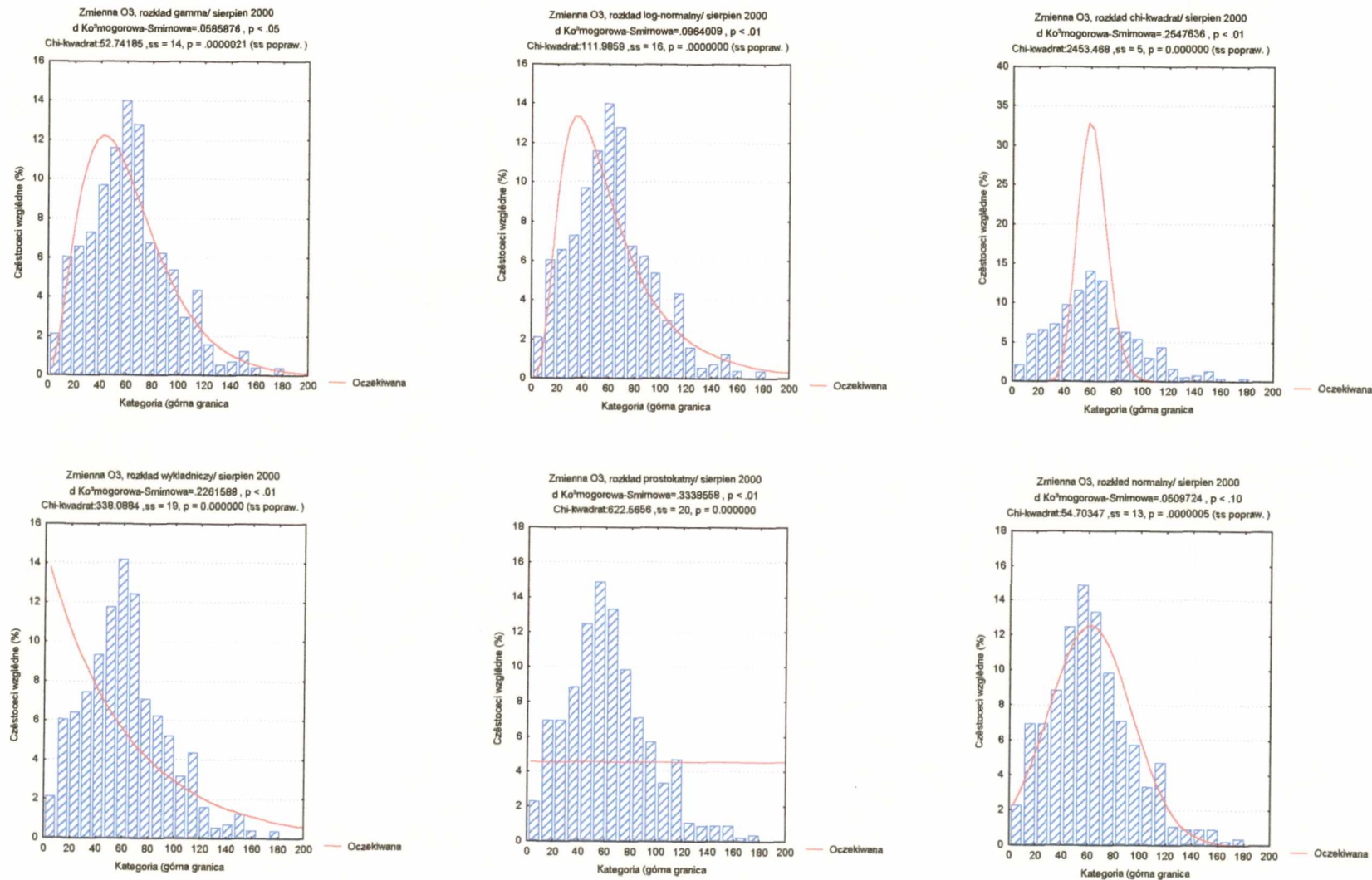
Rysunek 4a. Wyniki dopasowania rozkładów normalnego, log-normalnego, prostokątnego, wykładniczego, gamma i chi-kwadrat, zmienna: nadtlenek wodoru, grudzień/ styczeń/ luty 1998/1999.



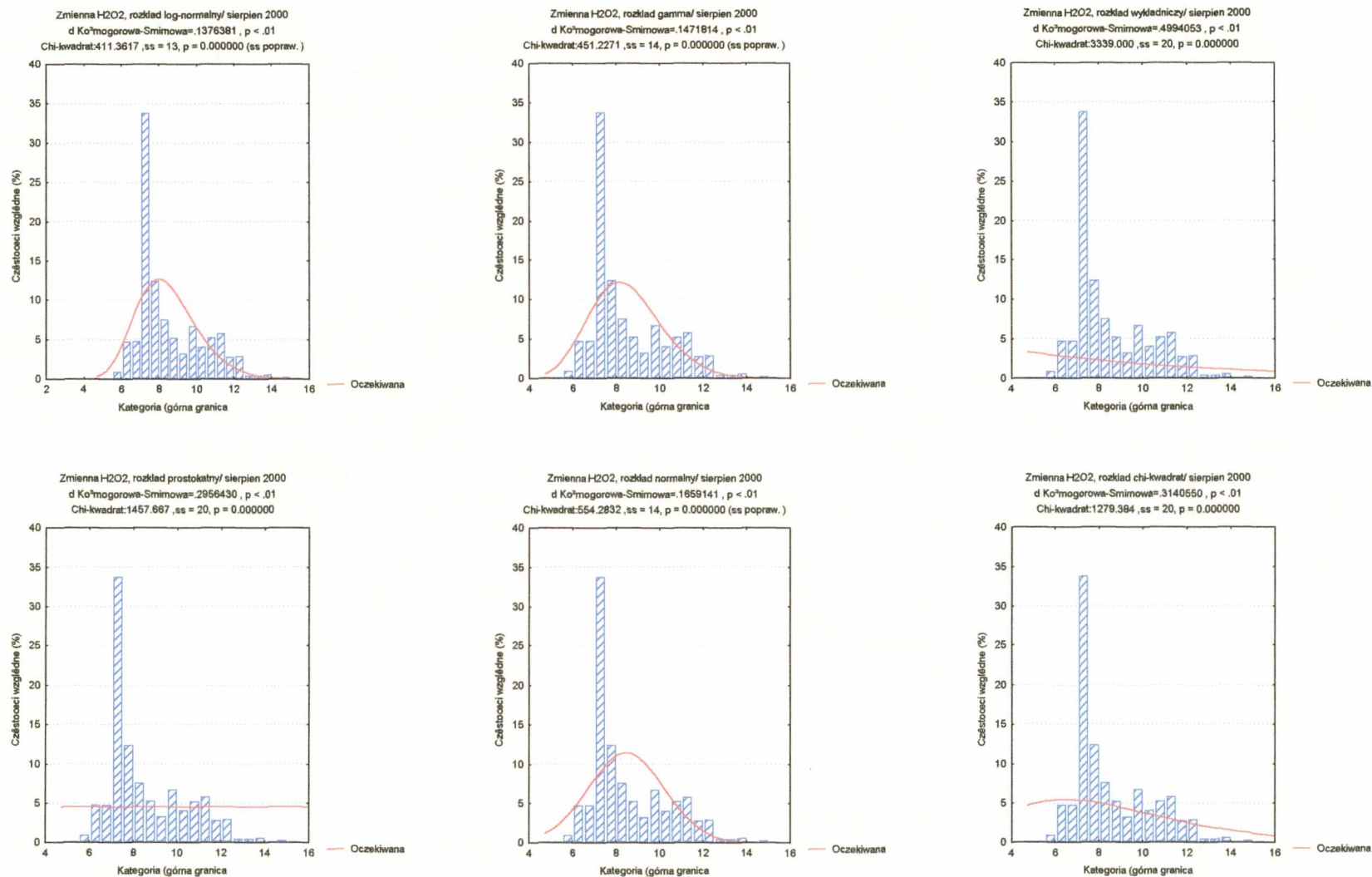
Rysunek 5a. Wyniki dopasowania rozkładów normalnego, log-normalnego, prostokątnego, wykładniczego, gamma i chi-kwadrat, zmienna: ozon, maj/ czerwiec 2000.



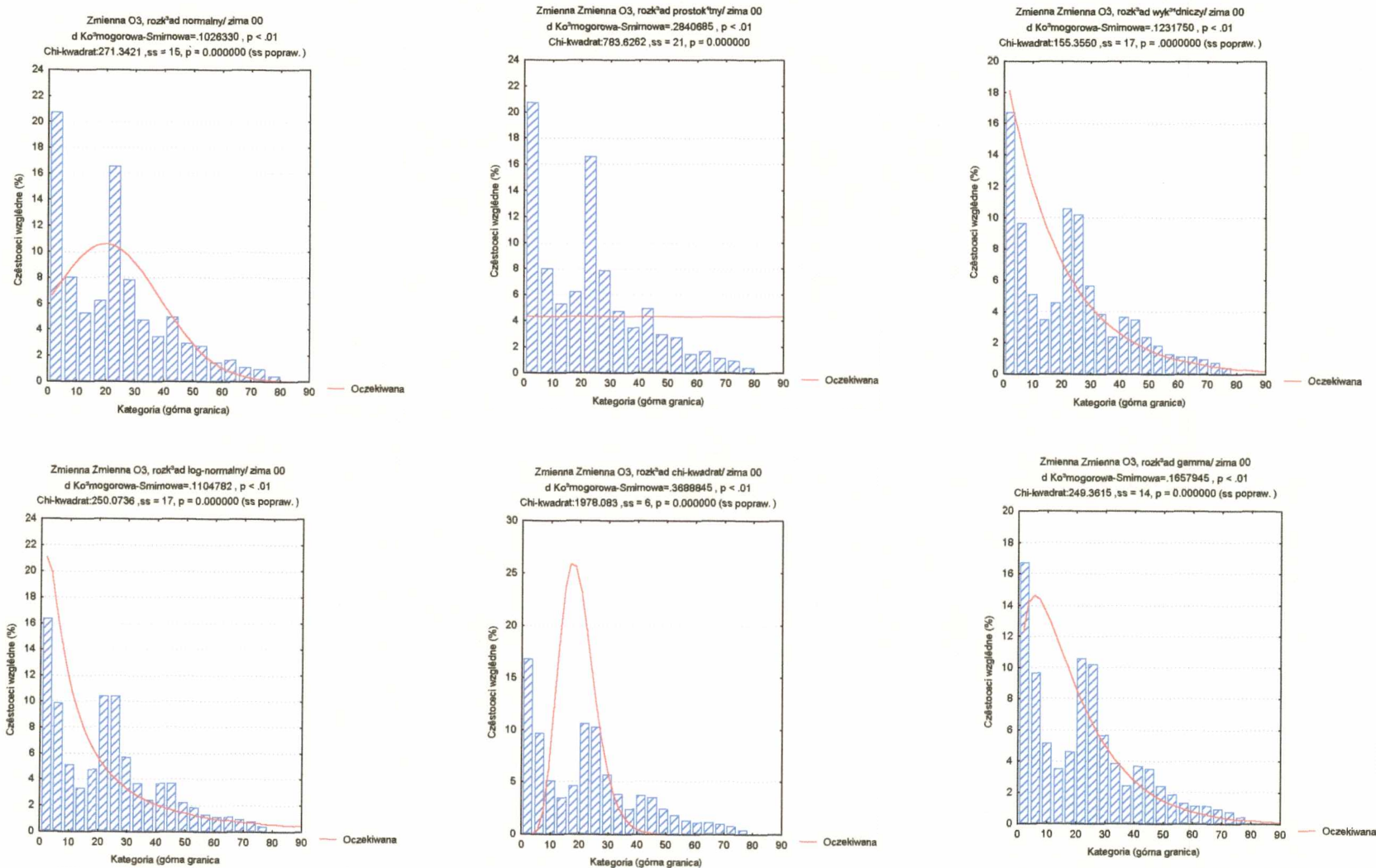
Rysunek 6a. Wyniki dopasowania rozkładów normalnego, log-normalnego, prostokątnego, wykładniczego, gamma i chi-kwadrat, zmienna: nadtlenek wodoru, maj/ czerwiec 2000.



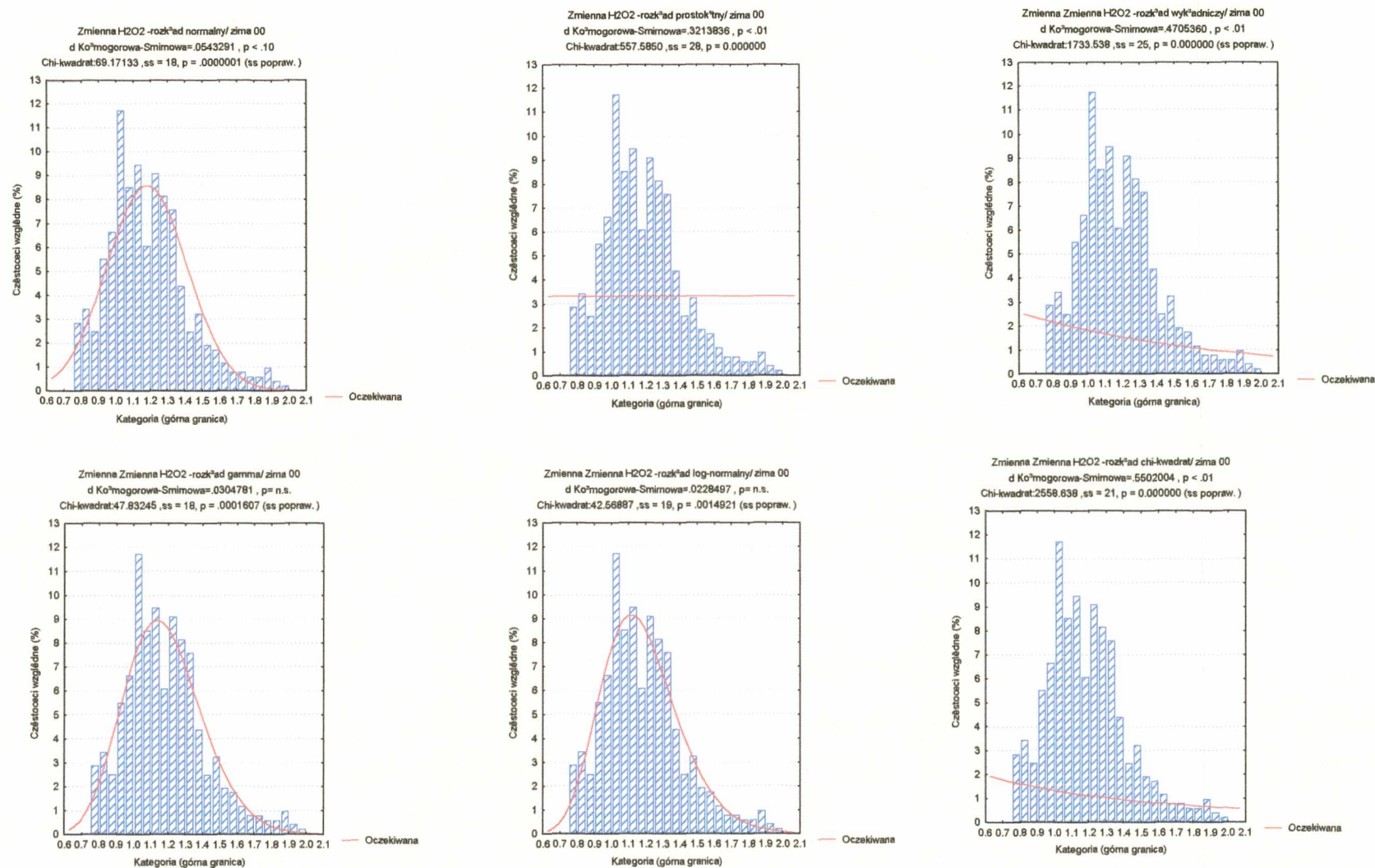
Rysunek 7a. Wyniki dopasowania rozkładów normalnego, log-normalnego, prostokątnego, wykładniczego, gamma i chi-kwadrat, zmienna: ozon, sierpień/ wrzesień 2000.



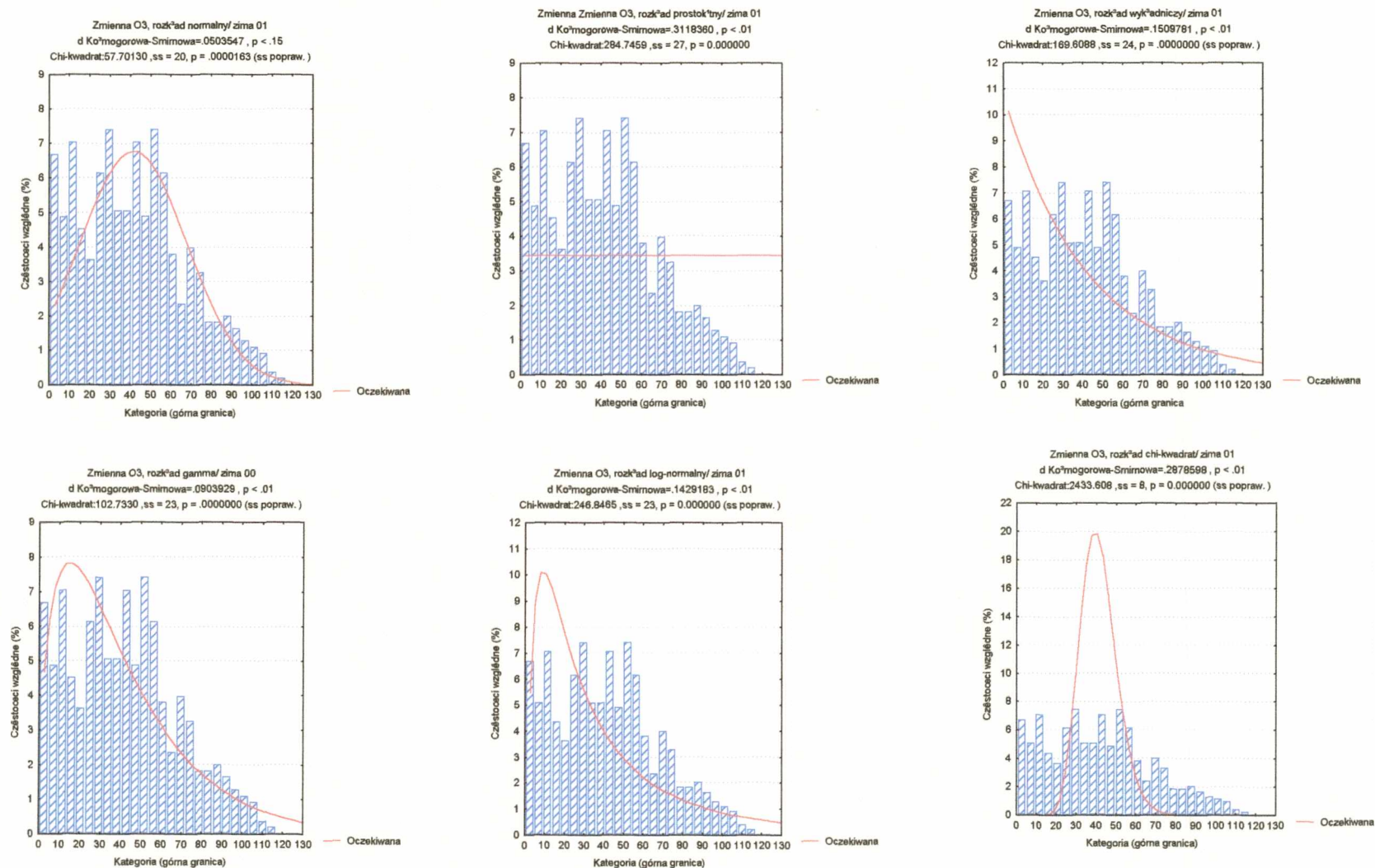
Rysunek 8a. Wyniki dopasowania rozkładów normalnego, log-normalnego, prostokątnego, wykładniczego, gamma i chi-kwadrat, zmienna: natlenek wodoru, sierpień/ wrzesień 2000.



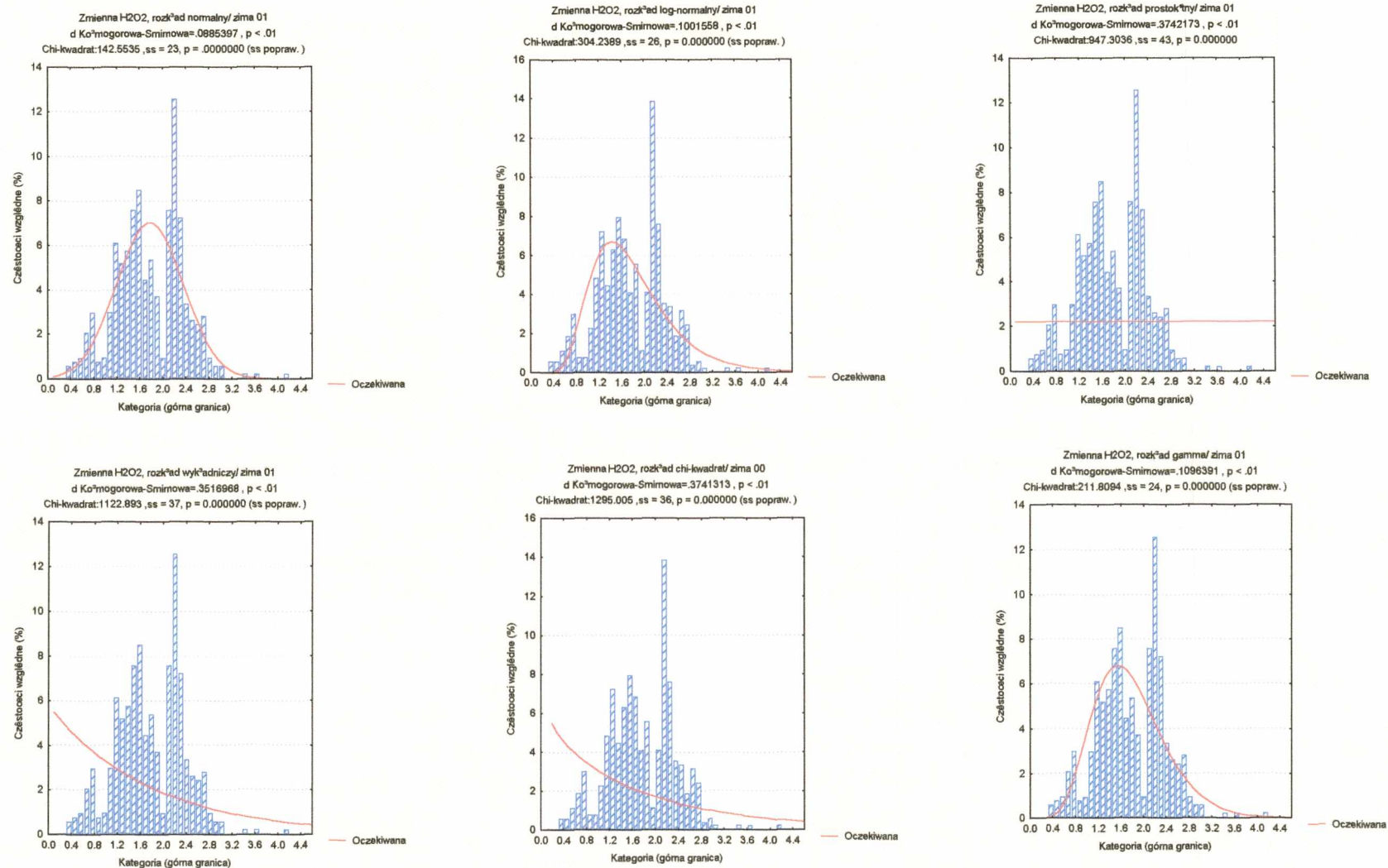
Rysunek 9a Wyniki dopasowania rozkładów normalnego, log-normalnego, prostokątnego, wykładniczego, gamma i chi-kwadrat, zmienna: ozon, listopad/ grudzień 2000.



Rysunek 10a. Wyniki dopasowania rozkładów normalnego, log-normalnego, prostokątnego, wykładniczego, gamma i chi-kwadrat, zmienna: nadtlenuk wodoru, listopad/ grudzień 2000.



Rysunek 11a. Wyniki dopasowania rozkładów normalnego, log-normalnego, prostokątnego, wykładniczego, gamma i chi-kwadrat, zmienna: ozon, luty 2001.



Rysunek 12a. Wyniki dopasowania rozkładów normalnego, log-normalnego, prostokątnego, wykładniczego, gamma i chi-kwadrat, zmienna: nadtlenuk wodoru, luty 2001.

Załącznik 3: Wyniki obliczeń współczynników regresji.

Tabela 5a. Współczynniki regresji obliczone dla stężeń zanieczyszczeń i parametrów meteorologicznych zmierzonych na przelomie czerwca/ lipca 1998.

Ozon	$y = ax + b$ (liniowa)			$y = a \ln(x) + b$ (logarytmiczna)		
	a	b	R ²	a	b	R ²
O3 - H2O2	1.2545	47.0290	0.0434	3.4540	52.0050	0.0317
O3 - CO	0.0198	9.9421	0.0335	-	-	-
O3 - NO	-0.1418	45.7750	0.0018	-8.9372	65.4760	0.0277
O3 - NO2	0.0162	43.4030	0.0000	-5.2921	59.6530	0.0057
O3 - Nox	-0.0451	45.4380	0.0005	-4.8577	60.8260	0.0036
O3 - SO2	0.3180	41.6370	0.0062	-	-	-
O3 - temperatura	2.0118	-5.5580	0.1124	39.9380	-83.7310	0.1111
O3 - wilgotność	-0.4653	64.6220	0.0775	-28.4620	152.0200	0.0763
O3 - promieniowanie	0.0254	28.3280	0.0415	-	-	-
Ozon	$y = ae^{bx}$ (wykładnicza)			$y = ax^b$ (potęgowa)		
	a	b	R ²	a	b	R ²
O3 - H2O2	-	-	-	-	-	-
O3 - CO	-	-	-	-	-	-
O3 - NO	-	-	-	-	-	-
O3 - NO2	-	-	-	-	-	-
O3 - Nox	-	-	-	-	-	-
O3 - SO2	-	-	-	-	-	-
O3 - temperatura	-	-	-	-	-	-
O3 - wilgotność	-	-	-	-	-	-
O3 - promieniowanie	-	-	-	-	-	-
Ozon	$y = ax + a_1x_1^2 + a_2x_2^3 + b$ (wielomianowa)					
	a	a ₁	a ₂	b	R ²	
O3 - H2O2	3.1476	-0.0521	-	40.261	0.0558	
O3 - CO	-0.6392	0.0003	-6.00E-08	417.45	0.0736	
O3 - NO	-0.3709	0.004	-	47.768	0.0031	
O3 - NO2	-0.9163	0.0148	-	54.858	0.012	
O3 - Nox	-0.0384	-6.00E-05	-	45.289	0.0005	
O3 - SO2	0.8088	-0.06	-	39.272	0.0122	
O3 - temperatura	-13.434	0.3294	-	166.36	0.1058	
O3 - wilgotność	-1.4689	0.0071	-	98.413	0.1973	
O3 - promieniowanie	-0.1044	0.0003	-2.00E-07	46.7888	0.016	
Nadlenek wodoru	$y = ax + b$ (liniowa)			$y = a \ln(x) + b$ (logarytmiczna)		
	a	b	R ²	a	b	R ²
H2O2 - O3	0.0340	1.0244	0.0434	-	-	-
H2O2 - CO	0.0023	-1.5179	0.0198	-	-	-
H2O2 - NO	-0.0066	2.7965	0.0002	-	-	-
H2O2 - NO2	-0.0149	3.0469	0.0010	-	-	-
H2O2 - Nox	-0.0097	3.0653	0.0009	-	-	-
H2O2 - SO2	-0.0609	3.0019	0.0083	-	-	-
H2O2 - temperatura	-0.0737	2.2585	0.0280	-	-	-
H2O2 - wilgotność	0.0238	-0.7091	0.0417	-	-	-
H2O2 - promieniowanie	-0.0012	1.1641	0.0142	-	-	-
Nadlenek wodoru	$y = ae^{bx}$ (wykładnicza)			$y = ax^b$ (potęgowa)		
	a	b	R ²	a	b	R ²
H2O2 - O3	0.4070	0.0092	0.0317	-	-	-
H2O2 - CO	0.1685	0.0007	0.0202	-	-	-
H2O2 - NO	0.4963	0.0019	0.0136	-	-	-
H2O2 - NO2	0.7863	-0.0085	0.0032	-	-	-
H2O2 - Nox	0.5646	0.0037	0.0013	-	-	-
H2O2 - SO2	0.6531	-0.0041	0.0003	-	-	-
H2O2 - temperatura	1.6459	-0.0857	0.0867	-	-	-
H2O2 - wilgotność	0.0783	0.0219	0.0805	-	-	-
H2O2 - promieniowanie	0.4008	-0.0006	0.0091	-	-	-
Nadlenek wodoru	$y = ax + a_1x_1^2 + a_2x_2^3 + b$ (wielomianowa)					
	a	a ₁	a ₂	b	R ²	
H2O2 - O3	0.0657	-0.0002	-0.0002	0.4870	0.0494	

H2O2 - CO	-0.0315	0.0000	0.0000	19.0220	0.0289	
H2O2 - NO	0.0389	-0.0007	-	2.3859	0.0022	
H2O2 - NO2	-0.0268	0.0002	-	3.1928	0.0011	
H2O2 - Nox	0.0082	-0.0002	-	2.6696	0.0015	
H2O2 - SO2	-0.2902	0.0040	-	4.0620	0.0331	
H2O2 - temperatura	1.1735	0.0234	-	14.1940	0.0559	
H2O2 - wilgotność	0.3338	0.0025	-	11.2780	0.0568	
H2O2 - promieniowanie	-0.0216	0.0000	0.0000	3.3632	0.0371	

Tabela 6a. Współczynniki regresji obliczone dla stężeń zanieczyszczeń i parametrów meteorologicznych zmierzonych w wybranych porach grudnia/stycznia/lutego 1998/ 99.

Ozon	$y = ax + b$ (liniowa)			$y = a \ln(x) + b$ (logarytmiczna)		
	a	b	R ²	a	b	R ²
O3 - H2O2	0.5695	33.6060	0.0012			
O3 - CO	-0.0395	75.0870	0.4433	-50.2740	379.3700	0.5355
O3 - NO	-0.7469	40.0940	0.0708	-	-	-
O3 - NO2	-0.6227	47.2200	0.2881	-15.5980	73.7160	0.3895
O3 - Nox	-1.1069	68.6820	0.4579	-26.5740	120.8300	0.4983
O3 - SO2	-0.4700	58.7550	0.4121	-25.4340	128.4500	0.5405
O3 - temperatura	-0.6793	35.2930	0.0224	-	-	-
O3 - wilgotność	-0.2856	57.1860	0.0224	-19.5640	119.7900	0.0134
O3 - promieniowanie	0.0676	31.9220	0.0249	-	-	-
Ozon	$y = ae^{bx}$ (wykładnicza)			$y = ax^b$ (potęgowa)		
	a	b	R ²	a	b	R ²
O3 - H2O2	-	-	-	-	-	-
O3 - CO	-	-	-	-	-	-
O3 - NO	-	-	-	-	-	-
O3 - NO2	-	-	-	-	-	-
O3 - Nox	-	-	-	-	-	-
O3 - SO2	-	-	-	-	-	-
O3 - temperatura	-	-	-	-	-	-
O3 - wilgotność	-	-	-	-	-	-
O3 - promieniowanie	-	-	-	-	-	-
Ozon	$y = ax + a_1x_1^2 + a_2x_2^3 + b$ (wielomianowa)					
	a	a ₁	a ₂	b	R ²	
O3 - H2O2	-16.251	3.7335	-	39.699	0.0656	
O3 - CO	-0.1608	6.00E-05	-8.00E-09		0.5496	
O3 - NO	-1.9519	0.027	46.759	46.759	0.1193	
O3 - NO2	-1.3204	0.0076	-	54.612	0.3542	
O3 - Nox	-2.3883	1.80E-02	-	86.484	0.5184	
O3 - SO2	-1.0409	0.0037	-	73.441	0.4913	
O3 - temperatura	-0.6421	0.1604	-	29.088	0.0928	
O3 - wilgotność	1.4024	-0.0109	-	-6.6258	0.0234	
O3 - promieniowanie	-0.073	0.1604	-1.00E-06	32.758	0.0317	
Nadlenek wodoru	$y = ax + b$ (liniowa)			$y = a \ln(x) + b$ (logarytmiczna)		
	a	b	R ²	a	b	R ²
H2O2 - O3	0.0020	1.4544	0.0012	-	-	-
H2O2 - CO	0.0001	1.3465	0.0004	0.0898	0.7807	0.0007
H2O2 - NO	-0.0003	1.4276	0.0000	-	-	-
H2O2 - NO2	0.0047	1.2773	0.0091	-	-	-
H2O2 - Nox	0.0090	1.0878	0.0096	0.0392	1.2594	0.0003
H2O2 - SO2	0.0035	1.1942	0.0098	0.1039	1.0039	0.0028
H2O2 - temperatura	0.1043	1.1950	0.1505	-	-	-
H2O2 - wilgotność	-0.0121	2.3962	0.0091	-1.0909	6.1970	0.0134
H2O2 - promieniowanie	-0.0028	1.4865	0.0117	-	-	-
Nadlenek wodoru	$y = ae^{bx}$ (wykładnicza)			$y = ax^b$ (potęgowa)		
	a	b	R ²	a	b	R ²
H2O2 - O3	-	-	-	-	-	-
H2O2 - CO	-	-	-	-	-	-
H2O2 - NO	-	-	-	-	-	-
H2O2 - NO2	-	-	-	-	-	-
H2O2 - Nox	-	-	-	-	-	-
H2O2 - SO2	-	-	-	-	-	-
H2O2 - temperatura	-	-	-	-	-	-
H2O2 - wilgotność	-	-	-	-	-	-

H2O2 - promieniowanie	-	-	-	-	-	-
Nadlenek wodoru	$y = ax + a_1x_1^2 + a_2x_2^3 + b$ (wielomianowa)					
	a	a ₁	a ₂	b	R ²	
H2O2 - O3	0.0041	0.0001	-	1.3056	0.0168	
H2O2 - CO	0.0002	0.0000	0.0000	1.2148	0.0019	
H2O2 - NO	-0.0051	0.0001	-	1.4209	0.0007	
H2O2 - NO2	0.0154	-0.0001	-	1.1156	0.0221	
H2O2 - Nox	-0.0054	0.0002	-	1.3342	0.0090	
H2O2 - SO2	0.0094	0.0094	-	1.0011	0.0151	
H2O2 - temperatura	0.1016	-0.0016	-	1.2641	0.1487	
H2O2 - wilgotność	-0.1569	0.0010	-	7.6913	0.0288	
H2O2 - promieniowanie	-0.0115	0.0001	0.0000	1.4991	0.0167	

Tabela 7a. Współczynniki regresji obliczone dla stężeń zanieczyszczeń i parametrów meteorologicznych zmierzonych na przelomie maja/ czerwca 2000.

Ozon	$y = ax + b$ (liniowa)			$y = a \ln(x) + b$ (logarytmiczna)		
	a	b	R ²	a	b	R ²
O3 - H2O2	0.2572	79.0140	0.0027	5.1844	69.9080	0.0090
O3 - CO	-0.0842	127.3800	0.1517	-0.0842	127.3800	0.1517
O3 - NO	-1.0867	93.4730	0.0948	-30.2330	147.0000	0.2393
O3 - NO2	-0.3498	91.1220	0.0258	-6.9987	103.8100	0.0196
O3 - Nox	-0.4498	97.7460	0.0725	-18.7260	146.2700	0.0800
O3 - SO2	0.2317	81.8000	0.0018	3.3490	78.2680	0.0054
O3 - temperatura	0.8061	67.8670	0.0275	19.3400	27.3240	0.0470
O3 - wilgotność	-0.3254	102.5800	0.0411	-13.2500	136.5500	0.0250
O3 - promieniowanie	0.0265	76.4920	0.0598	0.0265	76.4920	0.0598
O3 - benzen	0.4753	82.4590	0.0005	-	-	-
O3 - toluen	-0.6020	83.3680	0.0006	-	-	-
O3 - ksylen	1.7443	82.2300	0.0029	-	-	-
Ozon	$y = ae^{bx}$ (wykładnicza)			$y = ax^b$ (potęgowa)		
	a	b	R ²	a	b	R ²
O3 - H2O2	73.4410	0.0041	0.0043	65.3880	0.0701	0.0104
O3 - CO	136.3200	-0.0011	0.1561	3786.3000	-0.6229	0.1668
O3 - NO	90.3260	-0.0155	0.1241	177.0800	-0.3885	0.2548
O3 - NO2	84.9610	-0.0038	0.0195	96.1780	-0.0712	0.0131
O3 - Nox	93.7980	-0.0057	0.0751	163.4600	-0.2197	0.0710
O3 - SO2	76.9270	0.0022	0.0011	74.4210	0.0316	0.0031
O3 - temperatura	65.5570	0.0091	0.0227	41.0570	0.2221	0.0400
O3 - wilgotność	98.7160	-0.0040	0.0391	150.7800	-0.1637	0.0246
O3 - promieniowanie	72.9150	0.0003	0.0386	-	-	-
O3 - benzen	77.626	0.0012	2.00E-05	-	-	-
O3 - toluen	78.41	-0.0144	0.0023	-	-	-
O3 - ksylen	77.359	0.011	0.0007	-	-	-
Ozon	$y = ax + a_1x_1^2 + a_2x_2^3 + b$ (wielomianowa)					
	a	a ₁	a ₂	b	R ²	
O3 - H2O2	0.0616	-0.0037	-	82.958	0.0002	
O3 - CO	-0.4814	5.00E-04	-2.00E-07	219.21	0.1774	
O3 - NO	-2.9865	0.0203	-	108.38	0.1718	
O3 - NO2	0.0025	-0.0059	-	87.214	0.0282	
O3 - Nox	-0.6081	1.40E-03	-	100.98	0.0743	
O3 - SO2	1.1734	-0.0263	-	78.28	0.0108	
O3 - temperatura	9.4096	-0.2135	-	10.424	0.1199	
O3 - wilgotność	1.3306	-0.0142	-	59.344	0.0726	
O3 - promieniowanie	-0.0318	0.0002	-1.00E-07	78.5	0.0656	
O3 - benzen	7.926	-1.2139	-	78.19	0.0233	
O3 - toluen	-2.1298	0.9783	-0.1011	83.418	0.0053	
O3 - ksylen	4.2218	-0.7217	-	82.005	0.004	
Nadlenek wodoru	$y = ax + b$ (liniowa)			$y = a \ln(x) + b$ (logarytmiczna)		
	a	b	R ²	a	b	R ²
H2O2 - O3	0.0106	10.8820	0.0027	1.0515	7.1794	0.0043
H2O2 - CO	0.0026	10.3860	0.0037	1.7130	1.0639	0.0051
H2O2 - NO	-0.0398	12.1370	0.0033	-0.1819	12.1380	0.0002
H2O2 - NO2	-0.0559	13.0410	0.0171	-1.4444	16.0330	0.0216

H2O2 - Nox	-0.0417	13.1180	0.0163	-1.6127	17.1980	0.0154
H2O2 - SO2	-0.0013	11.7590	0.0000	-0.5737	12.5670	0.0040
H2O2 - temperatura	0.4712	2.8461	0.2442	8.4781	-12.7010	0.2356
H2O2 - wilgotność	-0.0918	17.2710	0.0854	-5.7487	34.9710	0.1227
H2O2 - promieniowanie	0.0030	11.0090	0.0202	-	-	-
H2O2 - benzen	-0.1606	11.9370	0.0015	-	-	-
H2O2 - toluen	-0.9379	12.3230	0.0405	-	-	-
H2O2 - ksylen	-1.2940	12.3360	0.0431	-	-	-
Nadlenek wodoru	$y = ae^{bx}$ (wykładnicza)			$y = ax^b$ (potęgowa)		
	a	b	R ²	a	b	R ²
H2O2 - O3	8.9913	0.0017	0.0090	5.4433	0.1484	0.0104
H2O2 - CO	8.9091	0.0003	0.0057	3.0636	0.1956	0.0081
H2O2 - NO	10.7200	-0.0033	0.0028	10.6640	-0.0126	0.0001
H2O2 - NO2	11.5350	-0.0046	0.0139	14.6310	-0.1157	0.0169
H2O2 - Nox	11.6120	-0.0034	0.0133	15.8170	-0.1246	0.0112
H2O2 - SO2	0.2510	0.0024	0.0006	11.0150	-0.0415	0.0026
H2O2 - temperatura	4.5967	0.0431	0.2495	1.0280	0.8018	0.2572
H2O2 - wilgotność	16.4250	-0.0076	0.0719	63.9620	-0.4501	0.0918
H2O2 - promieniowanie	9.7357	0.0003	0.0186	-	-	-
H2O2 - benzen	10.5210	-0.0093	0.0006	-	-	-
H2O2 - toluen	10.9150	-0.0781	0.0344	-	-	-
H2O2 - ksylen	10.8960	-0.1015	0.0324	-	-	-
Nadlenek wodoru	$y = ax + a_1x_1^2 + a_2x_2^2 + b$ (wielomianowa)					
	a	a ₁	a ₂	b	R ²	
H2O2 - O3	0.0586	-0.0003	-	8.9475	0.0064	
H2O2 - CO	0.0069	0.0000	0.0000	8.6283	0.0072	
H2O2 - NO	-0.0156	-0.0003	-	11.9460	0.0037	
H2O2 - NO2	-0.1272	0.0012	-	13.8310	0.0196	
H2O2 - Nox	-0.0549	0.0001	-	13.3870	0.0166	
H2O2 - SO2	-0.1284	0.0036	-	12.2320	0.0042	
H2O2 - temperatura	0.3223	0.0037		4.1989	0.2449	
H2O2 - wilgotność	-0.5958	0.0043		30.4200	0.1610	
H2O2 - promieniowanie	0.0078	0.0000	0.0000	10.9210	0.0214	
H2O2 - benzen	-1.1961	0.1684	-	12.5180	0.0126	
H2O2 - toluen	-1.6293	0.1563	-0.0040	12.4330	0.0409	
H2O2 - ksylen	-3.1542	0.5367	-	12.5410	0.0583	

Tabela 8a. Współczynniki regresji obliczone dla stężeń zanieczyszczeń i parametrów meteorologicznych zmierzonych na przełomie listopada/ grudnia 2000.

Ozon	$y = ax + b$ (liniowa)			$y = a \ln(x) + b$ (logarytmiczna)		
	a	b	R ²	a	b	R ²
O3 - H2O2	26.4830	-7.5742	0.1211	34.1300	18.6810	0.1387
O3 - CO	-0.0340	50.6330	0.3159	-32.8110	240.9400	0.4017
O3 - NO	-0.2546	28.0920	0.1087	-8.2325	43.2790	0.2787
O3 - NO2	-0.6553	49.3160	0.1448	-30.9440	136.3400	0.1976
O3 - Nox	-0.2155	36.0490	0.1396	-19.0370	99.323	0.2274
O3 - SO2	-0.0094	22.7510	0.0000	-1.0797	25.845	0.0005
O3 - temperatura	0.1556	21.5470	0.0005	-	-	-
O3 - wilgotność	-0.5264	67.9580	0.0696	-40.8610	204.4400	0.0615
O3 - promieniowanie	-0.0106	22.7690	0.0008	-	-	-
O3 - benzen	-6.6739	35.6980	0.1978	-9.9641	27.5730	0.1442
O3 - toluen	-0.0672	23.4100	0.0362	-	-	-
O3 - ksylen	-1.9525	23.1050	0.0139	-	-	-
Ozon	$y = ae^{bx}$ (wykładnicza)			$y = ax^b$ (potęgowa)		
	a	b	R ²	a	b	R ²
O3 - H2O2	1.5904	1.8533	0.1156	10.0600	2.3404	0.1271
O3 - CO	86.6650	-0.0023	0.2686	1.00E+07	-2.0540	0.2975
O3 - NO	18.9330	-0.0167	0.0879	38.402	-0.4250	0.1404
O3 - NO2	33.6030	-0.0229	0.0335	917.9700	-1.1542	0.0519
O3 - Nox	27.6940	-0.0119	0.0800	574.24	-0.9361	0.1039
O3 - SO2	12.3850	0.0026	0.0004	12.048	0.0284	0.0001
O3 - temperatura	11.4390	0.0222	0.0018	-	-	-

O3 - wilgotność	311.06	-0.0367	0.0637	5.00E+06	-2.8891	0.0581
O3 - promieniowanie	12.7800	0.0013	0.0022	-	-	-
O3 - benzen	40.417	-0.5324	2.34E-01	20.7170	-0.7582	0.1549
O3 - toluen	15.023	-0.0049	0.0355	-	-	-
O3 - ksylen	13.783	-0.021	0.0003	-	-	-
Ozon	$y = ax + a_1x_1^2 + a_2x_2^3 + b$ (wielomianowa)					
	a	a ₁	a ₂	b	R ²	
O3 - H2O2	124.31	-39.654	-	-65.304	0.2042	
O3 - CO	-0.3892	3.00E-04	-8.00E-08	166.96	0.4976	
O3 - NO	-0.5331	0.003	-	31.15	0.1402	
O3 - NO2	-3.8078	0.035	-	114.23	0.2483	
O3 - Nox	-0.6826	2.70E-03	-	52.282	0.2016	
O3 - SO2	-0.1798	0.0022	-	25.257	0.0018	
O3 - temperatura	0.5538	-0.0312	-	20.466	0.0008	
O3 - wilgotność	4.1927	-0.0281	-	-127.6	0.1013	
O3 - promieniowanie	-0.1648	0.0022	-7.00E-06	23.157	0.0049	
O3 - benzen	-1.1056	-0.7886	-	27.679	0.1068	
O3 - toluen	-0.002	0.0003	-4.00E-06	23.355	0.0343	
O3 - ksylen	-3.1076	0.3507	-	23.475	0.0116	
Nadlenek wodoru	$y = ax + b$ (liniowa)			$y = a \ln(x) + b$ (logarytmiczna)		
	a	b	R ²	a	b	R ²
H2O2 - O3	0.0046	1.0765	0.1211	0.0620	1.0194	0.1156
H2O2 - CO	-0.0001	1.3029	0.0402	-0.1350	2.0837	0.0463
H2O2 - NO	0.0000	1.1806	0.0000	-0.0206	1.2342	0.0108
H2O2 - NO2	0.0014	1.1209	0.0047	0.0362	1.0451	0.0018
H2O2 - Nox	0.0001	1.1715	0.0003	-0.0050	1.2001	0.0001
H2O2 - SO2	0.0054	1.0486	0.0721	0.1330	0.7664	0.0494
H2O2 - temperatura	0.0279	0.9997	0.0865	-	-	-
H2O2 - wilgotność	-0.0168	2.6159	0.4540	-1.3595	7.2153	0.4414
H2O2 - promieniowanie	0.0021	1.1257	0.2107	-	-	-
H2O2 - benzen	-0.0083	1.1611	0.0011	0.0230	1.1318	0.0034
H2O2 - toluen	0.0022	1.1136	0.1384	-	-	-
H2O2 - ksylen	0.0754	1.1075	0.1151	-	-	-
Nadlenek wodoru	$y = ae^{bx}$ (wykładnicza)			$y = ax^b$ (potęgowa)		
	a	b	R ²	a	b	R ²
H2O2 - O3	1.0553	0.0041	0.1387	1.0061	0.0543	0.1271
H2O2 - CO	1.2820	-0.0001	0.0400	2.4717	-0.1132	0.0476
H2O2 - NO	1.1561	0.0001	0.0001	1.2147	-0.0180	0.0122
H2O2 - NO2	1.0937	0.0013	0.0065	1.0102	0.0367	0.0028
H2O2 - Nox	1.1446	0.0002	0.0010	1.1641	-0.0013	0.0000
H2O2 - SO2	1.0464	0.0042	0.0630	0.8497	0.0996	0.0405
H2O2 - temperatura	1.0208	0.0196	0.0620	-	-	-
H2O2 - wilgotność	3.9441	-0.0144	0.4831	192.7900	-1.1521	0.4632
H2O2 - promieniowanie	1.1116	0.0016	0.1769	-	-	-
H2O2 - benzen	1.1451	-0.0100	0.0023	1.1118	0.0174	0.0028
H2O2 - toluen	1.0976	0.0016	0.1058	-	-	-
H2O2 - ksylen	1.0912	0.0577	0.0979	-	-	-
Nadlenek wodoru	$y = ax + a_1x_1^2 + a_2x_2^3 + b$ (wielomianowa)					
	a	a ₁	a ₂	b	R ²	
H2O2 - O3	0.0071	-0.0001	-	1.0805	0.1104	
H2O2 - CO	0.0002	0.0000	0.0000	1.2614	0.0597	
H2O2 - NO	-0.0007	0.0000	-	1.1883	0.0010	
H2O2 - NO2	-0.0170	0.0002	-	1.5109	0.0274	
H2O2 - Nox	-0.0010	0.0000	-	1.2142	0.0030	
H2O2 - SO2	0.0055	0.0000	-	1.0487	0.0695	
H2O2 - temperatura	-0.0690	0.0075	-	1.2668	0.2061	
H2O2 - wilgotność	0.0153	-0.0002	-	1.2951	0.4635	
H2O2 - promieniowanie	0.0015	0.0000	0.0000	1.1315	0.2194	
H2O2 - benzen	-0.0409	-0.0004	-	1.2432	0.0457	
H2O2 - toluen	0.0032	0.0000	-8.0000	1.1529	0.1372	
H2O2 - ksylen	0.1585	-0.0293	-	1.1504	0.0838	

Tabela 9a. Współczynniki regresji obliczone dla stężeń zanieczyszczeń i parametrów meteorologicznych zmierzonych w lutym 2001.

Ozon	$y = ax + b$ (liniowa)			$y = a \ln(x) + b$ (logarytmiczna)		
	a	b	R ²	a	b	R ²
O3 - H2O2	-10.3850	61.5630	0.0524	-17.9160	52.2280	0.0688
O3 - CO	-0.0308	64.1470	0.3195	-45.6910	337.81	0.5758
O3 - NO	-0.3611	47.7070	0.1759	-14.1070	70.665	0.4435
O3 - NO2	-1.0504	77.6300	0.3377	-30.8340	147.4	0.3188
O3 - Nox	-0.3731	60.7640	0.3017	-27.9990	146.26	0.4409
O3 - SO2	-0.3938	43.0390	0.0309	-3.9695	45.122	0.0416
O3 - temperatura	1.4241	34.8500	0.0443	-	-	-
O3 - wilgotność	0.0172	41.3670	0.0001	4.2703	24.391	0.0015
O3 - promieniowanie	0.0433	40.4750	0.0234	-	-	-
O3 - benzen	-5.9157	44.6800	0.0362	-	-	-
O3 - toluen	1.5847	40.7580	0.0008	-	-	-
O3 - ksylen	7.8961	40.6350	0.0031	-	-	-
Ozon	$y = ae^{bx}$ (wykładnicza)			$y = ax^b$ (potęgowa)		
	a	b	R ²	a	b	R ²
O3 - H2O2	48.164	-0.2539	0.0190	39.4340	-0.4940	3.18E-02
O3 - CO	93.616	-0.0016	0.5111	7.00E+06	-1.9119	0.6109
O3 - NO	41.008	-0.0197	0.3160	87.721	-0.5316	0.3816
O3 - NO2	102.91	-0.0366	0.2485	787.92	-0.9592	0.187
O3 - Nox	71.82	-0.0174	0.3979	1616.8	-1.0725	0.392
O3 - SO2	31.061	-0.0128	0.0182	32.317	-0.1059	0.0167
O3 - temperatura	26.198	0.0276	0.0101	-	-	-
O3 - wilgotność	16.155	0.0086	0.0152	32.317	-0.1059	0.0167
O3 - promieniowanie	27.794	0.0018	0.0256	-	-	-
O3 - benzen	34.887	-0.2967	0.054	-	-	-
O3 - toluen	28.396	0.1631	0.0053	-	-	-
O3 - ksylen	28.426	0.4464	0.0059	-	-	-
Ozon	$y = ax + a_1x_1^2 + a_2x_2^3 + b$ (wielomianowa)					
	a	a ₁	a ₂	b	R ²	
O3 - H2O2	6.6373	-2.825	-	39.506	0.0074	
O3 - CO	-0.1596	6.00E-05	-7.00E-09	121.75	0.6301	
O3 - NO	-1.0675	0.0037	-	55.305	0.3045	
O3 - NO2	-1.7859	0.0098	-	89.251	0.3479	
O3 - Nox	-0.9217	2.50E-03	-	78.544	0.4181	
O3 - SO2	-0.8983	0.006	-	45.934	0.0468	
O3 - temperatura	1.8983	-0.0316	-	33.423	0.0797	
O3 - wilgotność	2.1484	-0.0156	-	-27.274	0.0707	
O3 - promieniowanie	-0.1024	0.0015	-3.00E-06	39.561	0.039	
O3 - benzen	-4.3769	-0.4808	-	44.527	0.0383	
O3 - toluen	19.916	-7.356	1.91E-01	40.966	0.0109	
O3 - ksylen	37.515	-29.297	-	41.113	0.0047	
Nadlenek wodoru	$y = ax + b$ (liniowa)			$y = a \ln(x) + b$ (logarytmiczna)		
	a	b	R ²	a	b	R ²
H2O2 - O3	-0.0050	1.9889	0.0524	-0.0750	2.0277	0.0190
H2O2 - CO	0.0001	1.6615	0.0170	0.2060	0.4357	0.0267
H2O2 - NO	0.0043	1.6916	0.0548	0.2046	1.3326	0.2059
H2O2 - NO2	0.0125	1.3346	0.1063	0.3658	0.5116	0.0989
H2O2 - Nox	0.0043	1.5390	0.0922	0.3453	0.4693	0.1514
H2O2 - SO2	0.0098	1.7512	0.0506	0.1180	1.6793	0.0651
H2O2 - temperatura	-0.0319	1.9586	0.0356	-	-	-
H2O2 - wilgotność	-0.0114	2.5995	0.0866	-0.7839	5.1137	0.1041
H2O2 - promieniowanie	0.001	1.7156	0.0314	-	-	-
H2O2 - benzen	0.1884	1.6552	0.0806	-	-	-
H2O2 - toluen	0.2036	1.7524	0.0326	-	-	-
H2O2 - ksylen	0.5988	1.7497	0.0421	-	-	-
Nadlenek wodoru	$y = ae^{bx}$ (wykładnicza)			$y = ax^b$ (potęgowa)		
	a	b	R ²	a	b	R ²
H2O2 - O3	1.9567	-0.0038	0.0688	2.0661	-0.0643	0.0318
H2O2 - CO	1.5303	0.0001	0.0212	0.6405	0.147	0.0308

H2O2 - NO	1.5746	0.0028	0.0547	1.2509	0.132	0.1948
H2O2 - NO2	1.2999	0.0070	0.0759	0.8302	0.2013	0.0681
H2O2 - Nox	1.4367	0.0027	0.0811	0.7621	0.2065	0.1231
H2O2 - SO2	1.6329	0.0054	0.0338	1.5747	0.0622	0.0400
H2O2 - temperatura	1.8826	-0.0215	0.0365	-	-	-
H2O2 - wilgotność	2.7257	-0.0068	0.0706	12.4590	-0.4727	0.0861
H2O2 - promieniowanie	1.6038	0.0006	0.0274	-	-	-
H2O2 - benzen	1.5398	0.1208	0.0753	-	-	-
H2O2 - toluen	1.6443	0.1023	0.0187	-	-	-
H2O2 - ksylen	1.6405	0.3221	0.0277	-	-	-
Nadlenek wodoru	$y = ax + a_1x_1^2 + a_2x_2^2 + b$ (wielomianowa)					
	a	a ₁	a ₂	b	R ²	
H2O2 - O3	0.0065	-0.0001	-	1.7985	0.0756	
H2O2 - CO	0.0006	0.0000	0.0000	1.4549	0.0244	
H2O2 - NO	0.0147	-0.0001	-	1.5705	0.1258	
H2O2 - NO2	0.0184	-0.0001	-	1.2419	0.1077	
H2O2 - Nox	0.0125	0.0000	-	1.2706	0.1513	
H2O2 - SO2	0.0237	-0.0001	-	1.6537	0.0817	
H2O2 - temperatura	-0.0492	0.0015	-	1.9894	0.0370	
H2O2 - wilgotność	-0.0785	0.0005		4.7512	0.1515	
H2O2 - promieniowanie	0.0018	-2.00E-05	0.0000	1.7239	0.0421	
H2O2 - benzen	0.3504	-0.0381		1.6038	0.1063	
H2O2 - toluen	0.0122	0.3170	-0.0828	1.7483	0.0365	
H2O2 - ksylen	2.0389	-1.4104	-	1.7427	0.0525	

Załącznik 4: Wyniki obliczeń współczynników korelacji.

Tabela 10a. Współczynniki korelacji pomiędzy stężeniami ozonu i nadtlenu wodoru a pozostałymi zanieczyszczeniami gazowymi zmierzonymi latem 1998.

	O3-H2O2	O3-NOX	O3-NO2	O3-NO	O3-SO2	O3-CO	H2O2-NOX	H2O2-NO2	H2O2-NO	H2O2-SO2	H2O2-CO
26-06	0.350	0.272	0.291	0.079	0.502	0.296	-0.087	0.332	-0.661	0.456	-0.351
27-06	-0.241	0.000	-0.102	0.034	0.036	-0.092	-0.452	-0.723	-0.029	-0.561	-0.653
28-06	0.228	0.597	-0.757	0.761	0.323	0.333	-0.165	-0.600	0.009	-0.089	-0.319
29-06	0.113	0.013	0.099		0.009		-0.083	0.303		0.557	
30-06		-0.256	-0.054	-0.374	0.456	-0.232					
1-07	0.278	-0.026	-0.172	0.205	0.437	-0.281	-0.091	0.035	-0.242	0.437	-0.137
2-07	0.328	0.546	0.750	-0.205	0.342	-0.082	0.292	0.318	0.030	0.192	0.072
3-07	-0.276	0.412	0.587	0.073	0.622	0.012	-0.376	-0.320	-0.340	-0.187	-0.024
4-07	-0.034	-0.114	-0.188	0.124	-0.030	-0.062	-0.480	-0.431	-0.487	0.092	-0.384
5-07	0.257	-0.577	-0.596	-0.422	-0.207	-0.645	-0.466	-0.474	-0.363	-0.172	-0.469
6-07	-0.118	0.132	0.222	-0.114	0.146	-0.092	-0.086	-0.093	-0.063	0.313	-0.068
7-07		0.378	0.472	0.115	0.658	-0.253					
8-07		0.562	0.617	0.428	0.552	0.037					
9-07		0.177	0.246	0.076	0.547	-0.003					
10-07	0.268	0.033	0.393	-0.250	0.176	-0.366	0.053	0.166	-0.066	0.284	-0.345
11-07	-0.061	-0.044	-0.198	0.530	-0.020	0.226	0.023	-0.061	0.121	0.003	0.266
12-07		0.011	-0.194	0.229	-0.012	-0.072					
13-07	0.311	-0.340	-0.260	-0.339	-0.051	-0.484	0.095	0.157	-0.026	0.323	0.139
15-07		0.109	0.195	-0.148	0.380	-0.382					
16-07		0.277	0.225	0.259	0.159	0.413					
17-08	-0.038	-0.276	-0.151	-0.410	-0.166	-0.394	-0.194	-0.241	-0.123	-0.115	-0.001
18-07	-0.065	-0.141	-0.493	0.423	-0.171	0.099	0.128	0.159	-0.006	0.132	-0.076
19-07	0.116	0.549	0.451	0.436	0.264	0.297	0.424	-0.007	0.483	-0.104	0.490
20-07	0.374	-0.522	-0.625	-0.152	-0.385	-0.211	-0.781	-0.557	-0.688	-0.081	-0.737
21-07	-0.036	0.226	-0.569	0.506	-0.102	0.047	-0.452	-0.241	-0.130	-0.251	-0.387
22-07	0.148	-0.113	-0.067	-0.234	0.012	-0.121	-0.235	-0.176	-0.062	0.056	-0.247
23-07	-0.085	-0.021	-0.513	0.406	0.007	0.000	-0.212	-0.271	0.011	-0.703	-0.778
24-07	-0.175	-0.416	-0.442	-0.081	-0.263	-0.229	0.164	0.033	0.168	-0.032	0.192
25-07	-0.056	-0.426	-0.536	-0.261	-0.132	-0.427	0.198	-0.322	0.323	-0.271	0.297
26-07	-0.070	-0.779	-0.729	-0.670	0.116	-0.860	0.172	0.275	-0.160	0.373	0.065
27-07	0.292	-0.139	-0.236	0.230	0.148	-0.066	0.229	0.047	0.423	-0.192	0.192
28-07	0.358	0.109	0.250	-0.330	0.325	-0.547	0.099	0.112	-0.017	-0.201	-0.046
29-07	0.483	-0.819	-0.877	-0.629	-0.215	-0.778	-0.784	-0.730	-0.793	0.038	-0.735

Tabela 11a. Współczynniki korelacji pomiędzy stężeniami ozonu i nadtlenu wodoru a parametrami meteorologicznymi zarejestrowanymi latem 1998.

	O3-WILG	O3-TEMP	O3-PROM	O3-KIER	O3-PREDK	H2O2-WILG	H2O2-TEMP	H2O2-PROM	H2O2-KIER	H2O2-PREDK
1-07	-0.300	0.417	0.446	-0.272	0.380	-0.542	0.509	0.505	-0.399	0.297
2-07	-0.842	0.849	0.197	-0.050	0.319	-0.456	0.448	0.523	-0.031	0.269
3-07	-0.222	0.251	0.624	-0.224	0.145	-0.765	0.760	0.100	0.025	0.076
4-07	-0.272	-0.074	-0.055	0.150	-0.332	-0.683	0.406	-0.168	-0.039	-0.113
5-07	0.303	-0.371	0.007	0.157	0.021	0.400	-0.487	-0.197	0.150	0.167
6-07	-0.146	0.286	0.089	-0.360	-0.044	0.172	-0.018	0.273	0.467	0.174
7-07	-0.679	0.802	0.504	-0.009	0.350					
8-07	-0.690	0.782	0.430	0.042	-0.152					
9-07	-0.089	0.154	0.258	0.170	-0.270					
10-07	-0.641	0.449	-0.016	-0.422	-0.114	-0.313	0.352	0.293	0.106	0.210
11-07	-0.227	0.111	0.437	-0.271	-0.247	-0.534	0.524	0.059	0.338	0.059
12-07	-0.085	0.325	0.191	-0.246	0.262					
13-07	-0.557	0.564	0.348	0.282	0.457	-0.168	0.129	-0.250	0.406	-0.182
15-07	-0.709	0.688	0.220	-0.095	-0.055					
16-07	-0.508	0.608	0.257	-0.164	-0.220					
17-08	-0.535	0.484	0.276	-0.051	0.231	-0.310	0.362	-0.083	-0.236	-0.184
18-07	0.435	-0.263	-0.129	-0.220	-0.084	-0.195	0.320	0.048	0.268	0.073
19-07	-0.146	0.072	0.049	-0.026	-0.072	-0.592	0.704	-0.281	-0.069	-0.223
20-07	-0.332	0.402	-0.144	0.320	0.199	-0.866	0.882	0.440	0.622	0.699
21-07	0.592	-0.612	-0.555	-0.401	-0.540	-0.392	0.283	-0.387	0.106	0.133
22-07	0.185	-0.064	-0.134	-0.494	-0.293	0.467	-0.499	-0.115	-0.285	0.130
23-07	-0.017	0.004	-0.462	-0.069	-0.059	0.815	-0.803	-0.437	0.103	0.204
24-07	0.069	-0.012	-0.307	-0.103	-0.151	-0.132	0.146	-0.098	-0.212	-0.125
25-07	0.296	-0.410	-0.082	0.120	0.244	0.379	-0.441	-0.097	-0.088	0.649

Tabela 12a. Współczynniki korelacji pomiędzy stężeniami ozonu i nadtlenu wodoru a pozostałymi zanieczyszczeniami gazowymi zmierzonymi zimą 1998/ 99.

	O3-H2O2	O3-Nox	O3-NO2	O3-NO	O3-SO2	O3-CO	O3-SO2	H2O2-Nox	H2O2-NO2	H2O2-NO	H2O2-SO2	H2O2-CO
13.12.1998	0.860	-0.530	-0.711	-0.168	-0.936	-0.856	-0.936	-0.329	-0.486	-0.048	-0.859	-0.756
14.12.1998	0.453	-0.971	-0.989	-0.880	-0.820	-0.910	-0.820	-0.464	-0.425	-0.476	-0.463	-0.406
15.12.1998	0.734	-0.776	-0.865	-0.735	-0.597	-0.692	-0.597	-0.559	-0.582	-0.539	-0.618	-0.569
16.12.1998	0.124	0.002	-0.026	0.028	0.065	-0.335	0.065	-0.376	-0.357	-0.367	0.092	-0.256
17.12.1998	0.352	-0.861	-0.842	-0.813	-0.597	-0.842	-0.597	-0.251	-0.131	-0.295	-0.108	-0.256
18.12.1998	0.438	-0.259	0.059	-0.402	0.558	-0.387	0.558	0.632	0.765	0.252	0.565	0.402
4.01.1999	-0.727	-0.772	-0.726	-0.754	-0.486	-0.827	-0.486	0.809	0.752	0.805	0.359	0.764

5.01.1999	0.610	-0.889	-0.960	-0.679	-0.295	-0.804	-0.295	-0.375	-0.453	-0.224	-0.245	-0.201
6.01.1999	0.609	-0.905	-0.970	-0.747	-0.422	-0.897	-0.422	-0.545	-0.660	-0.364	-0.559	-0.494
7.01.1999	-0.007	-0.701	-0.792	-0.527	-0.106	-0.831	-0.106	0.122	0.059	0.193	0.150	0.122
18.01.99	-0.004	-0.765	-0.716	-0.684	-0.450	-0.661	-0.450	0.009	0.159	-0.048	0.075	-0.042
19.01.1999	0.525	-0.525	-0.529	-0.448	0.506	-0.569	0.506	-0.164	-0.564	-0.030	0.166	-0.033
20.01.1999	0.001	-0.651	-0.584	-0.526	0.511	-0.800	0.511	0.078	0.281	-0.109	-0.342	-0.083
21.01.1999	0.651	-0.641	-0.549	-0.643	-0.067	-0.824	-0.067	-0.554	-0.525	-0.560	-0.520	-0.597
26.01.1999	0.174	-0.922	-0.932	-0.879	-0.470	-0.929	-0.470	-0.262	-0.233	-0.270	0.043	-0.195
27.01.1999	-0.111	-0.744	-0.761	-0.625	-0.316	-0.772	-0.316	0.085	0.153	0.010	-0.078	0.240
28.01.1999	0.194	-0.774	-0.840	-0.653	-0.162	-0.734	-0.162	0.032	0.104	-0.030	-0.084	0.026
29.01.1999	0.056	-0.659	-0.642	-0.643	-0.576	-0.676	-0.576	-0.471	-0.454	-0.469	-0.462	-0.378
30.01.1999	0.304	-0.579	-0.623	-0.484	-0.520	-0.785	-0.520	-0.233	-0.298	-0.131	-0.178	-0.293
31.01.1999	0.073	-0.639	-0.711	-0.439	-0.228	-0.752	-0.228	0.249	0.145	0.372	0.288	0.177
1.02.1999	-0.300	-0.677	-0.766	-0.520	0.039	-0.527	0.039	0.498	0.407	0.549	-0.427	-0.068
2.02.99	0.163	-0.683	-0.884	-0.528	-0.301	-0.700	-0.301	-0.143	-0.138	-0.141	-0.167	-0.011
3.02.99	0.044	-0.887	-0.884	-0.882	0.090	-0.917	0.090	0.030	-0.076	0.130	-0.179	0.046
4.02.99		-0.015	-0.115	0.056	-0.046	-0.010	-0.046					

Tabela 13a. Współczynniki korelacji pomiędzy stężeniami ozonu i nadtlenu wodoru a parametrami meteorologicznymi zarejestrowanymi zimą 1998/ 99.

	O3-WILG	O3-TEMP	O3-PROM	O3-KIER	O3-PREDK	H2O2-WILG	H2O2-TEMP	H2O2-PROM	H2O2-KIER	H2O2-PREDK
13.12.1998	0.829	-0.268	0.054	-0.329	-0.927	0.779	-0.104	-0.266	-0.224	-0.751
14.12.1998	0.567	-0.957	-0.225	-0.559	-0.094	0.218	-0.388	0.030	-0.233	0.191
15.12.1998	0.369	0.522	-0.253	-0.853	-0.408	0.340	0.593	-0.193	-0.705	-0.109
16.12.1998	-0.330	0.406	0.510	-0.083	0.555	0.325	-0.372	-0.269	0.117	-0.108
17.12.1998	0.187	-0.108	0.219	-0.387	-0.085	-0.273	0.283	0.130	-0.258	0.236
18.12.1998	0.020	0.447	0.589	0.141	0.477	-0.422	0.699	0.148	0.502	0.487
4.01.1999	-0.512	0.388	-0.108	-0.051	0.538	0.066	0.384	0.693	0.733	-0.445
5.01.1999	0.506	-0.635	-0.156	-0.322	-0.373	0.592	-0.730	-0.318	-0.309	-0.658
6.01.1999	-0.275	0.454	-0.087	0.453	0.502	-0.747	0.892	0.006	0.901	0.732
7.01.1999	0.371	-0.241	-0.347	0.247	-0.152	-0.209	0.102	0.520	0.156	0.322
18.01.99	0.159	-0.424	-0.364	-0.159	0.200	-0.511	0.452	0.312	0.291	0.090
19.01.1999	-0.815	0.774	0.534	0.363	0.481	-0.184	0.164	0.218	0.048	0.061
20.01.1999	-0.836	0.774	0.710	0.657	0.017	-0.030	0.038	-0.271	-0.022	-0.175
21.01.1999	-0.357	0.427	0.459	-0.389	0.175	0.471	0.058	-0.569	-0.306	0.078
26.01.1999	-0.010	0.844	0.083	-0.549	0.891	-0.069	-0.017	0.097	0.180	0.139
27.01.1999	-0.517	0.556	0.598	0.194	0.734	0.002	-0.026	-0.263	-0.151	-0.115
28.01.1999	-0.395	-0.039	0.507	-0.181	0.692	-0.385	0.064	0.067	-0.254	0.195
29.01.1999	-0.255	0.060	-0.053	-0.095	0.207	0.077	-0.343	0.188	0.229	-0.306
30.01.1999	0.225	-0.636	0.116	-0.358	-0.535	-0.282	-0.522	-0.214	-0.375	-0.568

31.01.1999	-0.150	0.090	-0.447	-0.052	-0.437	0.142	0.278	-0.001	-0.023	0.069
1.02.1999	-0.640	0.756	-0.568	-0.079	-0.712	0.613	-0.580	0.602	0.453	0.526
2.02.99	-0.640	0.707	-0.661	0.463	0.678	-0.057	0.050	-0.141	0.112	0.031
3.02.99	-0.396	0.625	-0.778	-0.284	-0.515	-0.180	0.141	0.242	0.256	-0.211
4.02.99						0.433	-0.314	-0.005	0.457	0.340

Tabela 14a. Współczynniki korelacji pomiędzy stężeniami ozonu i nadtlenu wodoru a pozostałymi zanieczyszczeniami gazowymi zmierzonymi na przełomie sierpnia/ września 2000.

	O3-H2O2	O3-NOX	O3-NO2	O3-NO	O3-SO2	O3-CO	H2O2-NOX	H2O2-NO2	H2O2-NO	H2O2-SO2	H2O2-CO
22-08	-0.491	0.234	0.343	-0.271	-0.286	-0.431	-0.257	-0.200	0.002	0.258	0.028
23-08	0.480	0.174	0.082	0.072	0.030	-0.484	0.173	0.269	-0.230	0.106	-0.005
24-08	0.562	0.517	0.533	0.279	0.304	-0.440	0.594	0.588	0.557	0.318	-0.041
25-08	-0.347	-0.492	-0.345	-0.709	-0.065	-0.756	-0.103	-0.208	0.125	0.168	0.306
26-08	0.654	-0.709	-0.562	-0.706	0.071	0.031	-0.824	-0.761	-0.662	-0.308	0.243
27-08	0.535	-0.373	-0.315	-0.309	-0.117	0.139	-0.130	-0.284	0.266	-0.162	0.722
28-08	0.366	-0.712	-0.833	-0.560	-0.025	-0.719	-0.160	-0.242	-0.097	0.494	-0.132
29-08	-0.198	-0.742	-0.638	-0.646	-0.233	-0.769	-0.117	0.020	-0.196	0.564	0.070
30-08	-0.116	-0.787	-0.774	-0.649	0.404	-0.709	0.239	0.049	0.384	-0.073	0.100
31-08	0.478	-0.763	-0.583	-0.661	0.274	-0.823	-0.264	-0.261	-0.127	0.188	-0.324
1-09	0.440	-0.652	-0.794	-0.496	0.194	-0.558	-0.281	-0.333	-0.216	0.130	-0.298
2-09	-0.216	-0.673	-0.643	-0.627	0.392	-0.623	0.351	0.272	0.493	-0.157	0.587
3-09	-0.154	-0.854	-0.815	-0.847	-0.234	-0.820	0.437	0.467	0.330	0.202	0.394

Tabela 15a. Współczynniki korelacji pomiędzy stężeniami ozonu i nadtlenu wodoru a parametrami meteorologicznymi zarejestrowanymi na przełomie sierpnia/ września 2000.

	O3-WILG	O3-TEMP	O3-PROM	O3-KIER	O3-PREDK	H2O2-WILG	H2O2-TEMP	H2O2-PROM	H2O2-KIER	H2O2-PREDK
22-08	0.036	0.364	-0.549	-0.349	0.000	-0.008	-0.199	0.629	0.317	0.106
23-08	-0.589	0.606	0.334	0.036	0.318	-0.886	0.891	0.708	-0.404	0.702
24-08	-0.599	0.583	0.445	-0.001	0.497	-0.826	0.786	0.863	0.444	0.796
25-08	-0.581	0.371	-0.514	0.100	-0.387	0.521	-0.465	0.082	0.078	0.488
26-08	-0.595	0.670	0.564	-0.477	0.419	-0.764	0.815	0.858	-0.486	0.306
27-08	-0.766	0.783	0.241	0.427	0.350	-0.873	0.868	0.905	0.750	0.772
28-08	0.002	-0.075	0.449	0.446	0.197	-0.426	0.432	0.873	0.596	-0.212
29-08	0.018	-0.156	-0.031	0.268	0.491	-0.121	0.236	0.687	-0.040	-0.243
30-08	-0.662	0.696	0.811	-0.338	0.516	0.339	-0.299	-0.144	0.135	-0.314
31-08	0.125	-0.358	-0.335	-0.236	-0.165	0.284	-0.386	-0.260	0.217	-0.070
1-09	-0.565	0.612	0.596	0.184	0.550	-0.213	0.278	0.519	-0.148	0.245
2-09	0.474	-0.462	-0.312	-0.554	-0.446	-0.537	0.601	0.643	0.507	0.529
3-09	-0.369	0.209	-0.226	-0.573	0.050	-0.001	0.069	0.210	0.281	0.050

Tabela 16a. Współczynniki korelacji pomiędzy stężeniami ozonu i nadtlenu wodoru a pozostałymi zanieczyszczeniami gazowymi zmierzonymi zimą 2000.

	O3-H2O2	O3-NOX	O3-NO2	O3-NO	O3-SO2	O3-CO	O3-Benzen	O3-Toluen	O3-Ksylen	H2O2-NOX	H2O2-NO2	H2O2-NO	H2O2-SO2	H2O2-CO	H2O2-Benzen	H2O2-Toluen	H2O2-Ksylen
23-11	0.141	-0.096	0.478	-0.277	0.135	-0.251	-0.792	-0.891	-0.357	0.371	-0.209	0.624	0.017	0.343	0.106	-0.006	0.283
24-11	-0.610	-0.855	-0.914	-0.794	-0.550	-0.774	-0.610	-0.378	-0.590	0.421	0.527	0.341	0.617	0.394	0.477	0.761	0.648
25-11	0.555	0.123	0.338	0.008	0.763	-0.715	-0.753			0.228	0.751	0.045	0.711	-0.503	-0.608		
26-11	0.759	-0.104	-0.569	0.311	-0.263	-0.201	-0.257		-0.089	-0.071	-0.579	0.268	-0.074	-0.404	-0.234	-0.041	0.019
27-11	-0.166	-0.791	-0.817	-0.729	-0.690	-0.762	-0.653	-0.266	-0.501	0.255	0.239	0.253	0.130	0.205	0.251	-0.354	-0.292
28-11	-0.106	-0.386	-0.507	-0.275	-0.121	-0.512	-0.284	-0.442	-0.426	-0.225	-0.384	-0.110	0.413	-0.058	0.630	0.566	0.706
29-11	0.014	-0.494	-0.790	-0.275	0.074	-0.419	-0.462	-0.546	-0.647	0.314	-0.042	0.416	0.104	0.313	0.360	-0.170	0.164
30-11	0.626	-0.883	-0.926	-0.810	-0.647	-0.874				-0.432	-0.445	-0.398	-0.753	-0.456			
1-12	0.321	-0.354	0.044	-0.448	0.194	-0.144	-0.620	0.063	-0.060	-0.241	-0.459	-0.050	0.671	-0.357	-0.084	0.690	0.850
2-12	0.569	0.035	-0.311	0.118	-0.453	-0.178	0.401			0.476	0.536	0.386	0.149	0.260	0.176	0.077	0.077
3-12	0.733	-0.427	-0.653	-0.327	0.689	-0.604	-0.504	0.375	0.201	-0.168	-0.315	-0.107	0.581	-0.230	-0.392	0.346	0.460
4-12	-0.599	-0.746	-0.712	-0.731	-0.502	-0.766	-0.518	0.632	0.538	0.362	0.049	0.414	-0.365	0.460	0.225	-0.465	-0.304

Tabela 17a. Współczynniki korelacji pomiędzy stężeniami ozonu i nadtlenu wodoru a parametrami meteorologicznymi zarejestrowanymi zimą 2000.

	O3-WILG	O3-TEMP	O3-PROM	O3-KIER	O3-PREDK	H2O2-WILG	H2O2-TEMP	H2O2-PROM	H2O2-KIER	H2O2-PREDK
23-11	-0.678	0.750	0.073	0.140	0.237	-0.237	0.253	0.722	-0.207	0.536
24-11	0.679	-0.592	-0.351	-0.557	0.152	-0.715	0.716	0.799	0.219	0.010
25-11	-0.782	-0.480	-0.116	0.262	-0.124	-0.849	0.351	0.013	0.661	-0.155
26-11	-0.325	-0.371	-0.131	0.307	0.543	-0.351	-0.421	0.225	0.437	0.574
27-11	0.693	-0.633	-0.451	0.372	-0.042	-0.212	0.035	-0.085	-0.303	-0.389
28-11	-0.052	0.070	-0.184	0.082	0.062	-0.491	0.091	0.685	-0.594	0.638
29-11	0.163	-0.747	-0.484	-0.355	0.040	0.050	0.241	0.376	0.197	-0.299
30-11	0.128	-0.317	-0.240	-0.557	0.569	0.152	-0.589	0.011	-0.739	-0.043
1-12	-0.128	0.035	0.286	-0.536	0.301	-0.483	0.398	0.860	-0.131	-0.083
2-12	0.815	-0.935	0.182	-0.636	-0.379	0.016	-0.359	0.604	-0.119	0.115
3-12	-0.175	-0.400	0.931	-0.313	-0.197	-0.265	-0.224	0.781	-0.405	-0.545
4-12	-0.450	0.526	0.938	0.125	-0.669	0.833	-0.725	-0.768	0.670	0.467

Tabela 18a. Współczynniki korelacji pomiędzy stężeniami ozonu i nadtlenu wodoru a pozostałymi zanieczyszczeniami gazowymi zmierzonymi zimą 2001.

	O3-H2O2	O3-NOX	O3-NO2	O3-NO	O3-SO2	O3-CO	O3-Benzen	O3-Toluen	O3-Ksylen	H2O2-NOX	H2O2-NO2	H2O2-SO2	H2O2-NO	H2O2-CO	H2O2-Benzen	H2O2-Toluen	H2O2-Ksylen
5-02	0.895	-0.632	-0.565	-0.607	-0.863	-0.898	-0.759	-0.011		-0.845	-0.841	-0.595	-0.818	-0.781	-0.322		
6-02	0.054	-0.955	-0.972	-0.772	-0.475	-0.901	-0.118	-0.088		-0.099	-0.001	-0.457	-0.314	-0.145	0.285	-0.218	
7-02	-0.022	-0.871	-0.913	-0.538	-0.480	-0.893	-0.398	0.219		0.055	0.159	-0.065	-0.163	0.028	-0.191	-0.140	

Załącznik 5: Wyniki obliczeń uzyskane przy zastosowaniu modelu regresji wielowymiarowej

Tabela 20a. Parametry regresji wielowymiarowej, zmienna zależna: ozon, 26.06., 1.07., 3.07., 7.07., 13.07. i 19.07. 1998.

Podsumowanie regresji zmiennej zależnej: $O_3_UG_M(26_06s1)$ $R = .63731152$ $R^2 = .40616598$ Popraw. $R^2 = .35092560$ $F(4,43) = 7.3527$ $p < .00013$ Błąd std. estymacji: 24.135					
	BETA	BETA	B	B	poziom p
W. wolny			-69.531	32.366	3.74E-02
SO2 _UG_	0.540	0.202	2.141	0.800	1.05E-02
NO2 _UG_	-0.604	0.221	-1.215	0.445	9.16E-03
CO _UG_ M	0.576	0.180	0.058	0.018	2.58E-03
H2O2 _UG_	0.474	0.170	7.142	2.565	7.95E-03
Podsumowanie regresji zmiennej zależnej: $O_3_UG_M(1_07s1)$ $R = .77292863$ $R^2 = .59741866$ Popraw. $R^2 = .53850432$ $F(6,41) = 10.140$ $p < .00000$ Błąd std. estymacji: 14.290					
	BETA	BETA	B	B	poziom p
W. wolny			141.377	53.453	1.15E-02
SO2 _UG_	0.401	0.143	0.930	0.331	7.59E-03
NO _UG_ M	0.556	0.117	1.539	0.324	2.46E-05
CO _UG_ M	-0.384	0.335	-0.040	0.035	2.58E-01
WILGOTNO	-0.530	0.171	-0.766	0.246	3.42E-03
NO2 _UG_	-0.519	0.335	-0.952	0.616	1.30E-01
H2O2 _UG_	0.141	0.113	20.052	16.162	2.22E-01
Podsumowanie regresji zmiennej zależnej: $O_3_UG_M(3_07s1)$ $R = .69516299$ $R^2 = .48325159$ Popraw. $R^2 = .44801874$ $F(3,44) = 13.716$ $p < .00000$ Błąd std. estymacji: 15.971					
	BETA	BETA	B	B	poziom p
W. wolny			62.996	34.537	7.49E-02
SO2 _UG_	0.305	0.155	0.496	0.252	5.55E-02
NO2 _UG_	0.512	0.179	1.031	0.361	6.50E-03
CO _UG_ M	-0.231	0.139	-0.040	0.024	1.04E-01
Podsumowanie regresji zmiennej zależnej: $O_3_UG_M(7_07s1)$ $R = .84766364$ $R^2 = .71853365$ Popraw. $R^2 = .68502575$ $F(5,42) = 21.444$ $p < .00000$ Błąd std. estymacji: 10.935					
	BETA	BETA	B	B	poziom p
W. wolny			116.124	28.139	1.70E-04
SO2 _UG_	0.181	0.113	1.794	1.122	1.17E-01
PROMIENI	0.097	0.112	0.008	0.010	3.90E-01
CO _UG_ M	-0.646	0.131	-0.114	0.023	1.31E-05
TEMPERAT	0.629	0.134	3.598	0.764	2.73E-05
NO _UG_ M	0.268	0.121	1.153	0.521	3.25E-02
Podsumowanie regresji zmiennej zależnej: $O_3_UG_M(13_07s1)$ $R = .86601739$ $R^2 = .74998611$ Popraw. $R^2 = .69870121$ $F(8,39) = 14.624$ $p < .00000$ Błąd std. estymacji: 19.467					
	BETA	BETA	B	B	poziom p
W. wolny			-294.840	356.378	4.13E-01
WILGOTNO	0.883	1.201	1.866	2.537	4.67E-01
CO _UG_ M	-0.781	0.254	-0.096	0.031	3.87E-03
H2O2 _UG_	0.333	0.123	58.033	21.503	1.02E-02
NO _UG_ M	0.383	0.162	0.874	0.370	2.34E-02
PROMIENI	-0.627	0.253	-0.073	0.029	1.76E-02
TEMPERAT	2.004	1.349	13.214	8.896	1.45E-01
SO2 _UG_	0.244	0.149	3.669	2.250	1.11E-01
NO2 _UG_	-0.295	0.245	-0.465	0.387	2.37E-01
Podsumowanie regresji zmiennej zależnej: $O_3_UG_M(19_07s1)$ $R = .45244860$ $R^2 = .20470973$ Popraw. $R^2 = .16936350$ $F(2,45) = 5.7916$ $p < .00578$ Błąd std. estymacji: 23.322					
	BETA	BETA	B	B	poziom p
W. wolny					
SO2 _UG_					
NO2 _UG_					
CO _UG_ M					
H2O2 _UG_					
NO _UG_ M					
WILGOTNO					
TEMPERAT					
PROMIENI					
W. wolny					

	BETA	BETA	B	B	poziom p
W. wolny			52.071	20.645	1.53E-02
NOX_UG	0.830	0.268	1.283	0.415	3.42E-03
CO_UG_M	-0.531	0.268	-0.034	0.017	5.39E-02

Tabela 21 a. Parametry regresji wielowymiarowej, zmienna zależna: ozon, 2.06., 9.06., 11.06., 13.06., 19.06. 2000.

Podsumowanie regresji zmiennej zależnej: O3_UG_M(2_06s1) $R = .96593421$ $R^2 = .93302890$ Popraw. $R^2 = .93260479$ $F(11,1737) = 2200.0$ $p < 0.0000$ Błąd std. estymacji: .84429					
	BETA	BETA	B	B	poziom p
W. wolny			-100.373	18.134	3.59E-08
PROMIENI	0.799	0.036	0.052	0.002	0.00E+00
NOX_UG	0.066	0.018	0.344	0.094	2.44E-04
TOLUEN_U	0.618	0.028	8.159	0.366	0.00E+00
KSYLEN_U	-0.777	0.046	-26.013	1.531	0.00E+00
SO2_UG	-0.274	0.018	-3.076	0.199	0.00E+00
NO_UG_M	-0.487	0.019	-8.322	0.328	0.00E+00
TEMPERAT	1.632	0.100	5.926	0.362	0.00E+00
CO_UG_M	0.248	0.018	0.100	0.007	3.21E-42
WILGOTNO	1.252	0.127	1.703	0.173	2.23E-22
BENZEN_U	-0.054	0.019	-1.262	0.448	4.87E-03
H2O2_UG	-0.055	0.021	-0.624	0.240	9.40E-03
Podsumowanie regresji zmiennej zależnej: O3_UG_M(9_06s1) $R = .91497263$ $R^2 = .83717491$ Popraw. $R^2 = .83624713$ $F(8,1404) = 902.34$ $p < 0.0000$ Błąd std. estymacji: 2.4496					
	BETA	BETA	B	B	poziom p
W. wolny			-59.616	12.423	1.77E-06
NOX_UG	-0.801	0.023	-4.266	0.125	0.00E+00
SO2_UG	0.738	0.026	5.394	0.191	0.00E+00
CO_UG_M	0.343	0.031	0.166	0.015	1.11E-27
TOLUEN_U	-0.296	0.031	-10.687	1.116	4.39E-21
H2O2_UG	0.960	0.054	37.656	2.104	0.00E+00
TEMPERAT	-0.865	0.062	-5.894	0.422	1.56E-41
PROMIENI	0.337	0.032	0.034	0.003	8.28E-25
NO_UG_M	-0.204	0.022	-2.042	0.218	2.98E-20
Podsumowanie regresji zmiennej zależnej: O3_UG_M(11_06s1) $R = .89410207$ $R^2 = .79941851$ Popraw. $R^2 = .79772779$ $F(11,1305) = 472.83$ $p < 0.0000$ Błąd std. estymacji: 3.5982					
	BETA	BETA	B	B	poziom p
W. wolny			-696.525	104.399	3.73E-11
NO_UG_M	0.683	0.033	7.782	0.375	0.00E+00
H2O2_UG	-0.178	0.079	-3.002	1.343	2.56E-02
SO2_UG	-0.095	0.018	-4.836	0.918	1.61E-07
CO_UG_M	0.410	0.036	0.266	0.023	8.87E-29
PROMIENI	-0.193	0.058	-0.025	0.008	9.77E-04
NOX_UG	-0.110	0.032	-2.011	0.581	5.59E-04
BENZEN_U	-5.074	0.169	-1804.532	60.122	0.00E+00
TOLUEN_U	5.229	0.184	2336.209	82.016	0.00E+00
WILGOTNO	2.327	0.270	6.023	0.700	2.12E-17
TEMPERAT	2.014	0.295	16.586	2.429	1.31E-11
KSYLEN_U	-0.206	0.051	-1281.270	315.004	5.04E-05
Podsumowanie regresji zmiennej zależnej: O3_UG_M(13_06s1) $R = .98448864$ $R^2 = .96921788$ Popraw. $R^2 = .96896348$ $F(10,1210) = 3809.9$ $p < 0.0000$ Błąd std. estymacji: 1.5653					
	BETA	BETA	B	B	poziom p
W. wolny			62.476	36.219	8.48E-02
PROMIENI	0.817	0.023	0.114	0.003	0.00E+00
NOX_UG	-0.641	0.057	-1.313	0.118	1.32E-27
H2O2_UG	0.517	0.031	20.292	1.230	0.00E+00
NO2_UG	0.333	0.034	0.883	0.090	9.77E-22
BENZEN_U	-0.287	0.025	-14.175	1.215	7.18E-30
TEMPERAT	-0.411	0.081	-4.246	0.839	4.87E-07

CO_UG_M	-0.145	0.038	-0.035	0.009	1.68E-04
KSYLEN_U	0.123	0.015	4.656	0.551	7.98E-17
TOLUEN_U	0.067	0.012	98.393	17.227	1.41E-08
WILGOTNO	-0.189	0.104	-0.550	0.302	6.87E-02
Podsumowanie regresji zmiennej zależnej: O3_UG_M (19_06s1) $R = .96259905$ $R^2 = .92659692$ Popraw. $R^2 = .92572023$ $F(11,921) = 1056.9$ $p < 0.0000$ Błąd std. estymacji: 1.6703					
	BETA	Błąd st.	B	Błąd st.	poziom p
W. wolny			320.038	22.360	4.17E-42
NO_UG_M	0.437	0.033	5.007	0.382	4.13E-36
CO_UG_M	-0.859	0.028	-0.330	0.011	0.00E+00
WILGOTNO	-1.633	0.146	-2.164	0.193	1.80E-27
H2O2_UG	-1.009	0.046	-5.267	0.238	0.00E+00
TOLUEN_U	0.121	0.029	4.471	1.068	3.12E-05
PROMIENI	-0.735	0.040	-0.063	0.003	0.00E+00
SO2_UG	0.121	0.019	1.025	0.165	7.74E-10
TEMPERAT	1.128	0.152	4.612	0.623	2.92E-13
BENZEN_U	1.467	0.072	99.365	4.884	0.00E+00
KSYLEN_U	-2.007	0.101	-205.371	10.369	0.00E+00
NOX_UG	-0.189	0.017	-0.863	0.080	6.36E-26

Tabela 22a. Parametry regresji wielowymiarowej, zmienna zależna: ozon, 24.08. i 28.08.2000.

Podsumowanie regresji zmiennej zależnej: O3_UG_M (24_08s1) $R = .79721478$ $R^2 = .63555140$ Popraw. $R^2 = .54923463$ $F(9,38) = 7.3630$ $p < .00000$ Błąd std. estymacji: 16.449					
	BETA	Błąd st.	B	Błąd st.	poziom p
W. wolny			68.134	227.711	7.66E-01
CO_UG_M	-0.441	0.106	-0.054	0.013	1.78E-04
NO_UG_M	-0.401	0.220	-3.594	1.966	7.53E-02
NO2_UG	-0.070	0.181	-0.153	0.393	7.00E-01
NOX_UG	0.277	0.539	0.255	0.496	6.10E-01
SO2_UG	0.311	0.180	3.961	2.290	9.18E-02
H2O2_UG	-0.005	0.346	-0.067	4.416	9.88E-01
TEMPERAT	0.293	1.131	2.365	9.117	7.97E-01
WILGOTNO	-0.304	0.928	-0.415	1.269	7.45E-01
PROMIENI	-0.028	0.257	-0.003	0.027	9.14E-01
Podsumowanie regresji zmiennej zależnej: O3_UG_M (28_08s1) $R = .93422476$ $R^2 = .87277590$ Popraw. $R^2 = .85051169$ $F(7,40) = 39.201$ $p < .00000$ Błąd std. estymacji: 15.595					
	BETA	Błąd st.	B	Błąd st.	poziom p
W. wolny			1043.283	217.072	2.19E-05
NO2_UG	-0.273	0.144	-0.630	0.331	6.40E-02
WILGOTNO	-3.253	0.786	-6.970	1.685	1.76E-04
TEMPERAT	-3.172	0.806	-26.157	6.648	3.24E-04
H2O2_UG	0.256	0.083	5.025	1.635	3.81E-03
CO_UG_M	-1.080	0.504	-0.095	0.044	3.83E-02
NO_UG_M	0.788	0.419	0.896	0.476	6.70E-02
SO2_UG	-0.114	0.088	-1.516	1.164	2.00E-01

Tabela 23a. Parametry regresji wielowymiarowej, zmienna zależna: nadtlenuk wodoru, 26.07., 1.07., 3.07., 13.07. i 19.07. 1998.

Podsumowanie regresji zmiennej zależnej: H2O2_UG (26_06s)					
R= .80008912 R2= .64014260 Popraw. R^2= .61560687					
F(3,44)=26.090 p<.00000 Błąd std. estymacji: 1.2330					
		Błąd st.		Błąd st.	
	BETA	BETA	B	B	poziom p
W. wolny			3.859	0.455	8.07E-11
NO_UG_M	-0.655	0.092	-0.134	0.019	6.82E-09
SO2_UG	0.284	0.104	0.075	0.027	9.00E-03
O3_UG_M	0.239	0.104	0.016	0.007	2.61E-02
Podsumowanie regresji zmiennej zależnej: H2O2_UG (1_07s)					
R= .49416971 R2= .24420370 Popraw. R^2= .21061276					
F(2,45)=7.2699 p<.00184 Błąd std. estymacji: .13102					
		Błąd st.		Błąd st.	
	BETA	BETA	B	B	poziom p
W. wolny			0.077	0.035	3.41E-02
SO2_UG	0.384	0.144	0.006	0.002	1.08E-02
O3_UG_M	0.185	0.144	0.001	0.001	2.06E-01
Podsumowanie regresji zmiennej zależnej: H2O2_UG (3_07s)					
R= .82430982 R2= .67948668 Popraw. R^2= .64661352					
F(4,39)=20.670 p<.00000 Błąd std. estymacji: .56228					
		Błąd st.		Błąd st.	
	BETA	BETA	B	B	poziom p
W. wolny			-28.383	3.847	6.53E-09
WILGOTNO	0.947	0.115	0.106	0.013	4.67E-10
TEMPERAT	1.027	0.135	1.332	0.175	3.33E-09
CO_UG_M	0.224	0.114	0.002	0.001	5.59E-02
PROMIENI	-0.145	0.098	-0.002	0.001	1.49E-01
Podsumowanie regresji zmiennej zależnej: H2O2_UG (13_07s)					
R= .79235137 R2= .62782069 Popraw. R^2= .56268932					
F(7,40)=9.6393 p<.00000 Błąd std. estymacji: .13464					
		Błąd st.		Błąd st.	
	BETA	BETA	B	B	poziom p
W. wolny			9.986	1.911	5.74E-06
TEMPERAT	-7.125	1.226	-0.270	0.046	8.70E-07
O3_UG_M	0.566	0.164	0.003	0.001	1.33E-03
WILGOTNO	-5.778	1.125	-0.070	0.014	7.67E-06
PROMIENI	1.259	0.260	0.001	0.000	1.94E-05
NO_UG_M	-0.379	0.214	-0.005	0.003	8.43E-02
CO_UG_M	1.083	0.295	0.001	0.000	7.04E-04
NOX_UG	-0.641	0.361	-0.004	0.002	8.31E-02
Podsumowanie regresji zmiennej zależnej: H2O2_UG (19_07s)					
R= .58692112 R2= .34447640 Popraw. R^2= .28349746					
F(4,43)=5.6491 p<.00096 Błąd std. estymacji: .44422					
		Błąd st.		Błąd st.	
	BETA	BETA	B	B	poziom p
W. wolny			1.473	0.653	2.91E-02
CO_UG_M	0.013	0.284	0.000	0.000	9.65E-01
NO2_UG	-0.423	0.149	-0.068	0.024	6.82E-03
NO_UG_M	0.732	0.321	0.026	0.012	2.76E-02
SO2_UG	-0.309	0.140	-0.214	0.097	3.28E-02

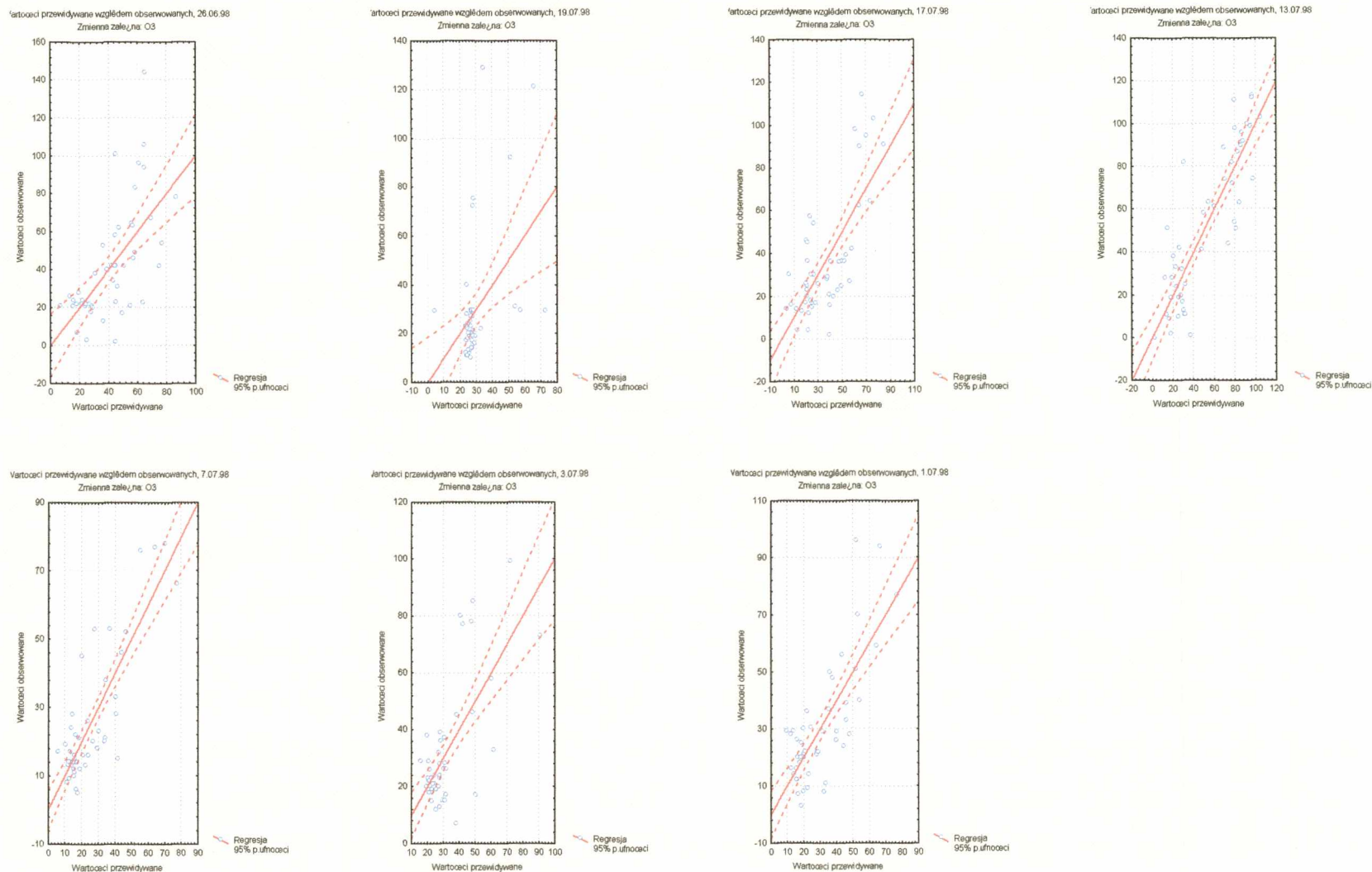
Tabela 24a. Parametry regresji wielowymiarowej, zmienna zależna: nadtlenuk wodoru, 2.06., 9.06., 11.06., 13.06., 19.06. 2000.

Podsumowanie regresji zmiennej zależnej: H2O2_UG (2_06s)					
R= .95650831 R2= .91490814 Popraw. R^2= .91446776					
F(9,1739)=2077.5 p<0.0000 Błąd std. estymacji: .08455					
		Błąd st.		Błąd st.	
	BETA	BETA	B	B	poziom p
W. wolny			36.109	1.060	0.00E+00
WILGOTNO	-2.412	0.084	-0.292	0.010	0.00E+00
KSYLEN_U	-0.495	0.028	-1.473	0.085	0.00E+00
O3_UG_M	-0.109	0.022	-0.010	0.002	1.27E-06
SO2_UG	0.430	0.015	0.430	0.015	0.00E+00
NO2_UG	-0.397	0.017	-0.183	0.008	0.00E+00

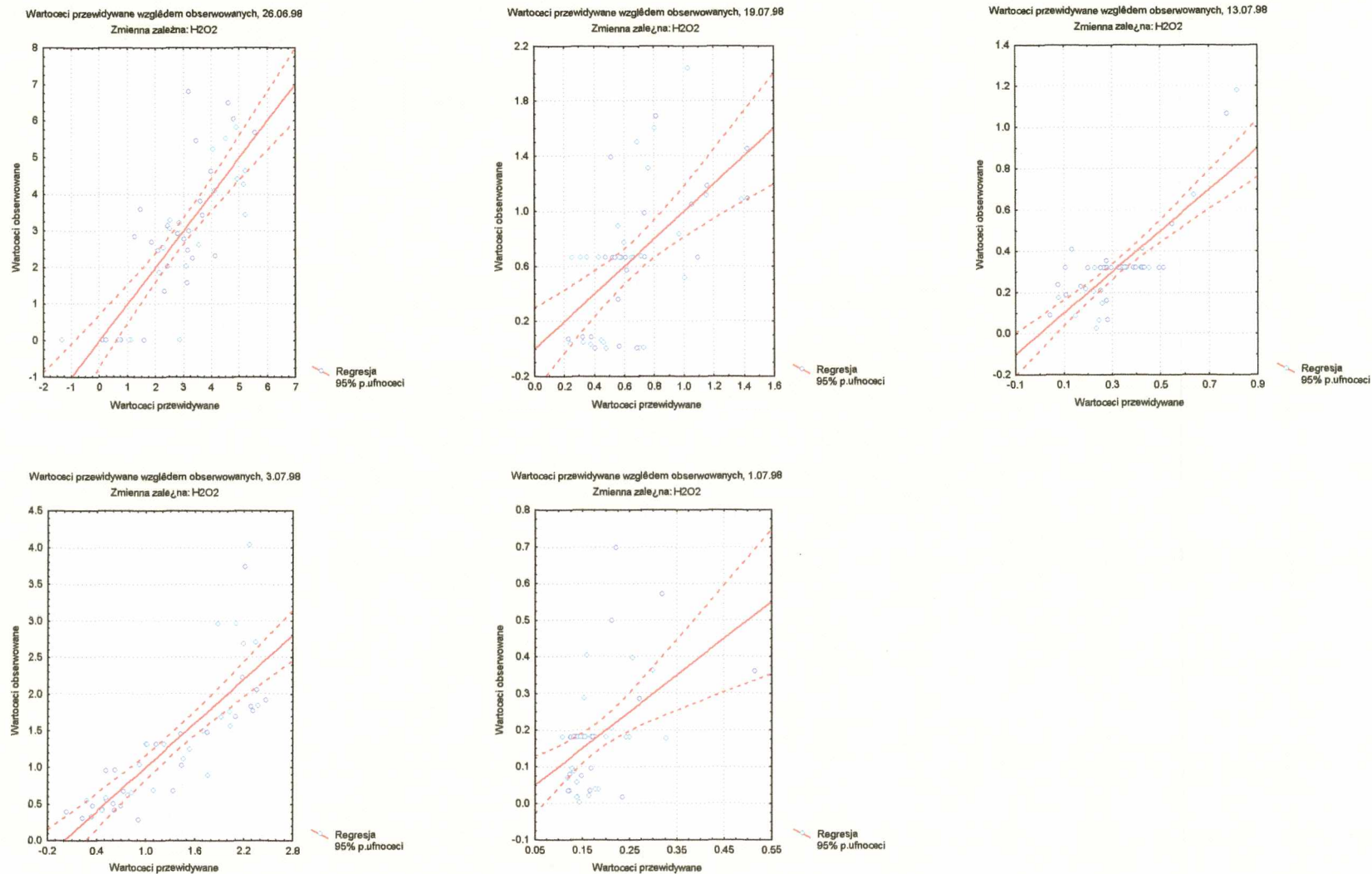
TEMPERAT	-1.270	0.097	-0.410	0.031	1.39E-37
NO_UG_M	0.253	0.021	0.385	0.032	1.11E-31
CO_UG_M	-0.141	0.018	-0.005	0.001	5.90E-15
BENZEN_U	0.108	0.020	0.221	0.041	9.35E-08
Podsumowanie regresji zmiennej zależnej: H2O2_UG (9_06s) R= .98415571 R2= .96856247 Popraw. R^2= .96836080 F(9,1403)=4802.8 p<0.0000 Błąd std. estymacji: .02745					
	BETA	Błąd st.	B	Błąd st.	poziom p
W. wolny			4.128	0.104	0.00E+00
TOLUEN_U	0.144	0.014	0.132	0.013	3.57E-25
TEMPERAT	0.869	0.018	0.151	0.003	0.00E+00
PROMIENI	-0.374	0.012	-0.001	0.000	0.00E+00
SO2_UG	-0.120	0.015	-0.022	0.003	3.84E-15
O3_UG_M	0.182	0.011	0.005	0.000	0.00E+00
NO_UG_M	0.162	0.010	0.041	0.003	0.00E+00
BENZEN_U	0.064	0.008	0.116	0.015	9.02E-15
CO_UG_M	0.036	0.014	0.000	0.000	1.24E-02
NOX_UG	-0.027	0.015	-0.004	0.002	7.97E-02
Podsumowanie regresji zmiennej zależnej: H2O2_UG (11_06s) R= .98760019 R2= .97535413 Popraw. R^2= .97520339 F(8,1308)=6470.5 p<0.0000 Błąd std. estymacji: .07449					
	BETA	Błąd st.	B	Błąd st.	poziom p
W. wolny			22.345	0.408	0.00E+00
TOLUEN_U	0.209	0.014	5.526	0.360	0.00E+00
NO_UG_M	0.157	0.008	0.106	0.005	0.00E+00
WILGOTNO	-0.772	0.020	-0.118	0.003	0.00E+00
PROMIENI	-0.426	0.016	-0.003	0.000	0.00E+00
CO_UG_M	-0.303	0.009	-0.012	0.000	0.00E+00
KSYLEN_U	-0.180	0.011	-66.409	3.985	0.00E+00
NOX_UG	0.117	0.008	0.127	0.009	4.76E-43
SO2_UG	0.025	0.006	0.075	0.018	3.95E-05
Podsumowanie regresji zmiennej zależnej: H2O2_UG (13_06s) R= .98941409 R2= .97894024 Popraw. R^2= .97874863 F(11,1209)=5109.0 p<0.0000 Błąd std. estymacji: .03302					
	BETA	Błąd st.	B	Błąd st.	poziom p
W. wolny			7.270	0.736	3.54E-22
BENZEN_U	-0.010	0.022	-0.012	0.028	6.64E-01
KSYLEN_U	-0.056	0.012	-0.054	0.012	6.21E-06
TEMPERAT	0.292	0.067	0.077	0.018	1.60E-05
WILGOTNO	-0.633	0.084	-0.047	0.006	1.12E-13
TOLUEN_U	0.136	0.009	5.056	0.338	0.00E+00
O3_UG_M	0.354	0.021	0.009	0.001	0.00E+00
CO_UG_M	0.846	0.021	0.005	0.000	0.00E+00
PROMIENI	-0.534	0.023	-0.002	0.000	0.00E+00
NOX_UG	-0.442	0.021	-0.023	0.001	0.00E+00
NO_UG_M	-0.112	0.014	-0.020	0.002	7.72E-16
SO2_UG	0.019	0.011	0.009	0.005	8.76E-02
Podsumowanie regresji zmiennej zależnej: H2O2_UG (19_06s) R= .98740013 R2= .97495902 Popraw. R^2= .97465994 F(11,921)=3259.9 p<0.0000 Błąd std. estymacji: .18690					
	BETA	Błąd st.	B	Błąd st.	poziom p
W. wolny			-1.756	2.766	5.26E-01
TEMPERAT	1.679	0.073	1.315	0.057	0.00E+00
NO_UG_M	0.196	0.021	0.430	0.045	1.96E-20
BENZEN_U	0.921	0.041	11.956	0.527	0.00E+00
PROMIENI	-0.113	0.027	-0.002	0.000	3.75E-05
O3_UG_M	-0.344	0.016	-0.066	0.003	0.00E+00
CO_UG_M	-0.247	0.022	-0.018	0.002	5.98E-28
KSYLEN_U	-1.130	0.060	-22.148	1.178	0.00E+00
NO2_UG	-0.136	0.011	-0.111	0.009	1.27E-34
TOLUEN_U	0.134	0.016	0.953	0.116	9.47E-16
SO2_UG	-0.059	0.011	-0.095	0.019	3.36E-07
WILGOTNO	0.198	0.090	0.050	0.023	2.87E-02

Tabela 25a. Parametry regresji wielowymiarowej, zmienna zależna: nadtlenek wodoru, 24.08. i 28.08.2000.

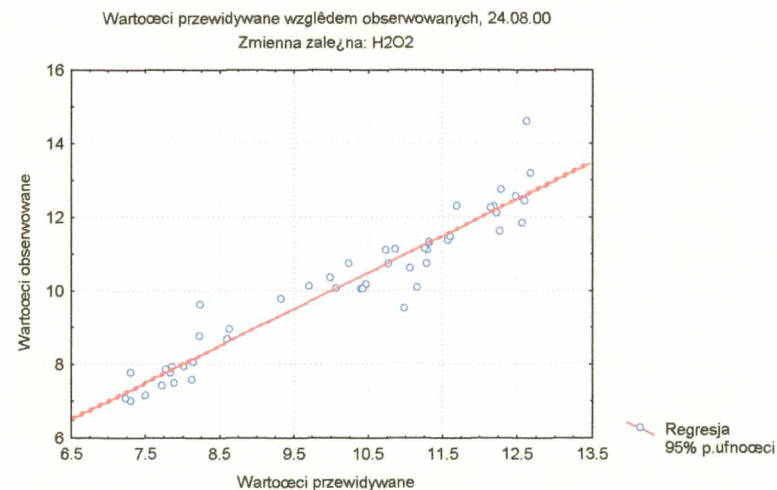
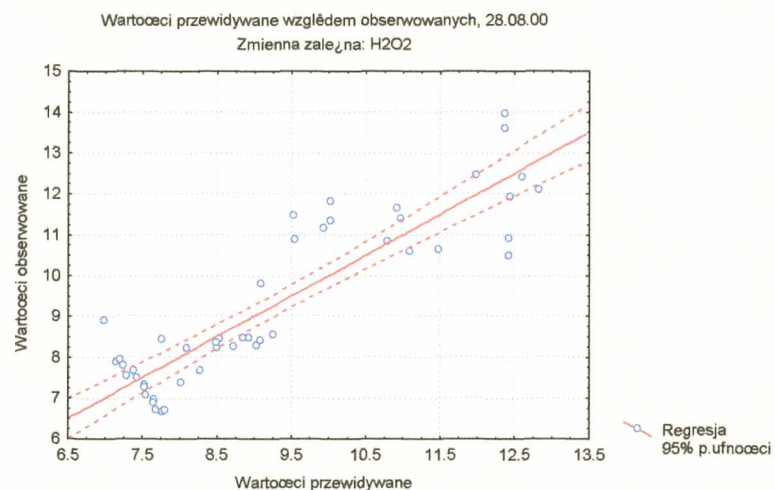
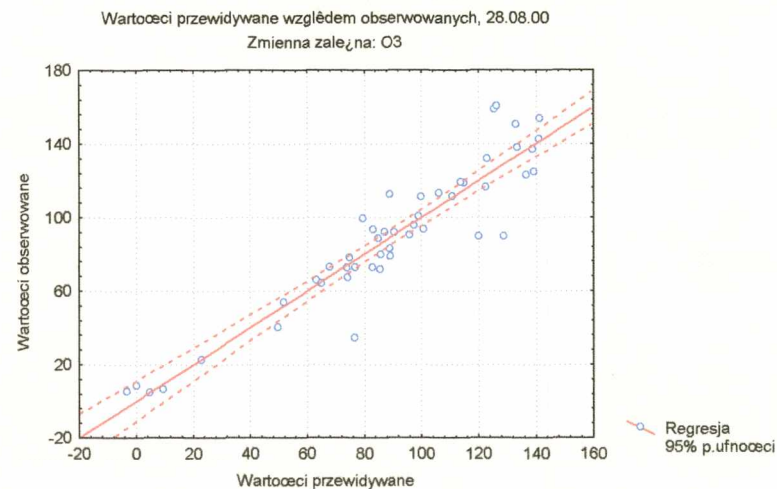
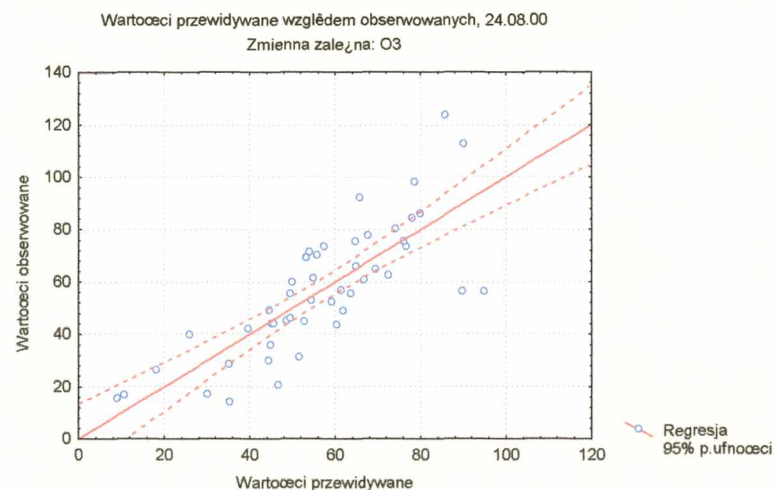
Podsumowanie regresji zmiennej zależnej: H2O2_UG					
R= .95792547 R2= .91762121 Popraw. R^2= .91721717					
F(9,1835)=2271.1 p<0.0000 Błąd std. estymacji: .08820					
		Błąd st.		Błąd st.	
	BETA	BETA	B	B	poziom p
W. wolny			-7.840	1.181	4.16E-11
O3_UG_M	-0.003	0.011	0.000	0.001	7.95E-01
CO_UG_M	0.023	0.009	0.000	0.000	8.22E-03
NO_UG_M	0.126	0.015	0.088	0.011	4.45E-16
NO2_UG	0.044	0.010	0.007	0.002	2.56E-05
NOX_UG	-0.757	0.029	-0.055	0.002	0.00E+00
SO2_UG	0.284	0.011	0.284	0.011	0.00E+00
TEMPERAT	1.323	0.069	0.835	0.043	0.00E+00
WILGOTNO	0.243	0.063	0.026	0.007	1.22E-04
PROMIENI	0.429	0.013	0.004	0.000	0.00E+00
Podsumowanie regresji zmiennej zależnej: H2O2_UG (28_08s)					
R= .89396870 R2= .79918003 Popraw. R^2= .78548776					
F(3,44)=58.367 p<.00000 Błąd std. estymacji: .95349					
		Błąd st.		Błąd st.	
	BETA	BETA	B	B	poziom p
W. wolny			5.017	0.951	3.85E-06
PROMIENI	1.071	0.098	0.009	0.001	3.75E-14
WILGOTNO	0.251	0.097	0.027	0.011	1.31E-02
NOX_UG	0.183	0.081	0.008	0.003	2.86E-02



Rysunek 13a Wartości przewidywane względem obserwowanych: ozon, czerwiec/ lipiec 1998.



Rysunek 14a Wartości przewidywane względem obserwowanych: nadtlenek wodoru, czerwiec/ lipiec 1998.



Rysunek 15a Wartości przewidywane względem obserwowanych: ozon i nadtlenek wodoru, sierpień/ wrzesień 2000.

**Załącznik 6 :Obliczenia szybkości utleniania S(IV) do S(VI)
w obecności nadtlenu wodoru i ozonu w atmosferze Wrocławia: założenia i wyniki.**

I. ZAŁOŻENIA

A). Stan równowagi pomiędzy fazą ciekłą a gazową.

Badania terenowe dostarczyły informacji o stężeniach ozonu, nadtlenu wodoru i dwutlenku siarki w fazie gazowej i pozwoliło to na wyznaczenie równowagowych stężeń w fazie ciekłej. W stanie równowagi bowiem wartość stężenia danego składnika w jednej fazie jest związana z wartością stężenia z wartością tego składnika w drugiej fazie. Zależność tę określa prawo Henry'ego:

$$[x_{iw}] = H_i p_i$$

gdzie:

$[x_{iw}]$ – stężenie substancji i w fazie ciekłej, mol/l,

H_i – stała Henry'ego dla substancji i, mol/l*Pa,

p_i – ciśnienie cząstkowe substancji i w gazie nad roztworem, Pa.

Tabela 26a. Stała Henry'ego dla SO₂, O₃ i H₂O₂ (Seinfeld, Pandis, 1998).

Zanieczyszczenie	H [M/Pa] w 298 K
SO ₂	1.23*10 ⁻³
O ₃	1.13*10 ⁻⁷
H ₂ O ₂	7.45*10 ⁻¹

W celu obliczenia ciśnienia cząstkowego skorzystano z równania:

$$p_i = Y_i \cdot p$$

Y_i – udział molowy dla i-tej substancji w fazie gazowej,

p – ciśnienie całkowite, Pa.

Z równania gazu doskonałego obliczono ciśnienie całkowite:

$$pV = nRT$$

gdzie:

n – liczba moli,

R – stała gazowa ($R=8314 \text{ Pa} \cdot \text{l/mol} \cdot \text{K}$),

T - temperatura , K.

B).Wartości pH równe kolejno 3, 4.5, 6.5.

W celu potwierdzenia różnic szybkości przemian dwutlenku siarki do jonów siarczanowych dla poszczególnych utleniaczy.

C). Maksymalne, średnie i minimalne stężenia nadtlenu wodoru i ozonu.

Tabela 27a. Stężenia chwilowe SO₂, H₂O₂, O₃ zmierzone we Wrocławiu wybranych porach 1998-2001.

Czas pomiaru	SO ₂ [μg/m ³]	H ₂ O ₂ [μg/m ³]			O ₃ [μg/m ³]		
	Zakres stężeń	Minimum	Maksimum	Średnia	Minimum	Maksimum	Średnia
Czerwiec/ lipiec 1998	1-161.2	0.35	61.84	2.69	1.00	254.00	44.02
Grudzień/ styczeń/ luty 1998/99	1-79.30	0.35	5.96	1.40	1.00	109.00	33.96
Maj/ czerwiec 2000	0.29-66.02	0.93	40.27	11.75	3.52	202.28	83.05
Sierpień 2000	0.59-97.02	5.72	14.59	8.47	4.77	179.43	61.74
Listopad/ grudzień 2000	7.68-112.67	0.75	1.96	1.18	0.19	77.53	22.62
Luty 2001	0.02-146.61	0.39	4.14	1.77	0.17	114.16	41.46

D). Wartość temperatury równą 298 K.

Dla tej bowiem temperatury znaleziono w literaturze najwięcej informacji na temat stałych szybkości reakcji dla nadtlenku wodoru i ozonu , której znajomość niezbędna jest w dalszych obliczeniach szybkości utleniania S(IV) do S(VI).

E). Wartości stężeń dwutlenku siarki 0.29- 161 μg/m³.

Są to rzeczywiste wyniki stężeń zaobserwowane we Wrocławiu w trakcie prowadzonych badań w latach 1998-2001.

Do obliczeń średnich szybkości reakcji tworzenia się jonów siarczanowych zastosowano następujące wzory :

- dla nadtlenku wodoru (Martin i in., 1981)

$$\frac{dS(VI)}{dt} = k_o \cdot [H_2O_{2w}] \cdot [SO_{2w}]$$

gdzie:

k_o – stała szybkości reakcji drugiego rzędu, l/mol*s (Martin i in., 1981)

[H₂O_{2w}] – stężenie nadtlenku wodoru w fazie ciekłej, mol/l,

[SO_{2w}] – stężenie dwutlenku siarki w fazie ciekłej, mol/l.

- dla ozonu (Maahs, 1982)

$$\frac{dS(VI)}{dt} = 4.19 \cdot 10^5 \cdot (1 + 2.39 \cdot 10^{-4} [H^+]^{-1}) \cdot [O_{3w}] \cdot [SO_{2w}] \cdot (1 + \frac{K_1}{[H^+]} + \frac{K_1 K_2}{[H^+]^2})$$

gdzie:

[H⁺]- stężenie jonów wodorowych w fazie ciekłej, mol/l,

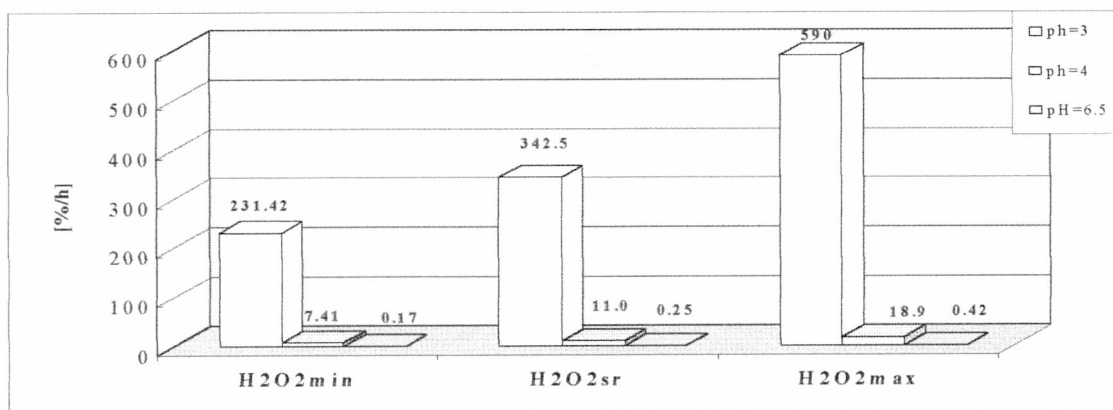
[O_{3w}] - stężenie ozonu w fazie ciekłej, mol/l,

[SO_{2w}] – stężenie dwutlenku siarki w fazie ciekłej, mol/l,

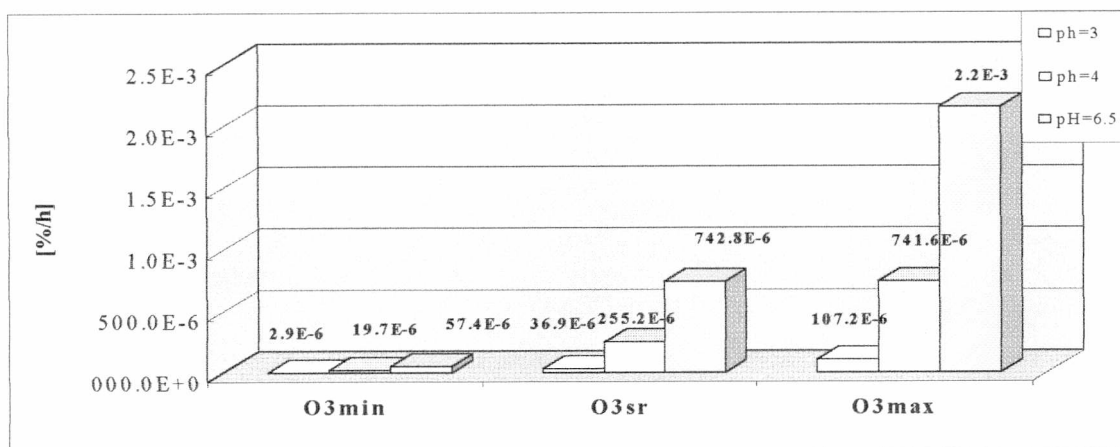
K₁, K₂ – pierwsza i druga stała jonizacji kwasu siarkawego (Calvert, 1983).

II. WYNIKI OBLICZEŃ I WNIOSKI

W tabeli 24a zestawiono przedziały obliczonych szybkości powstawania jonów siarczanowych w reakcji z udziałem nadtlenu wodoru i ozonu (dla wartości stężeń podanych w założeniach pkt.c) dla trzech wartości pH i dla założonych stężeń dwutlenku siarki (pkt e) . Wyniki obliczeń szybkości reakcji sugerują, że przy obserwowanych w kolejnych latach we Wrocławiu stężeniach SO_2 , największe znaczenie w procesie utleniania, dla założonych wartości wszystkich pH, do jonów siarczanowych mógł mieć nadtlenek wodoru (wykres 1a) . Dla skrajnej wartości $\text{pH}=6.5$ w tworzeniu jonów siarczanowych istotną rolę mógł odgrywać ozon (przy założonych jego wartościach maksymalnych odnotowywanych podczas kolejnych pomiarów) - wykres 2a.. Przeprowadzone obliczenia szybkości reakcji utleniania dwutlenku siarki są zgodne z wartościami odnotowywanymi w literaturze. (Seinfeld i Pandis, 1998)



Wykres 1a. Szybkość utleniania dwutlenku siarki dla trzech wartości pH i stężeń H_2O_2 zmierzonych we Wrocławiu podczas badań na przełomie sierpnia/ września 2000.



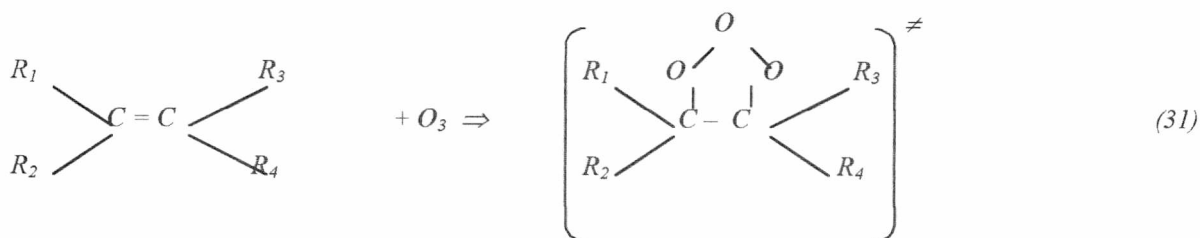
Wykres 2a . Szybkość utleniania dwutlenku siarki dla trzech wartości pH i stężeń O_3 zmierzonych we Wrocławiu podczas badań na przełomie sierpnia/ września 2000.

Tabela 28a. Zestawienie wyników obliczeń szybkości utleniania S(IV) do S(VI) dla stężeń SO₂, H₂O₂ i O₃ zmierzonych podczas badań od 1998 do 2001 roku.

	S(IV) - H ₂ O ₂ [μmol/l*s]			S(IV) - O ₃ [μmol/l*s]		
Czerwiec/ lipiec 1998	H ₂ O ₂ min	H ₂ O ₂ śr	H ₂ O ₂ max	O ₃ min	O ₃ śr	O ₃ max
pH=3.0	2.35*10 ⁻⁵ ÷ 3.79*10 ⁻²	2.07*10 ⁻¹ ÷ 1.97*10 ⁺¹	5.95*10 ⁻¹ ÷ 9.60*10 ⁺²	3.98*10 ⁻⁹ ÷ 6.42*10 ⁻⁶	4.55*10 ⁻⁸ ÷ 4.33*10 ⁻⁶	7.40*10 ⁻⁹ ÷ 1.19*10 ⁻⁵
pH=4.5	7.52*10 ⁻⁷ ÷ 1.21*10 ⁻³	8.29*10 ⁻⁴ ÷ 1.34*10 ⁻⁰	1.91*10 ⁻² ÷ 3.07*10 ⁺¹	2.76*10 ⁻⁸ ÷ 4.44*10 ⁻⁵	3.94*10 ⁻⁸ ÷ 6.34*10 ⁻⁵	5.12*10 ⁻⁸ ÷ 8.25*10 ⁻⁵
pH=6.5	1.69*10 ⁻⁸ ÷ 2.73*10 ⁻⁵	1.87*10 ⁻⁵ ÷ 3.01*10 ⁻²	4.29*10 ⁻⁴ ÷ 6.91*10 ⁻¹	8.02*10 ⁻⁸ ÷ 1.29*10 ⁻⁴	1.15*10 ⁻⁷ ÷ 1.29*10 ⁻⁴	1.49*10 ⁻⁷ ÷ 2.40*10 ⁻⁴
Grudzień/ styczeń/ luty 1998/99	H ₂ O ₂ min	H ₂ O ₂ śr	H ₂ O ₂ max	O ₃ min	O ₃ śr	O ₃ max
pH=3.0	4.29*10 ⁻⁴ ÷ 3.40*10 ⁻¹	1.38*10 ⁻² ÷ 1.10*10 ⁺¹	5.73*10 ⁻² ÷ 4.55*10 ⁺¹	1.42*10 ⁻¹⁰ ÷ 1.13*10 ⁻⁷	1.42*10 ⁻¹⁰ ÷ 1.13*10 ⁻⁷	6.69*10 ⁻⁹ ÷ 5.30*10 ⁻⁶
pH= 4.5	1.37*10 ⁻⁵ ÷ 1.09*10 ⁻²	4.43*10 ⁻⁴ ÷ 3.51*10 ⁻¹	1.83*10 ⁻³ ÷ 1.46*10 ⁰	9.84*10 ⁻¹⁰ ÷ 7.80*10 ⁻⁷	3.45*10 ⁻⁸ ÷ 2.73*10 ⁻⁵	4.62*10 ⁻⁸ ÷ 3.67*10 ⁻⁵
pH=6.5	3.09*10 ⁻⁷ ÷ 2.45*10 ⁻⁴	9.96*10 ⁻⁶ ÷ 7.90*10 ⁻³	4.13*10 ⁻⁵ ÷ 3.27*10 ⁻²	2.86*10 ⁻⁹ ÷ 1.85*10 ⁻⁴	1.00*10 ⁻⁷ ÷ 1.04*10 ⁻⁵	1.35*10 ⁻⁷ ÷ 1.06*10 ⁻⁴
Maj/ czerwiec 2000	H ₂ O ₂ min	H ₂ O ₂ śr	H ₂ O ₂ max	O ₃ min	O ₃ śr	O ₃ max
pH=3.0	2.58*10 ⁻² ÷ 5.91*10 ⁰	1.62*10 ⁰ ÷ 3.21*10 ⁺¹	1.12*10 ⁰ ÷ 2.56*10 ⁺²	2.63*10 ⁻⁸ ÷ 6.02*10 ⁻⁶	1.56*10 ⁻⁷ ÷ 3.09*10 ⁻⁶	3.65*10 ⁻⁸ ÷ 8.37*10 ⁻⁶
pH= 4.5	8.26*10 ⁻⁴ ÷ 1.89*10 ⁻¹	1.04*10 ⁻² ÷ 2.39*10 ⁰	3.57*10 ⁻² ÷ 8.19*10 ⁰	1.82*10 ⁻⁷ ÷ 4.16*10 ⁻⁵	2.17*10 ⁻⁷ ÷ 4.98*10 ⁻⁵	2.53*10 ⁻⁷ ÷ 5.79*10 ⁻⁵
pH=6.5	1.86*10 ⁻⁵ ÷ 4.26*10 ⁻³	2.35*10 ⁻⁴ ÷ 5.38*10 ⁻²	8.04*10 ⁻⁴ ÷ 1.84*10 ⁻¹	5.29*10 ⁻⁷ ÷ 4.16*10 ⁻⁵	6.32*10 ⁻⁷ ÷ 1.21*10 ⁻⁴	7.35*10 ⁻⁷ ÷ 1.68*10 ⁻⁴
Sierpień 2000	H ₂ O ₂ min	H ₂ O ₂ śr	H ₂ O ₂ max	O ₃ min	O ₃ śr	O ₃ max
pH=3.0	3.23*10 ⁻¹ ÷ 5.35*10 ⁺¹	4.78*10 ⁻¹ ÷ 7.91*10 ⁺¹	8.23*10 ⁻¹ ÷ 1.36*10 ⁺²	3.98*10 ⁻⁹ ÷ 6.58*10 ⁻⁷	3.98*10 ⁻⁹ ÷ 6.58*10 ⁻⁷	1.50*10 ⁻⁷ ÷ 2.48*10 ⁻⁵
pH= 4.5	1.03*10 ⁻² ÷ 1.71*10 ⁰	1.53*10 ⁻² ÷ 2.53*10 ⁰	2.63*10 ⁻² ÷ 4.36*10 ⁰	2.75*10 ⁻⁸ ÷ 4.55*10 ⁻⁶	3.56*10 ⁻⁷ ÷ 5.89*10 ⁻⁵	1.03*10 ⁻⁶ ÷ 1.71*10 ⁻⁴
pH=6.5	2.32*10 ⁻⁴ ÷ 3.85*10 ⁻²	3.44*10 ⁻⁴ ÷ 5.70*10 ⁻²	5.93*10 ⁻⁴ ÷ 9.81*10 ⁻²	8.01*10 ⁻⁸ ÷ 1.45*10 ⁻⁴	1.04*10 ⁻⁶ ÷ 1.72*10 ⁻⁴	3.01*10 ⁻⁶ ÷ 4.99*10 ⁻⁴
Listopad/ grudzień 2000	H ₂ O ₂ min	H ₂ O ₂ śr	H ₂ O ₂ max	O ₃ min	O ₃ śr	O ₃ max
pH=3.0	5.58*10 ⁻¹ ÷ 8.18*10 ⁰	8.72*10 ⁻¹ ÷ 1.28*10 ⁺¹	1.45*10 ⁰ ÷ 2.13*10 ⁺¹	2.05*10 ⁻⁹ ÷ 3.01*10 ⁻⁸	2.47*10 ⁻⁷ ÷ 3.63*10 ⁻⁶	8.47E-07 ÷ 1.24*10 ⁻⁵
pH= 4.5	1.78*10 ⁻² ÷ 2.62*10 ⁻¹	2.79*10 ⁻² ÷ 4.09*10 ⁻¹	4.65*10 ⁻² ÷ 6.82*10 ⁻¹	1.42*10 ⁻⁸ ÷ 2.08*10 ⁻⁷	1.71*10 ⁻⁶ ÷ 2.51*10 ⁻⁵	5.86E-06 ÷ 8.60*10 ⁻⁵
pH=6.5	4.02*10 ⁻⁴ ÷ 5.89*10 ⁻³	6.28*10 ⁻⁴ ÷ 9.21*10 ⁻³	1.05*10 ⁻³ ÷ 1.53*10 ⁻²	4.13*10 ⁻⁸ ÷ 6.06*10 ⁻⁷	4.98*10 ⁻⁶ ÷ 6.06*10 ⁻⁷	1.71E-05 ÷ 2.50*10 ⁻⁴
Luty 2001	H ₂ O ₂ min	H ₂ O ₂ śr	H ₂ O ₂ max	O ₃ min	O ₃ śr	O ₃ max
pH=3.0	5.90*10 ⁻⁴ ÷ 5.51*10 ⁰	2.68*10 ⁻³ ÷ 2.50*10 ⁺¹	6.25*10 ⁻³ ÷ 5.84*10 ⁺¹	4.73*10 ⁻¹² ÷ 4.41*10 ⁻⁸	4.73*10 ⁻¹² ÷ 4.41*10 ⁻⁸	2.55*10 ⁻⁹ ÷ 2.38*10 ⁻⁵
pH= 4.5	1.89*10 ⁻⁵ ÷ 1.76*10 ⁻¹	8.56*10 ⁻⁵ ÷ 8.00*10 ⁻¹	2.00*10 ⁻⁴ ÷ 1.87*10 ⁰	3.27*10 ⁻¹¹ ÷ 3.05*10 ⁻⁷	6.73*10 ⁻⁹ ÷ 6.28*10 ⁻⁵	1.76*10 ⁻⁸ ÷ 1.65*10 ⁻⁴
pH=6.5	4.24*10 ⁻⁷ ÷ 3.96*10 ⁻³	1.93*10 ⁻⁶ ÷ 1.80*10 ⁻²	4.50*10 ⁻⁶ ÷ 4.21*10 ⁻²	9.51*10 ⁻¹¹ ÷ 7.30*10 ⁻⁵	1.96*10 ⁻⁸ ÷ 1.83*10 ⁻⁴	5.13*10 ⁻⁸ ÷ 4.79*10 ⁻⁴

Załącznik 7 : Spis reakcji

- $$\begin{aligned} \text{CO} + \text{OH} &\Rightarrow \text{CO}_2 + \text{H} & (1) \\ \text{H} + \text{O}_2 + \text{M} &\Rightarrow \text{HO}_2 + \text{M} & (2) \\ \text{HO}_2 + \text{NO} &\Rightarrow \text{OH} + \text{NO}_2 & (3) \\ \text{NO}_2 + h\nu &\Rightarrow \text{NO} + \text{O} & (4) \\ \text{O} + \text{O}_2 + \text{M} &\Rightarrow \text{O}_3 + \text{M} & (5) \\ \text{CO} + 2 \text{O}_2 &\Rightarrow \text{CO}_2 + \text{O}_3 & (6) \\ \text{HO}_2 + \text{O}_3 &\Rightarrow \text{OH} + 2\text{O}_2 & (7) \\ \text{CO} + \text{O}_3 &\Rightarrow \text{CO}_2 + \text{O}_2 & (8) \\ \text{NO} + \text{O}_3 &\Rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2 & (9) \\ \text{NO}_2 + \text{OH} (+\text{M}) &\Rightarrow \text{HNO}_3 + \text{O}_2 & (10) \\ \text{NO}_2 + \text{O}_3 &\Rightarrow \text{NO}_3 + \text{O}_2 & (11) \\ \text{NO}_3 + \text{NO}_2 &\Leftrightarrow \text{N}_2\text{O}_5 & (12) \\ \text{N}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O} &\Rightarrow \text{HNO}_3 & (13) \\ \text{CH}_4 + \text{OH} &\Rightarrow \text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O} & (14) \\ \text{CH}_3 + \text{O}_2 + \text{M} &\Rightarrow \text{CH}_3\text{O}_2 + \text{M} & (15) \\ \text{CH}_3\text{O}_2 + \text{NO} &\Rightarrow \text{CH}_3\text{O} + \text{NO}_2 & (16) \\ \text{CH}_3\text{O} + \text{O}_2 &\Rightarrow \text{HCHO} + \text{HO}_2 & (17) \\ \text{CH}_4 + 4\text{O}_2 &\Rightarrow \text{HCHO} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{O}_3 & (18) \\ \text{CH}_3\text{O}_2 + \text{HO}_2 &\Rightarrow \text{CH}_3\text{O}_2\text{H} + \text{O}_2 & (19) \\ \text{CH}_3\text{O}_2\text{H} + h\nu &\Rightarrow \text{CH}_3\text{O} + \text{OH} & (20) \\ \text{CH}_4 + \text{O}_2 &\Rightarrow \text{HCHO} + \text{H}_2\text{O} & (21) \\ \text{CH}_3\text{O}_2\text{H} + \text{OH} &\Rightarrow \text{HCHO} + \text{H}_2\text{O} + \text{OH} & (22) \\ \text{CH}_4 + \text{OH} + \text{HO}_2 &\Rightarrow \text{HCHO} + 2\text{H}_2\text{O} & (23) \\ \text{HCHO} + h\nu &\Rightarrow \text{H} + \text{HCO} \ (\lambda \leq 350 \text{ nm}) & (24a) \\ \text{HCHO} + h\nu &\Rightarrow \text{CO} + \text{H}_2 \ (\lambda \leq 350 \text{ nm}) & (24b) \\ \text{CHO} + \text{O}_2 &\Rightarrow \text{CO} + \text{HO}_2 & (25) \\ \text{HCHO} + 2\text{O}_2 &\Rightarrow \text{CO} + 2\text{HO}_2 & (26a) \\ \text{HCHO} + \text{OH} + \text{O}_2 &\Rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O} + \text{HO}_2 & (26b) \\ \text{HCHO} + \text{OH} &\Rightarrow \text{CHO} + \text{H}_2\text{O} & (26) \\ \text{CHO} + \text{O}_2 &\Rightarrow \text{CO} + \text{HO}_2 & (27) \\ \text{HO}_2 + \text{HO}_2 &\Rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2 & (28) \\ \text{O}_3 + h\nu &\Rightarrow \text{O}(^1\text{D}) + \text{O}_2 \ (\lambda < 325 \text{ nm}) & (29) \\ \text{O}(^1\text{D}) + \text{H}_2\text{O} &\Rightarrow 2 \text{OH} & (30) \end{aligned}$$





Załącznik 8 : Spis tabel

- Tabela 3.1.3-1a. Stałe szybkości reakcji powstawania i usuwania ozonu w fazie gazowej atmosfery (Markiewicz, 1996).
- Tabela 3.1.3-1b. Stałe szybkości reakcji dla cyklu reakcji alken- ozon i izopren-ozon w fazie gazowej atmosfery (Seinfeld i Pandis, 1998).
- Tabela 3.2.4-1a. Stałe szybkości reakcji powstawania i usuwania nadtlenu wodoru gazowej (Gunz i Hoffmann, 1990; Seinfeld, Pandis, 1998; SYSAPP, 1996).
- Tabela 3.2.4-1b. Wybrane stałe szybkości reakcji dla cyklu reakcji związków organicznych- rodnik hydroksylowy w fazie gazowej atmosfery (Seinfeld i Pandis, 1998).
- Tabela 3.2.4-2. Stężenia zanieczyszczeń i podstawowe parametry meteorologiczne zarejestrowane podczas pomiarów w 1991 roku w Raleigh w Północnej Karolinie (Das i Aneja, 1994).
- Tabela 6.1-1. Zmierzone stężenia ozonu $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (ppb) w Atenach (Cartalis i Varotsos, 1994).
- Tabela 6.1-2. Zmierzone stężenia ozonu w Arosa, Pld. Niemczech oraz Francji (Stachelin i in., 1994).
- Tabela 6.2-1. Zmierzone stężenia H_2O_2 w fazie gazowej (Sakugawa, 1990).
- Tabela 7.2.1-1. Charakterystyka punktów poboru pyłu.
- Tabela 7.2.1-2. Zakres pomiarów i metody badawcze
- Tabela 7.2.1-1. Charakterystyka analizatorów zanieczyszczeń gazowych
- Tabela 7.2.3-1. Charakterystyka analizatora GC 855.
- Tabela 8.1-1. Zestawienie kompleksów pogodowych obserwowanych we Wrocławiu w wybranych porach 1998, 1999, 2000 i 2001 roku.
- Tabela 8.1-2. Statystyki opisowe wyznaczone dla 30-min wielkości opadu zmierzonych podczas badań terenowych we Wrocławiu w wybranych porach 1998-2001 roku, mm.
- Tabela 8.3.1-1. Podstawowe statystyki opisowe dla 30-min stężeń zanieczyszczeń gazowych zmierzonych latem 1998.
- Tabela 8.3.1-2. Podstawowe statystyki opisowe dla 30-min stężeń zanieczyszczeń gazowych zmierzonych zimą 1998/1999.
- Tabela 8.3.1-3. Podstawowe statystyki opisowe dla 30-min stężeń zanieczyszczeń gazowych zmierzonych na przełomie maja i czerwca 2000.
- Tabela 8.3.1-4. Podstawowe statystyki opisowe dla 30-min stężeń zanieczyszczeń gazowych zmierzonych na przełomie sierpnia i września 2000.
- Tabela 8.3.1-5. Podstawowe statystyki opisowe dla 30-min stężeń zanieczyszczeń gazowych zmierzonych na przełomie listopada i grudnia 2000.
- Tabela 8.3.1-6. Podstawowe statystyki opisowe dla 30-min stężeń zanieczyszczeń gazowych zmierzonych w lutym 2001.
- Tabela 8.3.2-1. Minimalne, maksymalne, średnie oraz odchylenie standardowe wyznaczone dla 30-min. wartości stężeń BTX, maj -czerwiec, listopad-grudzień 2000, luty 2001, $\mu\text{g}/\text{m}^3$.
- Tabela 8.4-1. Założenia do obliczeń ilości rodników nadtlenuwodorowych powstałych w reakcji benzen/ toluen/ ksylen -OH. .
- Tabela 8.4-2. Wyniki obliczeń "siły" reakcji BTX- rodnik hydroksylowy.
- Tabela 9.2.1-1. Współczynniki regresji obliczone dla stężeń zanieczyszczeń i parametrów meteorologicznych zmierzonych na przełomie sierpnia/ września 2000.
- Tabela 9.2.3-1. Współczynniki korelacji pomiędzy stężeniami ozonu i nadtlenu wodoru a pozostałymi zanieczyszczeniami gazowymi zmierzonymi latem 2000.
- Tabela 9.2.3-2. Współczynniki korelacji pomiędzy stężeniami ozonu i nadtlenu wodoru a parametrami meteorologicznymi zarejestrowanymi latem 2000.
- Tabela 10.1.1-1. Podstawowe reakcje produkcji i destrukcji ozonu w troposferze (Seinfeld i Pandis, 1998).
- Tabela 10.2.1-1. Podstawowe reakcje produkcji i destrukcji nadtlenu wodoru w troposferze (Das i Aneja, 1994; Markiewicz, 1996; Seinfeld i Pandis, 1998; SYSAPP, 1991; Wangteng i in., 1991).
- Tabela 10.3.2-1. Dane wejściowe do modelu przemian nadtlenu wodoru w fazie gazowej atmosfery
- Tabela 10.3.2-2. Zmierzone i oszacowane na świetle stężenia rodników hydroksylowych, nadtlenuwodorowych i formaldehydu.

Załącznik 9 : Spis rysunków

- Rysunek 2-1. Schemat pracy.
- Rysunek 3.1.1-1. Uproszczony cykl utleniania metanu w atmosferze (Seinfeld i Pandis, 1998)
- Rysunek 3.2.4-1. Drogi powstawania nadtlenu wodoru w fazie gazowej i wodnej atmosfery (Gunz i Hoffmann, 1990).
- Rysunek 3.3-1. Procesy utleniania dwutlenku siarki w fazie gazowej i ciekłej aerozolu atmosferycznego (Calvert, 1984).
- Rysunek 4-1. Procesy utleniania dwutlenku siarki w fazie gazowej i ciekłej aerozolu atmosferycznego (Calvert, 1984).
- Rysunek 5-1. Cykl fotolityczny NO₂ (Stocker i Seager, 1972).
- Rysunek 5-2. Zakłócenie cyklu fotolitycznego NO₂ (Stocker i Seager, 1972).
- Rysunek 5-3. Rodniki i produkty organiczne powstałe na skutek utleniania związków organicznych (Seinfeld i Pandis, 1998).
- Rysunek 5-4. Przebieg stężeń NO, NO₂ i O₃ w czasie epizodu smogowego (Sienko i Plane, 1992).
- Rysunek 7.2.2-1. Schemat części chemicznej analizatora chemiluminescencyjnego
- Rysunek 7.2.2-2. Wyniki przykładowych kalibracji z: (a)- 16.06.1998, (b) - 6.03. 1999 oraz (c) - 10 czerwca 2000 roku.
- Rysunek 7.2.2-3. Wyniki interkalibracji stężeń H₂O₂ z zastosowaniem analizatora chemiluminescencyjnego (PWR) i fluorescencyjnego (BTU).
- Rysunek 7.2.2-4. Wyniki stężeń H₂O₂ po programie kontroli (analizator chemiluminescencyjny - PWR, analizator fluorescencyjny – BTU).
- Rysunek 8.1-1. Różne wiatrów wyznaczone dla badań terenowych w 1998, 1999 i 2000 roku.
- Rysunek 8.1-2. Różne wiatrów wyznaczone dla badań terenowych w 2000 i 2001 roku.
- Rysunek 8.1-3. Minimalne, maksymalne, średnie oraz mediany 30-min. wartości prędkości wiatru zmierzonych w wybranych porach 1998-2001 roku, m/s.
- Rysunek 8.1-4. Minimalne, maksymalne, średnie oraz mediany 30-min. wartości: (a) temperatury, (b) natężenia promieniowania i (c) wilgotności powietrza zmierzonych w wybranych porach 1998-2001 roku..
- Rysunek 8.1-5. Częstość występowania inwersji w czasie pomiarów w 1998, 1999 i 2000 roku.
- Rysunek 8.1-6. Pionowy rozkład temperatur zaobserwowany 3.07. 1998 o godzinie 0:00.
- Rysunek 8.2-1. Zmierzone we Wrocławiu latem i zimą 1998/ 1999 stężenia bezno(a) pirenu.
- Rysunek 8.3-1. 30-minutowe stężenia zanieczyszczeń gazowych, czerwiec/ lipiec 1998.
- Rysunek 8.3-2. 30-minutowe wartości parametrów meteorologicznych, czerwiec/ lipiec 1998.
- Rysunek 8.3-3. 30-minutowe stężenia zanieczyszczeń gazowych, maj/ czerwiec 2000.
- Rysunek 8.3-4. 30-minutowe wartości parametrów meteorologicznych i stężeń BTX , maj/ czerwiec 2000.
- Rysunek 8.3-5. 30-minutowe stężenia zanieczyszczeń gazowych, sierpień/ wrzesień 2000.
- Rysunek 8.3-6. 30-minutowe wartości parametrów meteorologicznych, sierpień/ wrzesień 2000.
- Rysunek 8.3-7. 30-minutowe stężenia zanieczyszczeń gazowych, grudzień/ styczeń/ luty 1998/ 99.
- Rysunek 8.3-8. 30-minutowe wartości parametrów meteorologicznych, grudzień/ styczeń/ luty 1998/ 99.
- Rysunek 8.3-9. 30-minutowe stężenia zanieczyszczeń gazowych, listopad/ grudzień 2000.
- Rysunek 8.3-10. 30-minutowe wartości parametrów meteorologicznych i stężeń BTX , listopad/ grudzień 2000.
- Rysunek 8.3-11. 30-minutowe stężenia zanieczyszczeń gazowych, luty 2001.
- Rysunek 8.3-12. 30-minutowe wartości parametrów meteorologicznych i stężeń BTX, luty 2001.
- Rysunek 8.4-1. 30- minutowe wartości stężeń (a) O₃, NO, NO₂, H₂O₂ i SO₂, (b) CO oraz (c) parametrów meteorologicznych zarejestrowanych 3.07.98.
- Rysunek 8.4-2. 30- minutowe wartości stężeń (a) O₃, NO, NO₂, H₂O₂ i SO₂, (b) CO oraz (c) parametrów meteorologicznych zarejestrowanych 9.06.00.
- Rysunek 8.4-3. 30- minutowe wartości stężeń benzenu, toluenu i ksyłenu zmierzone 11.06.00.
- Rysunek 8.4-4. 30- minutowe wartości stężeń benzenu, toluenu i ksyłenu zmierzone 13.06.00.
- Rysunek 9.2.2-1. Częstość występowania korelacji dodatnich i ujemnych między stężeniami ozonu a stężeniami pozostałych mierzonych zanieczyszczeń i parametrów meteorologicznych w okresach letnich i zimowych 1998-2001.
- Rysunek 9.2.2-2 Częstość występowania korelacji dodatnich i ujemnych między stężeniami nadtlenu wodoru a stężeniami pozostałych mierzonych zanieczyszczeń i parametrów meteorologicznych w okresach letnich i zimowych 1998-2001.
- Rysunek 9.2.3-1. Wartości przewidywane względem obserwowanych: ozon, maj/ czerwiec 2000.
- Rysunek 9.2.3-2. Wartości przewidywane względem obserwowanych: nadtlenu wodoru, maj/ czerwiec 2000.
- Rysunek 10.1.2-1. Parametry meteorologiczne zarejestrowane 1.07.1998.
- Rysunek 10.1.2-2. Parametry meteorologiczne zarejestrowane 9.06.2000.
- Rysunek 10.1.2-3. Zmierzone 1.07.1998 oraz 9.06.2000 stężenia tlenu i dwutlenku azotu.

Rysunek 10.1.3-1. Wynik dopasowania modelu do danych pomiarowych z dnia 1.07.1998.

Rysunek 10.1.3-2. Wynik dopasowania modelu do danych pomiarowych z dnia 9.06.2000.

Rysunek 10.2.2-1. Zmierzone 1.07.1998 30-min stężenia zanieczyszczeń gazowych .

Rysunek 10.2.2-2. Zmierzone 22/ 23.07.1998 30-min stężenia zanieczyszczeń gazowych .

Rysunek 10.2.2-3. Parametry meteorologiczne zarejestrowane 22/ 23.07.1998.

Rysunek 10.2.3-1. Wynik dopasowania modelu do danych pomiarowych z dnia 1.07.1998.

Rysunek 10.2.3-2. Wynik dopasowania modelu do danych pomiarowych z dnia 22/23.07.1998

Rysunek 10.2.3-3. Wyniki dopasowania modelu dla założonych stałych średnich stężeń CO, O₃ i NO, 1.07.1998.

Rysunek 10.2.3-4. Wyniki dopasowania modelu dla założonych stałych maksymalnych stężeń CO, O₃ i minimalnych stężeń NO, 1.07.1998.

