



KATEDRA CHEMII ANALITYCZNEJ  
WYDZIAŁ CHEMICZNY  
POLITECHNIKA GDAŃSKA

praca doktorska

**Wykorzystanie wyników badań składu wód atmosferycznych oraz  
powierzchniowych do oceny oddziaływania transportu drogowego  
na środowisko**

mgr inż. Aleksandra Dubiella-Jackowska

**Promotor pracy: prof. dr hab. inż. Jacek Namieśnik**

GDAŃSK 2008

*Pragnę w szczególny sposób podziękować*

***Panu Profesorowi Jackowi Namieśnikowi**, opiekunowi mojej pracy, za poświęcony mi czas i wszystkie wskazówki metodyczne i rzeczowe, którym praca moja zawdzięcza to, co w niej najlepsze*

*Składam również serdeczne podziękowania*

*Pani dr inż. **Żanecie Polkowskiej**  
za opiekę, życzliwość oraz wskazówki pomocne przy wykonywaniu badań*

*Dziękuję również za owocną współpracę:*

*Panom **mgr Dariuszowi Lechowi** i **dr Piotrowi Pasławskiemu**  
z Centralnego Laboratorium Chemicznego Państwowego Instytutu Geologicznego w Warszawie  
**Panu dr Wojciechowi Staszkwowi**  
z Wydziału Biologii, Geografii i Oceanografii Uniwersytetu Gdańskiego  
**Panu dr hab. Piotrowi Konieczce**, **Pani mgr inż. Ilonie Demkowskiej** oraz **Panu mgr inż. Błażejowi Kudłakowi**  
z Katedry Chemii Analitycznej Wydziału Chemicznego Politechniki Gdańskiej*

*Dziękuję także*

***Pracownikom oraz doktorantom**  
Katedry Chemii Analitycznej za miłą i serdeczną atmosferę pracy  
**Dyplomantom**  
za pomoc przy zbieraniu próbek*

*Podziękowania kieruję także do*

***Ministerstwa Edukacji i Szkolnictwa Wyższego**  
za przyznanie środków finansowych na wykonanie części badań*

*Szczególnie dziękuję*

***Mojemu mężowi i Rodzicom**  
za wsparcie, mobilizację i wiarę we mnie*

## SPIS TREŚCI

<b>SPIS SKRÓTÓW I AKRONIMÓW</b>	<b>5</b>
<b>WSTĘP</b>	<b>7</b>
<b>I. CZĘŚĆ TEORETYCZNA</b>	<b>8</b>
1. CHARAKTERYSTYKA WYBRANYCH ZANIECZYSZCZEŃ ZWIĄZANYCH Z TRANSPORTEM DROGOWYM I ICH WPŁYWU NA ZDROWIE CZŁOWIEKA.	10
2. ROZWÓJ ZALECEŃ I PRZEPISÓW ODNOŚNIE DOPUSZCZALNYCH POZIOMÓW STĘŻEŃ SUBSTANCJI EMITOWANYCH ZE ŹRÓDEŁ ZWIĄZANYCH Z TRANSPORTEM DROGOWYM	11
3. CHARAKTERYSTYKA METALI Z GRUPY PLATYNOWCÓW	17
3.1. <i>Produkcja i zastosowanie platynowców</i>	17
3.2. <i>Źródła emisji platynowców do środowiska</i>	19
3.2.1 Katalizatory samochodowe (katalityczne konwertery gazów spalinowych)	20
3.3. <i>Mobilność platynowców w środowisku</i>	23
3.4. <i>Migracja platynowców w różnych elementach środowiska</i>	25
3.4.1. Powietrze i aerozole atmosferyczne	26
3.4.2 Kurz uliczny i gleba	28
3.4.3. Środowisko wodne	31
3.4.4. Organizmy roślinne	35
3.4.5. Organizmy zwierzęce	37
3.5. <i>Wpływ metali z grupy platynowców na zdrowie człowieka</i>	39
4. PROBLEMY ANALITYKI PLATYNOWCÓW W PRÓBKACH WÓD ATMOSFERYCZNYCH (WÓD OPADOWYCH, WÓD SPŁYWNYCH Z DRÓG ORAZ Z KORON DRZEW), POWIERZCHNIOWYCH ORAZ ŚNIEGU	42
4.1. <i>Techniki pobierania, przechowywania oraz utrwalania próbek wody i śniegu przeznaczonych do badań na zawartość platynowców</i>	42
4.2. <i>Przygotowanie próbek wody do analizy na zawartość śladowych ilości platynowców</i>	45
4.2.1. Wymieniacze anionowe	46
4.2.2. Wymieniacze kationowe	46
4.3. <i>Techniki analityczne wykorzystywane na etapie wykrywania i ilościowego oznaczania platynowców</i>	49
4.3.1. Interferencje związane ze stosowaniem techniki ICP-MS	50
4.4. <i>Dane literaturowe na temat technik przygotowania próbek i oznaczania platynowców w próbkach środowiskowych</i>	51
<b>II CEL PRACY</b>	<b>56</b>
<b>III. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA</b>	<b>58</b>
1. ODCZYNNIKI, WZORCE I APARATURA POMIAROWA	58
2. METODYKI OZNACZANIA WYBRANYCH SKŁADNIKÓW W ZEBRANYCH PRÓBKACH WÓD ATMOSFERYCZNYCH, WÓD POWIERZCHNIOWYCH ORAZ ŚNIEGU	60
2.1. <i>Techniki zbierania próbek wód atmosferycznych, wód powierzchniowych oraz śniegu</i>	60
2.1.1. Zbieranie próbek na obszarze zlokalizowanym wzdłuż Obwodnicy Trójmiejskiej	61
2.1.2. Zbieranie próbek wód opadowych i spływnych z arterii komunikacyjnych oraz śniegu na obszarze aglomeracji trójmiejskiej oraz wzdłuż drogi krajowej nr 20	64
2.2. <i>Techniki oznaczania poszczególnych analitów oraz parametrów fizykochemicznych w zebranych próbkach wód atmosferycznych i powierzchniowych oraz śniegu</i>	67
2.3. <i>Optymalizacja techniki izolacji i wzbogacania platynowców obecnych w próbkach wody oraz śniegu.</i>	68
2.3.1. Przygotowanie roztworów wzorcowych i eluentów	69
2.3.2. Przygotowanie kolumniek ekstrakcyjnych	70
2.3.3. Przygotowanie naczyń laboratoryjnych	70
2.3.4. Optymalizacja głównych parametrów techniki SPE	71
2.3.5. Optymalizacja procedury wzbogacania platynowców obecnych w próbkach wody.	71
2.4. <i>Walidacja procedury oznaczania metali z grupy platynowców</i>	84
2.4.1. Stopień wzbogacenia oraz odzysk analitów	84
2.4.2. Wyznaczenie podstawowych parametrów walidacyjnych	88
3. WYNIKI I ICH OMÓWIENIE	94
3.1. <i>Chemizm różnych form wód atmosferycznych, wód powierzchniowych oraz śniegu</i>	94

---

3.1.1 Skład chemiczny zebranych próbek wody opadowej	95
3.1.2. Skład chemiczny zebranych próbek wody spływnej z arterii komunikacyjnych	105
3.1.3. Skład chemiczny zebranych próbek wody spływnej z koron drzew (las bukowy)	117
3.1.4. Skład chemiczny zebranych próbek wody powierzchniowej	127
3.1.5. Skład chemiczny zebranych próbek śniegu	137
3.1.6. Porównanie składu chemicznego zebranych próbek wód atmosferycznych, wód powierzchniowych oraz śniegu	150
3.1.6.1. Stężenie sumy związków fenolowych w zebranych próbkach wody	150
3.1.6.2. Stężenie formaldehydu w zebranych próbkach wody	152
3.1.6.3. Stężenie metali z grupy platynowców w zebranych próbkach wody i śniegu	155
3.2. Wykorzystanie chemometrii na etapie opracowania wieloparametrowych zbiorów danych pomiarowych, uzyskanych w trakcie badań analitycznych próbek wód atmosferycznych i powierzchniowych	158
3.2.1. Analiza statystyczna różnic dla poszczególnych cech (jony, pH, przewodnictwo) z uwzględnieniem podziału na główne typy próbek	159
4. PODSUMOWANIE I WNIOSKI	161
<b>IV. STRESZCZENIE</b>	<b>166</b>
<b>V. DOROBEK NAUKOWY</b>	<b>168</b>
<b>VI. LITERATURA</b>	<b>172</b>
<b>ZAŁĄCZNIK 1</b>	<b>186</b>
<b>ZAŁĄCZNIK 2</b>	<b>194</b>



## Spis skrótów i akronimów

Skrót/akronim	Termin w języku angielskim	Termin w języku polskim
1	2	3
<b>AdV</b>	Adsorptive voltammetry	Woltamperometria adsorpcyjna
<b>AP</b>	Acid Potential	Potencjał kwasowości
<b>ABS-żel</b>	Aminopropyl bonded silica gel	Żel krzemionkowy modyfikowany grupami aminopropylowymi
<b>CV</b>	Coefficient of variation	Współczynnik zmienności
<b>DCP-AES</b>	Direct current plasma-atomic emission spectrometry	Spektrometria emisji atomowej ze wzbudzeniem w plazmie prądu stałego
<b>DP-CSV</b>	Differential-pulse cathodic stripping voltammetry	Katodowa różnicowa pulsowa woltamperometria strippingowa
<b>EDTA</b>	Ethylenediaminetetraacetic acid	Kwas etylenodiaminotetraoctowy
<b>EF</b>	Enrichment factor	Współczynnik wzbogacenia
<b>ET-AAS, GF-AAS</b>	Electrothermal atomic absorption spectrometry Grafite furnace atomic absorption spectroscopy	Atomowa spektrometria absorpcyjna z atomizacją elektrotermiczną
<b>FAAS</b>	Flame atomic absorption spectrometry	Atomowa spektrometria absorpcyjna z atomizacją w płomieniu
<b>FI analysis</b>	Flow injection analysis	Analiza przepływowo-wstrzykowa
<b>HR-ICP-MS</b>	High resolution-inductively inducted plasma-mass spectrometry	Wysokorozdzielcza spektrometria mas sprzężona z plazmą wzbudzoną indukcyjnie
<b>ICP-AES</b>	Inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry	Atomowa spektrometria emisyjna z plazmą wzbudzoną indukcyjnie
<b>ICP-DRC-MS</b>	Inductively coupled plasma-dynamic reaction cell-mass spectrometry	Spektrometria mas sprzężona z plazmą wzbudzoną indukcyjnie oraz dynamiczną komorą reakcyjną
<b>ICP-MS</b>	Inductively coupled plasma-mass spectrometry	Spektrometria mas sprzężona z plazmą wzbudzoną indukcyjnie
<b>ICP-SF MS</b>	Inductively coupled plasma sector field mass spectrometry	Spektrometria mas sprzężona z plazmą wzbudzoną indukcyjnie oraz sektorowym analizatorem masy
<b>ID-MS</b>	Isotope dilution mass spectrometry	Spektrometria mas rozcieńczenia izotopowego
<b>IV</b>	Inversion voltametry	Woltamperometria inwersyjna
<b>LC</b>	Lower crust	Dolna warstwa litosfery
<b>LDPE</b>	Low density polyethylene	Polietylen charakteryzujący się małą gęstością
<b>LOD</b>	Limit of selection	Granica wykrywalności
<b>LOQ</b>	Limit of quantification	Granica oznaczalności
<b>loss Mg<sup>2+</sup></b>		Stężenie ubytku magnezu
<b>MDL</b>	Method detection limit	Granica wykrywalności metody
<b>MQL</b>	Method quantification Limit	Granica oznaczalności metody
<b>NAA</b>	Neutron activation analysis	Neutronowa analiza aktywacyjna
<b>NP</b>	Neutralization potential	Potencjał neutralizacji (obojętności)
<b>nssCa<sup>2+</sup></b>		Stężenie jonów wapniowych nie pochodzących z wody morskiej
<b>nssSO<sub>4</sub><sup>2-</sup></b>		Stężenie jonów siarczanowych nie pochodzących z wody morskiej
<b>pAi</b>	Potential acidity	hipotetyczne pH
<b>PDI</b>	Percentage difference of the ion balance	Procentowa różnica bilansu jonowego
<b>PE</b>	Polyethylene	Polietylen
<b>PGE</b>	Platinum group elements	Pierwiastki z grupy platynowców
<b>PGM</b>	Platinum group metals	Metale z grupy platynowców
<b>PP</b>	Polipropylene	Polipropylen
<b>Q-ICP-MS</b>	Quadrupole inductively coupled plasma mass spectrometry	Kwadropolowa spektrometria mas sprzężona z plazmą wzbudzoną indukcyjnie
<b>r</b>	Regression coefficient	Współczynnik regresji
<b>RSD</b>	Relative standard deviation	Względne odchylenie standardowe

**Spis skrótów i akronimów *ciąg dalszy***

<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>
<b>TC</b>	Total carbon	Węgiel całkowity
<b>TIC</b>	Total inorganic carbon	Całkowity węgiel nieorganiczny
<b>TIC*</b>	Total ion content	Całkowita zawartość głównych jonów nieorganicznych
<b>TOC</b>	Total organic carbon	Całkowity węgiel organiczny
<b>TWC</b>	Three-way catalysts	Katalizatory trójfunkcyjne
<b>T-XRF</b>	Total reflection X-ray fluorescence spectroscopy	Rentgenowska spektroskopia fluorescencyjna z całkowitym odbiciem wiązki padającej
<b>SPE</b>	Solid phase extraction	Ekstrakcja do fazy stałej
<b>UC</b>	Upper Crust	Górna warstwa litosfery

## Wstęp

Jedną z podstawowych sfer działalności ludzi jest transport drogowy, który z jednej strony jest niezbędny do zaspokajania wielu potrzeb społecznych, a z drugiej- zaliczany jest do najpoważniejszych uciążliwości współczesnej cywilizacji. Największym oraz bezpośrednio odczuwalnym przez środowisko zagrożeniem rozwoju motoryzacji jest emisja toksycznych substancji, takich jak tlenki węgla, tlenki azotu, tlenki siarki, węglowodory aromatyczne, aldehydy, węglowodory ropopochodne oraz metale ciężkie (kadm, cynk, chrom, żelazo, ołów, miedź, nikiel, wanad oraz mangan).

Wraz z wprowadzeniem w połowie lat 70-tych w USA oraz w Japonii, oraz na początku lat 80 w krajach Unii Europejskiej [1, 2], katalitycznych konwerterów gazów spalinowych poziom emisji szkodliwych substancji, związanych z sektorem transportu drogowego, uległ znacznemu spadkowi (o 24-35 %). Obecnie wyróżnia się 2 podstawowe rodzaje katalizatorów:

- katalizatory o charakterze utleniającym (sprzężone z silnikami diesla);
- trójfunkcyjne (stosowane w pojazdach z silnikiem benzynowym).

Proces przemiany związków toksycznych w konwerterach katalizowany jest przez specyficzną grupę pierwiastków, jakimi są metale z grupy platynowców (Pt, Pd, Rh oraz rzadziej Ru i Ir). Niesprzyjające warunki pracy katalizatora (zbyt wysoka temperatura spalin, mechaniczne i chemiczne oddziaływanie na jego powierzchnię) powodują emisję platynowców do środowiska.

Metale szlachetne, dostające się do środowiska w wyniku transportu drogowego, ulegają depozycji w materii zawieszanej, kurzu ulicznym, glebie, wodzie, osadach oraz biocie. Jedną z głównych dróg przenoszenia tej grupy zanieczyszczeń w środowisku są wody opadowe oraz, powstające z nich, wody spływne. Określone poziomy zawartości platynowców w tego typu próbkach mogą być źródłem niezwykle ważnych informacji, odnośnie wielkości frakcji biodostępnej tych analitów w środowisku.

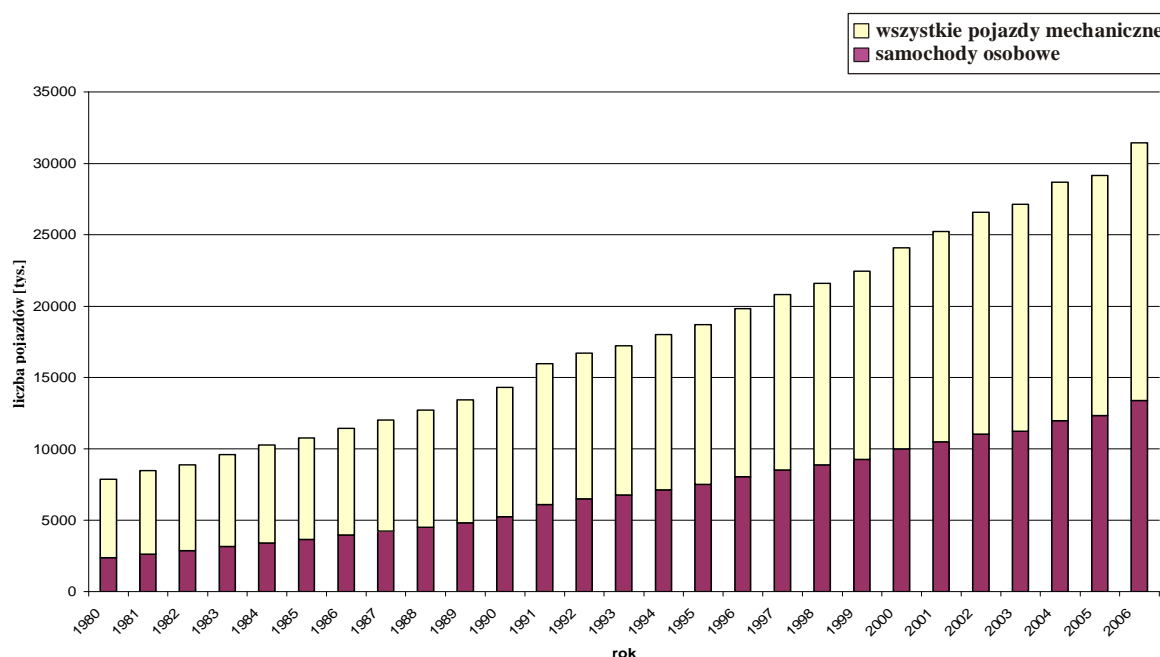
Biorąc pod uwagę zarówno wzrost poziomów stężeń platynowców w poszczególnych elementach środowiska, jak i różnorodność ich oddziaływania toksycznego na organizmy żywe, coraz częściej pojawiają się stwierdzenia o konieczności prowadzenia systematycznego monitoringu poziomów stężeń tej grupy zanieczyszczeń w próbkach środowiskowych [1-3].

W ostatnich latach znacząco wzrosła ilość danych literaturowych dotyczących poziomów stężeń tych metali w próbkach materii zawieszanej, kurzu ulicznego, gleby oraz w próbkach biologicznych. Jak do tej pory stan wiedzy na temat wielkości depozycji metali z grupy *PGE* w próbkach opadów atmosferycznych, wód spływnych i powierzchniowych jest nadal bardzo ograniczony. Poznanie poziomów zawartości platynowców w tego typu próbkach jest istotnym problemem w badaniach ukierunkowanych na:

- określenie ich dróg rozprzestrzeniania w środowisku;
- oszacowanie oddziaływania tych metali na poszczególne elementy, zarówno ożywionej, jak i nieożywionej części środowiska.

## I. Część teoretyczna

W XIX wieku, wraz z rosnącym popytem na zasoby przyrody oraz rozwojem techniki, zrodziła się potrzeba sprawnej komunikacji. W odpowiedzi na rosnące wymagania społeczne i gospodarcze rozwinął się transport drogowy. Obecnie szybkie przemieszczanie się ludzi oraz przewozy ładunków to wyróżnik współczesnej cywilizacji. Dominującą rolę w tej sferze pełni indywidualny transport kołowy. Skala produkcji i eksploatacji pojazdów drogowych sprawia, że zagrożenia wywoływane przez transport należy traktować jako skutki o zasięgu globalnym. Zjawisko to można obserwować również w Polsce, chociażby na przykładzie wzrostu ilości zarejestrowanych samochodów w ostatnich dwóch dekadach (rysunek 1).

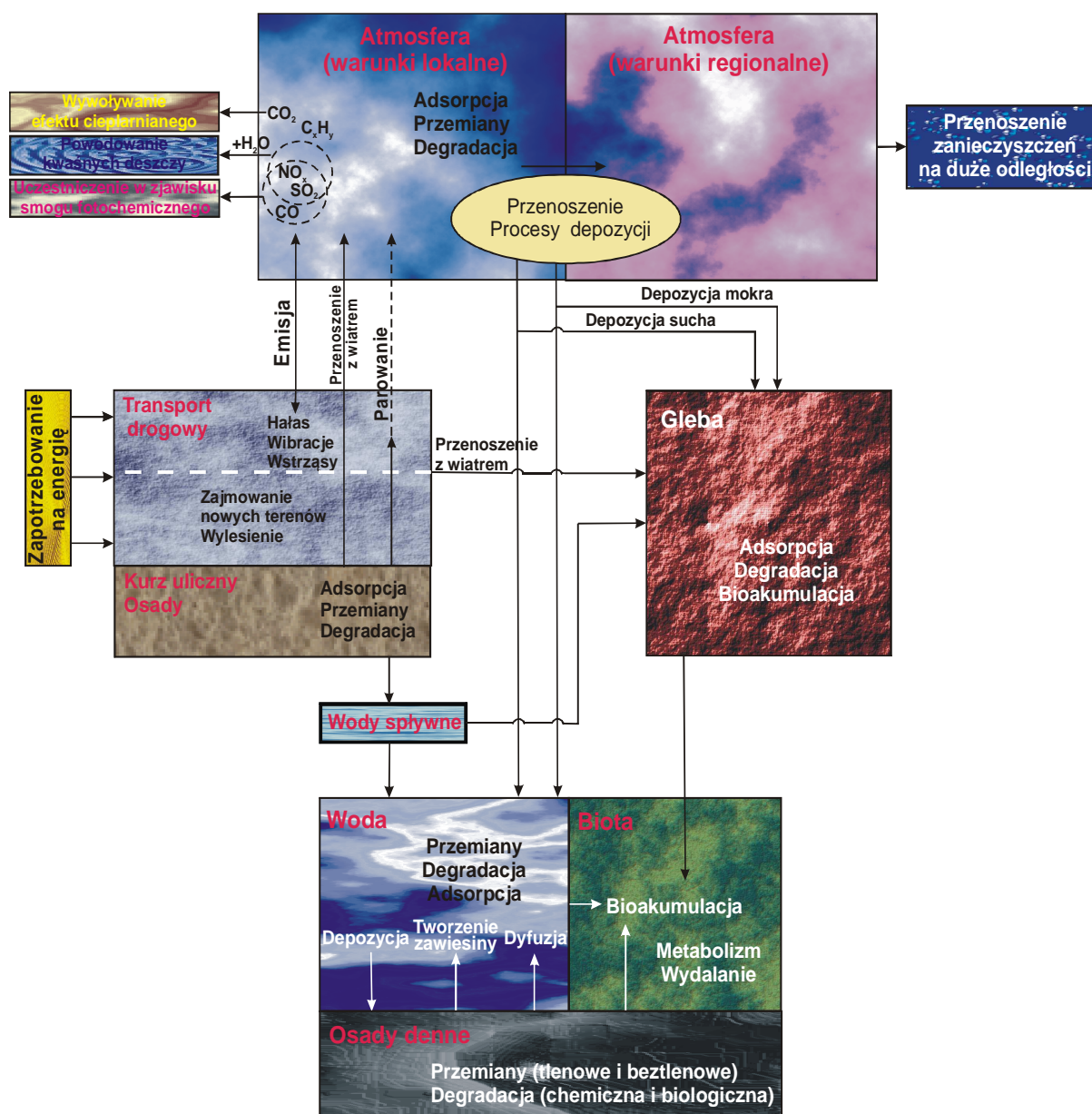


**Rysunek 1.** Pojazdy mechaniczne zarejestrowane w Polsce [4, 5]

Wpływ motoryzacji na środowisko jest bardzo zróżnicowany, nie tylko ze względu na różnorodność środków komunikacji oraz warunków ich eksploatacji, ale również z powodu szerokiego powiązania transportu z wieloma sferami gospodarki i przemysłu (rysunek 2). Do najbardziej odczuwalnych uciążliwości związanych z rozwojem transportu zaliczyć można [6, 7]:

- emisję do atmosfery związków toksycznych i cząstek stałych;
- zanieczyszczenia gleby i wód przez związki zawarte w spalinach, paliwie, płynach eksploatacyjnych, cząstkach stałych, środkach do odśnieżania i odladzania dróg;
- generowanie hałasu i drgań;
- zagrożenie życia i zdrowia powodowane wypadkami drogowymi;
- zużywanie nieodnawialnych zasobów energetycznych Ziemi;
- straty światła dziennego wynikające z zanieczyszczenia atmosfery (pyły, smog);

- udział niektórych składników gazów spalinyowych w niszczeniu troposferycznej warstwy ozonowej;
- udział w tworzeniu efektu cieplarnianego;
- degradację krajobrazu.



**Rysunek 2.** Schematyczne przedstawienie przejawów niekorzystnego oddziaływania transportu drogowego na poszczególne elementy środowiska

**Tabela 1.** Przejawy wpływu transportu na środowisko [6]

Element środowiska	Rodzaj szkody wyrządzonej w środowisku wskutek funkcjonowania i rozwoju transportu
<b>Powietrze</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• zużywanie tlenu zawartego w powietrzu atmosferycznym;</li> <li>• wzrost zanieczyszczenia przez szkodliwe substancje zawarte w gazach spalinowych;</li> <li>• skażenie termiczne atmosfery.</li> </ul>
<b>Gleba</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• wzrost zanieczyszczenia przez szkodliwe substancje zawarte w wyciekach materiałów eksploatacyjnych, gazach spalinowych i pyłach oraz depozycji mokrej;</li> <li>• wzrost zanieczyszczenia przez szkodliwe substancje wytwarzane przez infrastrukturę transportu;</li> <li>• wyczerpywanie zasobów naturalnych.</li> </ul>
<b>Woda</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• wzrost zanieczyszczenia przez szkodliwe substancje zawarte w wyciekach materiałów eksploatacyjnych oraz depozycji suchej i mokrej;</li> <li>• wzrost zanieczyszczenia przez szkodliwe substancje przenikające przez warstwę gleby;</li> <li>• pobieranie i zużywanie zasobów;</li> <li>• zaburzanie stosunków wodnych wskutek powstania lub modernizacji powiązań transportowych.</li> </ul>
<b>Rośliny</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• wzrost zanieczyszczenia przez szkodliwe substancje zawarte w depozycji suchej i mokrej;</li> <li>• kumulowanie się zanieczyszczeń obecnych w skażonej wodzie i glebie;</li> <li>• powodowanie wyginięcia niektórych gatunków.</li> </ul>
<b>Zwierzęta</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• powodowanie wypadków z udziałem zwierząt;</li> <li>• niszczenie naturalnego środowiska wielu gatunków.</li> </ul>
<b>Teren</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• zajmowanie terenu przez infrastrukturę transportu (wytwórnice pojazdów oraz składowiska pojazdów wycofanych z eksploatacji oraz ich osprzętu);</li> <li>• wywieranie szkodliwego wpływu na niektóre gałęzie gospodarki (rolnictwo, leśnictwo, turystykę).</li> </ul>
<b>Krajobraz</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• zagrożenie krajobrazu obszarów chronionych;</li> <li>• zmiana rzeźby terenu.</li> </ul>

Ze względu na ograniczony zakres pracy, rozpatrywane zagadnienia związane z negatywnym wpływem motoryzacji opisano w sposób pogładowy. W dalszej części rozprawy skupiono się natomiast na najbardziej uciążliwym aspekcie transportu drogowego, jakim jest emisja substancji szkodliwych do środowiska.

## 1. Charakterystyka wybranych zanieczyszczeń związanych z transportem drogowym i ich wpływu na zdrowie człowieka.

Pojazdy samochodowe należy traktować jako istotne źródła emisji toksycznych związków chemicznych do powietrza atmosferycznego. Podstawowym źródłem ich napędu jest silnik spalinowy, który emituje do atmosfery takie zanieczyszczenia, jak [6-9]:

- tlenki węgla;
- tlenki azotu;
- węglowodory;
- tlenki siarki;
- aldehydy;
- cząstki stałe (stanowiące nośnik m.in. metali ciężkich).

Głównymi przyczynami powstawania poszczególnych składników spalin są:

- całkowite/niecałkowite spalanie składników paliwa;
- dysocjacja termiczna składników spalin paliwa;
- procesy towarzyszące spalaniu paliwa (np. utlenianie azotu obecnego w powietrzu);
- procesy adsorpcji i desorpcji par oleju i paliwa w cylindrach silnika.

Szkodliwość substancji emitowanych przez środki lokomocji jest zdeterminowana ich właściwościami chemicznymi i fizycznymi, a przede wszystkim ich reaktywnością w stosunku do składników poszczególnych elementów środowiska. W porównaniu ze związkami toksycznymi pochodzącymi z przemysłu, spaliny samochodowe stanowią dużo większe zagrożenie dla zdrowia ludzkiego, ze względu na możliwość bezpośredniego oddziaływania gazów spalinowych na środowisko człowieka. Charakterystykę głównych zanieczyszczeń, których źródła emisji związane są z transportem drogowym, przedstawiono w tabeli 2.

## **2. Rozwój zaleceń i przepisów odnośnie dopuszczalnych poziomów stężeń substancji emitowanych ze źródeł związanych z transportem drogowym**

Większość z wymienionych powyżej związków chemicznych, których źródła Emisji do środowiska związane są z transportem drogowym oraz towarzyszącą mu infrastrukturą, podlega odpowiednim regulacjom prawnym. Istnieją wyraźne tendencje zarówno do zaostrzania wymogów odnośnie ilości emitowanych zanieczyszczeń oraz rozszerzania listy substancji podlegających kontroli, jak i do unifikowania przepisów obowiązujących w różnych państwach i organizacjach. W Europie przejawia się to w uchwalaniu dyrektyw wprowadzających coraz bardziej rygorystyczne normy EURO. Obecnie w krajach Unii Europejskiej obowiązuje norma emisji spalin - EURO IV. Pod koniec roku 2008 wprowadzona zostanie norma EURO V (regulująca emisję spalin z autobusów i samochodów ciężarowych), natomiast od 2009 roku rozporządzenie to zacznie obowiązywać również samochody osobowe.

**Tabela 2.** Charakterystyka i wpływ na zdrowie człowieka związków związanych z transportem drogowym oraz jego infrastrukturą [6, 10-26]

Związek	Przyczyna powstawania	Wpływ na środowisko i zdrowie człowieka
1	2	3
<b>Tlenek węgla</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ lokalny niedobór tlenu podczas spalania paliw (spalanie mieszanek bogatych);</li> <li>➤ reakcje niskotemperaturowego utleniania węglowodorów i ich pochodnych;</li> <li>➤ dysocjacja ditlenku węgla w wysokich temperaturach.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ przyczynia się do powstawania smogu fotochemicznego;</li> <li>➤ wypiera tlen z oksyhemoglobiny uniemożliwiając transport tlenu przez krew (powoduje w ten sposób zakłócenia w procesie oddychania i w konsekwencji uduszenie organizmu).</li> </ul>
<b>Ditlenek węgla</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ produkt całkowitego spalania paliwa.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ jest jednym z głównych gazów cieplarnianych;</li> <li>➤ przy niewielkich stężeniach powoduje przyspieszenie oddechu i akcji serca;</li> <li>➤ stężenia rzędu 8-10 % (obj.) powodują bóle głowy,</li> <li>➤ przy dłuższym przebywaniu powoduje utratę przytomności,</li> <li>➤ przy stężeniu około 40% (obj.) powoduje obrzęk płuc, a w efekcie śmierć.</li> </ul>
<b>Tlenki azotu (NO, NO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O)</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ utlenianie azotu zawartego w powietrzu w warunkach wysokiej temperatury i nadmiaru tlenu;</li> <li>➤ reakcja redukcji tlenków azotu w redukującym reaktorze katalitycznym (jako produkt przejściowy- N<sub>2</sub>O).</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ biorą udział w tworzeniu smogu;</li> <li>➤ są składnikiem kwaśnych deszczy niszcząc elewacje budynków, uszkadzając roślinność (zaburzenia fotosyntezy), powodując zakwaszanie wody i gleby (zubożenie gleby poprzez wypłukiwanie z niej składników odżywczych, łatwiejsze uwalnianie metali ciężkich do wody i roślin w niskim pH);</li> <li>➤ zatrucie tlenkami azotu powoduje osłabienie, zawroty głowy, zdrętwienie kończyn;</li> <li>➤ ditlenek azotu w małych stężeniach wywołuje podrażnienia dróg oddechowych i spojówek, w dużych obrzęk płuc i zwyrodnienie mięśnia sercowego działanie narkotyczne na układ nerwowy;</li> <li>➤ są prekursorami związków rakotwórczych.</li> </ul>
<b>Tlenki siarki</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ utlenianie siarki zawartej w paliwie, przede wszystkim w oleju napędowym (głównie powstaje ditlenek siarki, natomiast tritlenek siarki występuje w spalinach w niewielkich ilościach).</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ są składnikiem kwaśnych deszczy powodując niszczenie roślinności, budowli oraz zakwaszanie wody i gleby;</li> <li>➤ obecność ditlenku siarki w powietrzu wpływa negatywnie na system oddechowy, dłuższe przebywanie w zanieczyszczonym powietrzu powoduje trudności w oddychaniu.</li> </ul>
<b>Węglowodory</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ lokalny niedobór tlenu podczas spalania paliw (spalanie mieszanek bogatych);</li> <li>➤ zakłócenia procesu spalania (spalanie mieszanek bardzo ubogich, efekty przyścienne i szczelinowe);</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ część węglowodorów po opuszczeniu układu wydechowego reaguje pod wpływem światła z tlenkami azotu tworząc nadtlenki, aldehydy, azotany nadtlenków arylowych i ozon;</li> <li>• właściwości toksyczne węglowodorów uzależnione są od ich rozpuszczalności w wodzie i we krwi;</li> </ul>



Tabela 2. *ciąg dalszy*

1	2	3
<b>Węglowodory</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ parowanie oleju i paliwa;</li> <li>➤ wycieki z układu zasilania lub smarowania.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• węglowodory nasycone- wykazują silne działanie narkotyczne, zwłaszcza związki o większej ilości atomów w cząsteczce;</li> <li>• węglowodory nienasycone- oddziałują narkotyczne, wykazują lepszą rozpuszczalność w wodzie i we krwi od węglowodorów nasyconych;</li> <li>• węglowodory aromatyczne- mają silne właściwości trujące (benzen, benzo(a)piren), wykazują działanie kancerogenne, mutagennie i teratogennie, mogą akumulować się w tkance tłuszczowej;</li> <li>➤ Cząstki węglowodorów o wielkości poniżej 1 µm nie są wychwytywane przez włoski w komórkach płucnych, stanowią szczególne zagrożenie dla dróg oddechowych dzieci (większa ilość powietrza na kilogram masy ciała).</li> </ul>
<b>Aldehydy (HCHO, C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>CHO, CH<sub>3</sub>CHO, aldehydy aromatyczne)</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ produkty przerwanych reakcji łańcuchowych; utleniania węglowodorów i ich pochodnych.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ przy wysokim stężeniu aldehydy mogą powodować silne podrażnienia błon śluzowych, spojówek i dróg oddechowych;</li> <li>➤ przy niskim stężeniu aldehydów może występować podrażnienie spojówek i łzawienie a także odruchy kaszlu;</li> <li>➤ przyczyniają się do chorób skórnych.</li> </ul>
<b>Fenole</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ produkty reakcji fotochemicznych zachodzących w atmosferze jakim ulegają produkty niepełnego spalania paliw (benzen, toluen, ksylen);</li> <li>➤ występują w gazach spalinowych pochodzących z silników z zapłonem samoczynnym.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ US EP - Environmental Protection Agency za szczególnie szkodliwe uznała 11 fenoli: fenol, o-chlorofenol, o-nitrofenol, p-nitrofenol, 2,4-dinitrofenol, 2,4-dimetylofenol, 4-chlorokrezol, 2,4-dichlorofenol, 4,6-dinitro-o-krezol, 2,4,6-trichlorofenol i pentachlorofenol;</li> <li>➤ nitrofenole podstawione w pozycji -para, wywołują efekty cyto- i embriotoksyczne, kancero- i mutagennie;</li> <li>➤ przy wysokim stężeniu działają drażniąco na skórę, oczy oraz błony śluzowe, mogą działać neurotycznie.</li> </ul>
<b>Platynowce</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ ścieranie powierzchni aktywnej katalizatora samochodowego (średnia zawartość platynowców w katalizatorze wynosi 2-3 g);</li> <li>➤ platyna stanowi składnik paliw (0,15-5,2 ng/l), opon samochodowych (0,5-2,5 µg/kg) oraz płytek ciernych hamulców (13-68 µg/kg).</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ platyna działa teratogennie (uszkadza płód) i jest wydalana z moczem, co prowadzi do uszkodzenia nerek;</li> <li>➤ sole platynowców, nawet w małych ilościach, są silnymi alergenami (powodują zapalenie spojówek, astmę, pokrzywkę i zapalenia skórne).</li> </ul>

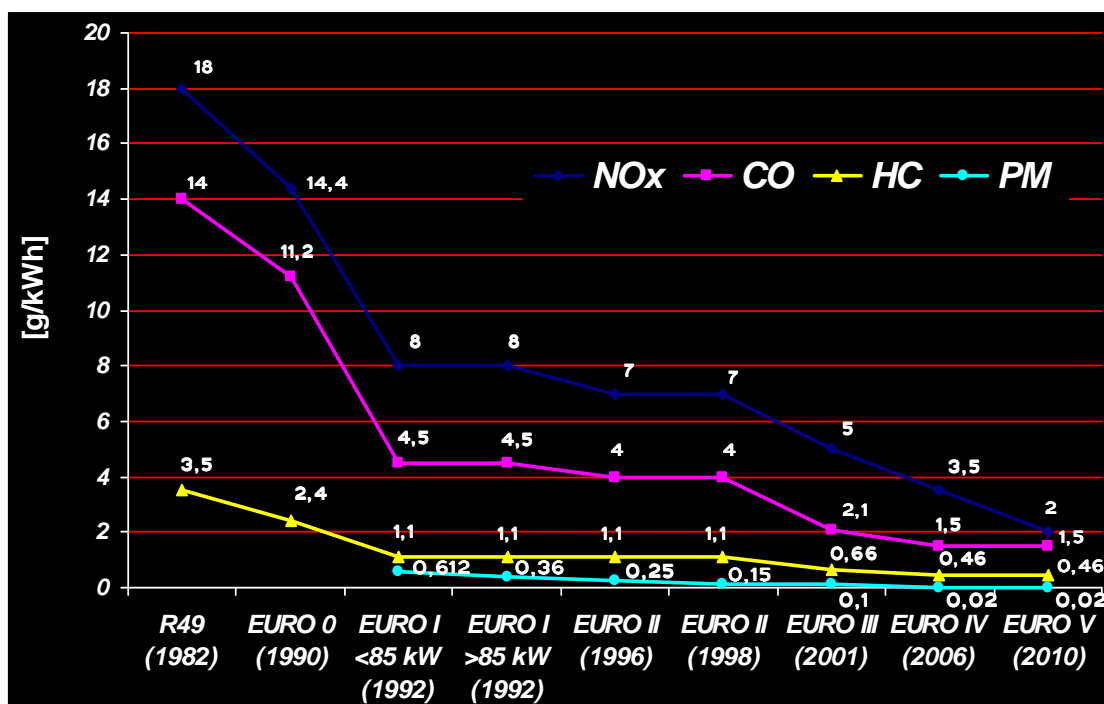
Tabela 2. *ciąg dalszy*

1	2	3
<b>Metale ciężkie</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ ścieranie powierzchni opon;</li> <li>➤ dodatki i zanieczyszczenia paliwa i oleju.</li> </ul>	<p><b>Ołów</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>➤ wywołuje zaburzenia układu krwionośnego;</li> <li>➤ powoduje skrócenie życia krwinek czerwonych, a w następstwie niedokrwistość.</li> </ul>
	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ ścieranie powierzchni opon;</li> <li>➤ składnik insektycydów stosowanych wzdłuż dróg.</li> </ul>	<p><b>Kadm</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>➤ powoduje zaburzenia w metabolizmie pierwiastków niezbędnych dla organizmu np. cynku, żelaza, manganu;</li> <li>➤ ma działanie teratogenne, mutagenne i rakotwórcze.</li> </ul>
	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ składnik blach galwanizowanych;</li> <li>➤ ścieranie części silnika;</li> <li>➤ składnik fungicydów i insektycydów stosowanych wzdłuż dróg;</li> <li>➤ ścieranie okładzin klocków hamulcowych;</li> <li>➤ ścieranie pokryw łożysk i panewek.</li> </ul>	<p><b>Miedź</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>➤ powoduje skurcze jelit, uszkodzenie wątroby, nerek i biegunkę;</li> <li>➤ najbardziej toksyczny jest siarczan miedzi.</li> </ul>
	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ ścieranie powierzchni opon;</li> <li>➤ wycieki olei silnikowych i smarów.</li> </ul>	<p><b>Cynk</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>➤ nadmierna ilość cynku może prowadzić do wchłaniania miedzi i żelaza oraz przyspieszyć wydalanie żelaza z organizmu (niedokrwistość);</li> <li>➤ zbyt duży poziom cynku może obniżyć odporność, podnieść poziom cholesterolu;</li> <li>➤ zwiększone dawki siarczynu cynku powodują nudności i wymioty.</li> </ul>
	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ składnik blach galwanizowanych;</li> <li>➤ ścieranie elementów silnika;</li> <li>➤ ścieranie okładzin klocków hamulcowych;</li> </ul>	<p><b>Chrom</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>➤ nadmierne nagromadzenie chromu w organizmie lub spożywanie go w dużych dawkach prowadzi do zaburzeń działania insuliny oraz stymuluje powstawanie nowotworów.</li> </ul>
	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ rdzewienie blach samochodowych, barierek zabezpieczających i znaków drogowych;</li> <li>➤ ścieranie części silnika.</li> </ul>	<p><b>Żelazo</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>➤ nadmiar żelaza w pokarmach powoduje blokowanie przyswajania takich pierwiastków jak wapń, cynk, mangan.</li> </ul>
	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ składnik benzyny oraz oleju napędowego;</li> <li>➤ wycieki olei smarowniczych;</li> <li>➤ składnik blach galwanizowanych;</li> <li>➤ ścieranie okładzin klocków hamulcowych;</li> <li>➤ ścieranie nawierzchni asfaltowej.</li> </ul>	<p><b>Nikiel</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>➤ rola jaką spełnia w organizmie człowieka nie jest obecnie dobrze poznana;</li> <li>➤ podwyższone stężenie niklu w krwi stwierdzono podczas chorób nowotworowych, łuszczycy i zawałach serca.</li> </ul>

Tabela 2. *ciąg dalszy*

1	2	3
<p><b>Metale ciężkie</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>➤ ścieranie elementów silnika;</li> <li>➤ dodatki do paliwa.</li> </ul> <hr/> <ul style="list-style-type: none"> <li>➤ ścieranie powierzchni katalizatora</li> </ul>		<p><b>Mangan</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>➤ nadmiar manganu w pożywieniu może ograniczać przyswajanie w przewodzie pokarmowym, żelaza, wapnia, cynku, miedzi i magnezu.</li> </ul> <hr/> <p><b>Wanad</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>➤ zatrucie wanadem może prowadzić do uszkodzenia nerek, podrażnienia błon śluzowych układu oddechowego i pokarmowego.</li> </ul>
<p><b>Cząstki stałe</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>➤ reakcje rozpadu i odwodornienia węglowodorów w warunkach wysokiej temperatury (sadza): <ul style="list-style-type: none"> <li>• tworzeniu sadzy sprzyja wysoki stopień zużycia oleju silnikowego i obecność w benzynie związków ołowiu i siarki (silnik z zapłonem iskrowym);</li> <li>• sadza powstaje podczas dyfuzyjnego okresu spalania paliwa (silnik z zapłonem samoczynnym);</li> </ul> </li> <li>➤ ściernie zużywanie opon i nawierzchni asfaltowej oraz ciernych okładzin hamulców i tarcz sprzęgłowych.</li> </ul>		<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ uczestniczą w transporcie związków siarki i azotu, metali oraz ciężkich związków organicznych;</li> <li>➤ ulegają depozycji na powierzchni liści pochłaniając światło, mogą zatykać aparaty szparkowe i utrudniać przebieg fotosyntezy;</li> <li>➤ powodują podrażnienia oczu, skóry i dróg oddechowych (pylica płuc), przyczyniają się do powstawania alergii;</li> <li>➤ wnikają do układu oddechowego człowieka (frakcja &lt; 2,5 μm);</li> <li>➤ toksyczne pyły wywołują zatrucia.</li> </ul>

Dopuszczalne wartości emisji poszczególnych składników spalin dla następujących po sobie norm europejskich w przypadku transportu drogowego ciężkiego przedstawiono na rysunku 3 [27].



**Rysunek 3.** Dopuszczalne wartości emisji toksycznych składników spalin zawarte w poszczególnych normach EURO

Wprowadzane kolejno normy emisji spalin determinują rozwój przemysłu motoryzacyjnego oraz stymulują poszukiwanie nowych proekologicznych rozwiązań dla transportu drogowego. Jedną z takich środowiskowych opcji, ukierunkowaną na zmniejszenie emisji toksycznych składników spalin, był projekt dotyczący zastosowania w pojazdach mechanicznych katalitycznych konwerterów gazów spalinowych, zawierających metale z grupy platynowców (*PGM*). Technologia ta została wdrożona do masowej produkcji w latach 70-tych w USA i w Japonii, a w latach 80-tych w Europie. Mimo niezaprzeczalnych korzyści, zastosowanie platynowców w katalizatorach nie jest rozwiązaniem doskonałym, ze względu na możliwość emisji tych metali do środowiska wraz ze spalinami. Obecnie problem wzrastającej zawartości metali z grupy platynowców w środowisku jest przedmiotem zainteresowania pracowników wielu ośrodków badawczych na świecie. Wyniki zrealizowanych badań mogą być podstawą do stwierdzenia, że metale te wykazują zdolność do akumulowania się w tkankach organizmów żywych i mogą powodować szereg problemów zdrowotnych [2, 28-30]. Ponadto, wyniki oznaczeń zawartości platynowców mogą być punktem wyjścia do przeprowadzenia oceny oddziaływania transportu drogowego na otoczenie, gdyż większość platynowców obecnych w środowisku pochodzi z konwerterów samochodowych gazów spalinowych.

Biorąc pod uwagę powyższe, istnieje konieczność prowadzenia szerokich badań monitorujących poziom stężeń tej grupy zanieczyszczeń w próbkach biologicznych i środowiskowych.

### 3. Charakterystyka metali z grupy platynowców

Transport drogowy należy do tych sektorów gospodarki, które przyczyniają się w sposób istotny do wzrostu zanieczyszczania powietrza, wody i gleby. Od niedawna, coraz większe zainteresowanie specjalistów z zakresu chemii i analityki środowiska, kierowane jest na relatywnie nową grupę zanieczyszczeń pochodzących z transportu, którą stanowią metale z grupy platynowców.

Termin „platynowce” odnosi się do pierwiastków położonych w 8, 9 i 10 grupie układu okresowego poniżej żelaza, kobaltu i niklu. Metale te tworzą sąsiadujące triady: platynowce lekkie: ruten, rod i pallad (o gęstości ok.  $12 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ), oraz platynowce ciężkie: osm, iryd i platyna (o gęstości ok.  $22 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ) [31, 32]. Platynowce zaliczane do grupy metali szlachetnych i są pierwiastkami o zbliżonych własnościach chemicznych. Do specyficznych cech tej grupy pierwiastków, umożliwiających ich różnorodne zastosowanie należą:

- obojętność chemiczna;
- wysoka wytrzymałość na chemiczną korozję w szerokim zakresie temperatur;
- bardzo dobra zdolność do katalizowania reakcji chemicznych;
- odporność na wysokotemperaturowe utlenianie;
- wysoka temperatura topnienia;
- niski współczynnik rozszerzalności cieplnej;
- stabilne właściwości termo-elektryczne;
- wysoka odporność mechaniczna.

#### 3.1. Produkcja i zastosowanie platynowców

Pierwiastki z grupy platynowców (PGE) występują w skorupie ziemskiej na bardzo niskich poziomach stężeń (tabela 3). Wyższe zawartości tych metali można znaleźć w pokładach rud niklu, miedzi oraz markasytu ( $\text{FeS}$ ), z których tylko niewielka część jest wystarczająco zasobna, aby mogła być wykorzystana do komercyjnej eksploatacji. Globalne zasoby platynowców ocenia się na około 65 000 t, w tym: 31 000 t platyny, 11 000 t palladu, 6000 t rutenu, 4000 t rodu. Występują głównie w RPA (90% zasobów

**Tabela 3.** Stężenie metali z grupy PGE w różnych warstwach litosfery [33, 34]

Pierwiastek	UC/LC	UC
	$[\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}]$	$[\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}]$
<b>Pt</b>	0.40	0.51
<b>Pd</b>	0.40	0.52
<b>Rh</b>	0.06	-
<b>Ru</b>	0.10	0.21
<b>Ir</b>	0.05	0.022
<b>Os</b>	0.05*	0.031

UC- Górna warstwa litosfery

LC- Dolna warstwa litosfery

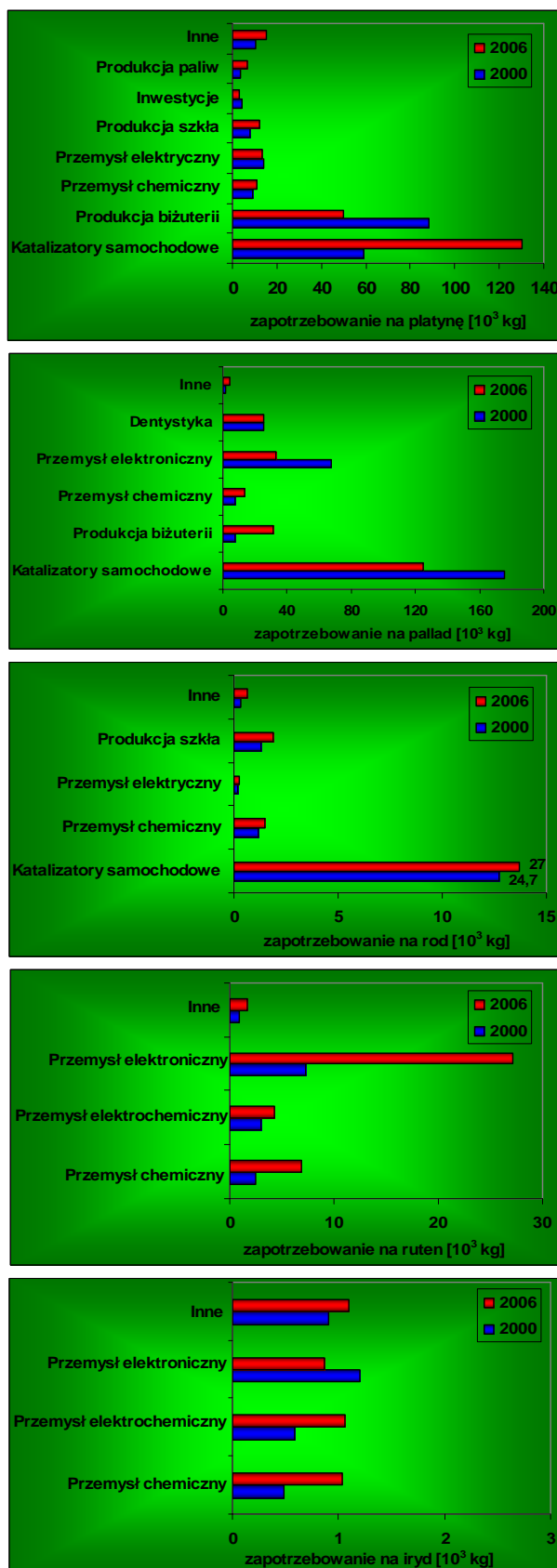
\*zawartość w górnej warstwie litosfery

światowych) i Rosji, a także w Kanadzie, USA oraz w Chinach [2, 35]. Od I wojny światowej do połowy XX wieku Kanada była głównym dostawcą platyny, a od 1925 r do dnia dzisiejszego największe ilości platynowców wydobywane są w RPA (pochodzi stamtąd 78 % światowego wydobycia Pt) [36]. Ponadto platynowce pozyskiwane są ze złóż w Etiopii, Kolumbii, Rosji i USA.

Poza złożami geologicznymi wyróżnia się dodatkowo dwa główne źródła otrzymywania platynowców, którymi są:

- produkty uboczne przetwórstwa rud miedzi lub niklu;
- wytwarzanie i utylizacja metali szlachetnych.

Światowa produkcja tych pierwiastków wzrasta systematycznie od 1970 roku, co świadczy o wzroście zapotrzebowania, a więc i zużycia platynowców, zarówno w ich czystej formie, jak i w postaci stopów z innymi platynowcami lub z innymi metalami. Od końca lat 90-tych ubiegłego wieku do 2006 roku światowa produkcja platyny, palladu i rodu wzrosła odpowiednio o 34 % 11 % i 29 % [37]. Znaczne ilości tych metali znajdują zastosowanie w katalizatorach samochodowych. Specyficzne właściwości platynowców wykorzystuje się również w katalizatorach przemysłowych, przy czym największe ilości platyny emitowane są z katalizatora stosowanego do utleniania amoniaku (przy produkcji nawozów sztucznych). Znaczna część wyemitowanej platyny jest odzyskiwana, aczkolwiek wyniki przeprowadzonych badań wskazują na obecność tego metalu w próbkach nawozów azotowych na poziomie do kilkudziesięciu  $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$  [38].



Rysunek 4. Światowe zapotrzebowanie na platynowce w roku 2000 i 2006 [42, 43]

Ponadto metale te znajdują zastosowanie w takich gałęziach przemysłu, jak [2, 39-41]:

- przemysł chemiczny (Pt, Pd, Rh, Ru, Ir);
- przemysł elektroniczny (Pt, Pd, Ir, Ru);
- przemysł elektryczny (Pt, Rh, Ru, Ir);
- przemysł petrochemiczny (Pt);
- hutnictwo szkła (Pt, Rh);
- jubilerstwo (Pd, Pt);
- medycyna (jako składniki leków przeciwnowotworowych (Pt), implantów medycznych (Pt));
- dentystyka (Pd, Pt).

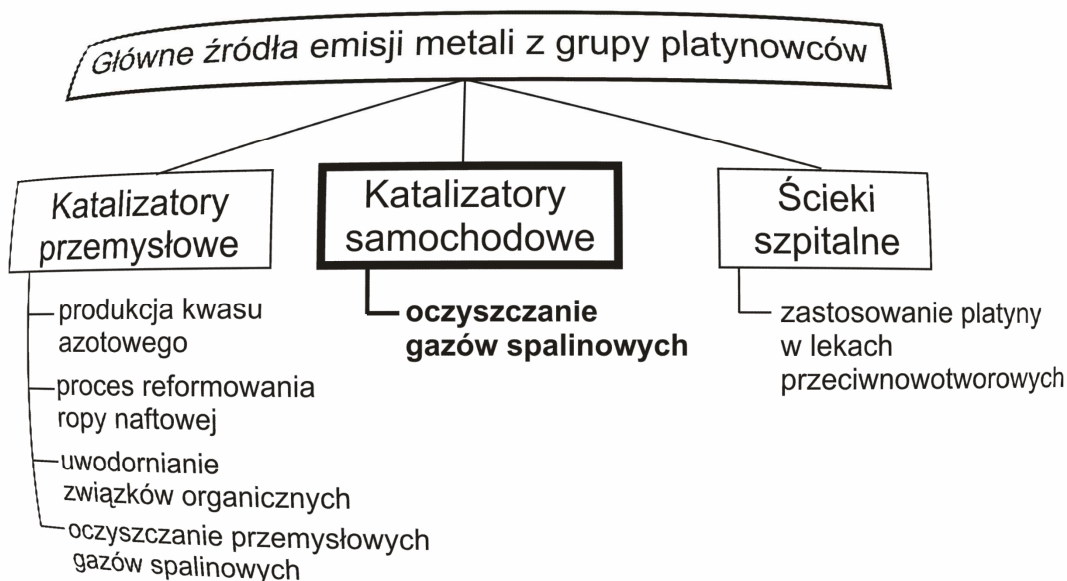
Informacje odnośnie globalnego zużycia platynowców z podziałem na obszary wykorzystania poszczególnych pierwiastków przedstawiono na rysunku 4.

### 3.2. Źródła emisji platynowców do środowiska

W ciągu minionej dekady zanotowano znaczny wzrost stężeń metali z grupy platynowców w poszczególnych typach próbek środowiskowych, takich jak [44-49]:

- materia zawieszona w powietrzu;
- gleba;
- kurz uliczny;
- woda powierzchniowa;
- roślinność;
- osady denne.

Sytuacja ta wynika przede wszystkim z szerokiego zastosowania metali z grupy *PGE* w różnych dziedzinach przemysłu. Głównymi źródłami emisji metali z grupy platynowców do środowiska są katalizatory samochodowe, katalizatory przemysłowe oraz ścieki szpitalne (rysunek 5).



**Rysunek 5.** Podstawowe źródła emisji metali z grupy PGE do środowiska

### 3.2.1 Katalizatory samochodowe (katalityczne konwertery gazów spalinowych)

Obok innych źródeł platynowców, na szczególną uwagę zasługuje emisja tych metali z konwerterów gazów spalinowych, jako że, według danych literaturowych, stanowi ona obecnie najpoważniejsze źródło tej grupy zanieczyszczeń w środowisku [24, 50].

Konwerter gazów spalinowych, zwany popularnie katalizatorem samochodowym, jest to element umieszczony w przedniej części układu wydechowego (w pobliżu silnika), którego zadaniem jest:

- redukcja tlenków azotu;
- utlenianie węglowodorów;
- utlenianie tlenku węgla;
- utlenianie śladowych ilości wodoru.

obecnych w strumieniu spalin samochodowych emitowanym do atmosfery.

Stosując pojęcie „katalizator” należy pamiętać, że dotyczy ono wyłącznie nośnika (ceramicznego lub metalowego z warstwą pośrednią, zwykle  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) i naniesionej na jego powierzchnię fazy aktywnej. Warstwę katalityczną stanowi najczęściej kombinacja złożona z platyny, palladu, rodu, rzadziej rutenu i irydu (w postaci cząstek o dużym rozdrobnieniu, rzędu 1-10 nm [51, 52]) oraz tlenków metali nieszlachetnych (Zr, Ba) oraz metali ziem rzadkich (Ce), które pełnią rolę katalitycznych promotorów i stabilizatorów, zapobiegających „zużyciu się” katalizatora [53, 54]. Bez względu na rodzaj warstwy aktywnej zastosowanej w katalizatorze (np. Pd-Rh, Pt-Rh, Pt-Pd, Pt lub Pt-Pd-Rh) procentowy udział platynowców w całkowitej masie katalizatora jest zwykle rzędu dziesiątych części procenta. W zależności od źródła danych, zawartość platyny w katalizatorze szacuje się od 1 do 3 g [38, 51, 52]. Konwertery katalityczne typu Pt/Rh, stanowiące wyposażenie samochodów produkowanych w Europie, charakteryzuje stosunek masowy tych metali w katalizatorze wynosi 5:1, co przekłada się na zawartość platyny 0,9-2,5 g, oraz rodu 0,2-0,3 g [51]. Od niedawna istnieje tendencja zastępowania platyny przez pallad, jako że metal ten jest tańszy oraz bardziej odporny na działanie substancji zatrujących [55-57].

Ze względu na sposób działania, katalizatory samochodowe można podzielić na dwie podstawowe grupy:

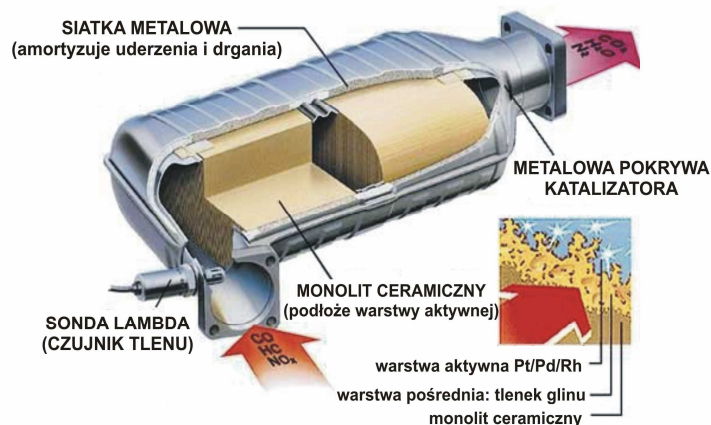
- utleniające;
- wielofunkcyjne (najczęściej trójfunkcyjne, ang. *TWC*).

Pierwszy rodzaj wymienionych katalizatorów jest stosowany w pojazdach typu „diesel”, stosujących silniki z zapłonem samoczynnym (samochodach osobowych i ciężarowych, autobusach, ciągnikach, maszynach przemysłowych). Umożliwia on utlenienie jedynie tlenku węgla oraz węglowodorów. Ze względu na specyfikę pracy tych silników (praca na ubogiej mieszance) niemożliwa jest jednoczesna redukcja tlenków azotu. Z tego powodu w pojazdach z silnikami diesla stosowane są często dodatkowe katalizatory (np. wykorzystujące mocznik jako katalizator reakcji). Drugi typ katalizatorów (tj. katalizatory wielofunkcyjne) znalazł



zastosowanie w pojazdach wyposażonych w silnik z zapłonem iskrowym, głównie w samochodach osobowych. Katalizatory te umożliwiają jednoczesną konwersję wszystkich trzech toksycznych składników spalin, przy czym obejmuje ona około 90 % powstałych podczas spalania tlenków azotu i tlenku węgla (które ulegają przekształceniu w azot i ditlenek węgla) oraz 80 % węglowodorów obecnych w gazach spalinowych, które następnie są utleniane do ditlenku węgla i wody [58-60] (rysunek 6).

Podczas uwalniania gazów spalinowych z silnika, na skutek szybko zmieniających się warunków redoks, wysokiej temperatury oraz mechanicznego ścierania, następuje chemiczne oraz fizyczne oddziaływanie na powierzchnię warstwy pośredniej katalizatora. W



**Rysunek 6.** Schemat budowy katalizatora trójfunkcyjnego [61]

rezultacie powoduje to emisję platynowców związanych z materiałem nośnika (tlenkiem glinu) do środowiska [2]. Na podstawie analizy granulometrycznej stwierdzono, że wielkość cząstek uwalnianych z katalizatora jest rzędu 10-30  $\mu\text{m}$  [2, 62], przy czym dominują wśród nich duże ziarna ( $> 10 \mu\text{m}$ ) stanowiąc 62-67 % całości, cząstki średniej wielkości (3,1-10  $\mu\text{m}$ ) to około 21 %, a małe ( $< 3,1 \mu\text{m}$ ) 13 % [63]. Największą zawartością platyny charakteryzują się cząstki materii stałej o średnicy powyżej 10  $\mu\text{m}$  [64]. Niezależnie od stopnia zużycia (wieku) konwertera cząstki nośnika emitowane z katalizatora charakteryzuje podobny rozkład granulometryczny. Ilość uwolnionych z katalizatora platynowców zależy od takich parametrów, jak [52, 63]:

- prędkość samochodu;
- rodzaj silnika;
- typ i wiek katalizatora;
- rodzaj i ilość dodatków do paliwa.

Poziom emisji metali z grupy *PGE* może ulec zwiększeniu w wyniku niekorzystnych warunków pracy silnika (przerwa zapłonu, zbyt wysoka temperatura spalin ( $>700 \text{ }^\circ\text{C}$  [65])), które mogą doprowadzić do zniszczenia konwertera.

W praktyce wykorzystuje się dwa różne sposoby określenia ilości platynowców emitowanych z katalizatorów samochodowych:

- sposób pośredni;
- sposób bezpośredni.

Pośrednio, ilość platynowców emitowanych do środowiska z katalitycznych konwerterów spalin, można określić na podstawie wyników oznaczeń poziomów stężeń tych metali, obecnych w próbkach środowiskowych różnego typu i porównania otrzymanych wyników ze statystykami dotyczącymi natężenia ruchu pojazdów mechanicznych [66].

W praktyce, zastosowanie bezpośrednich technik oceny emisji platynowców, związane jest z koniecznością wykorzystania efektywnej techniki zbierania próbek materii stałej ze strumienia gazów spalinowych, czyli takiej, która umożliwi pobranie reprezentatywnej próbki uwalnianych cząstek. Operacja pobierania takich próbek może być prowadzona w warunkach laboratoryjnych przy zastosowaniu dynamometru kontrolowanego komputerowo. Eksperymenty dynamometryczne, mające na celu bezpośrednie oznaczenie ilości platyny uwalnianej z katalizatorów trójfunkcyjnych wykonuje się dla różnych typów silników i katalizatorów [2]. W doświadczeniach bierze się uwagę takie parametry jak:

- producenta katalizatora;
- stopień zużycia katalizatora;
- pojemność silnika;
- prędkość samochodu.

Wyniki przeprowadzonych badań [1, 57, 63, 67-69] mogą być podstawą do wysunięcia następujących wniosków:

- poziom stężenia platyny w spalinach waha się od 3,3 do 123 ng·m<sup>-3</sup>, co z kolei odpowiada współczynnikowi emisji platyny wynoszącemu 9-318 ng Pt samochód<sup>-1</sup>·km<sup>-1</sup> (dla pojazdów z silnikiem benzynowym);
- współczynnik emisji platyny z nowego katalizatora utleniającego wynosi 400-800 ng·samochód<sup>-1</sup>·km<sup>-1</sup>, a po 30 tysiącach kilometrów spada do wartości 108-150 ng·samochód<sup>-1</sup>·km<sup>-1</sup>;
- współczynnik emisji palladu jest rzędu 13-105 ng samochód<sup>-1</sup>·km<sup>-1</sup> (dla pojazdów z silnikiem benzynowym);
- podobne poziomy emisji obserwuje się dla katalizatorów o różnej budowie i oferowanych przez różne firmy;
- ilość uwalnianej z katalizatorów Pt rośnie wraz z prędkością samochodu; najwyższe wartości emisji Pt (> 90 ng·km<sup>-1</sup>) stwierdzono przy prędkości 130 km·h<sup>-1</sup> (przy zastosowaniu nowego katalizatora);
- praca katalizatora trójfunkcyjnego zastosowanego w samochodzie wyposażonym w silnik o mniejszej pojemności (1,4 l) pozwala na osiągnięcie czterokrotnie mniejszej emisji Pt w porównaniu do badań przeprowadzonych z samochodem posiadającym silnik o pojemności 1,8 l;
- przy prędkości około 80 km·h<sup>-1</sup> (podczas porównywania katalizatorów trójfunkcyjnych o różnym stopniu zużycia) nie zaobserwowano istotnych różnic w ilości uwalnianej Pt;

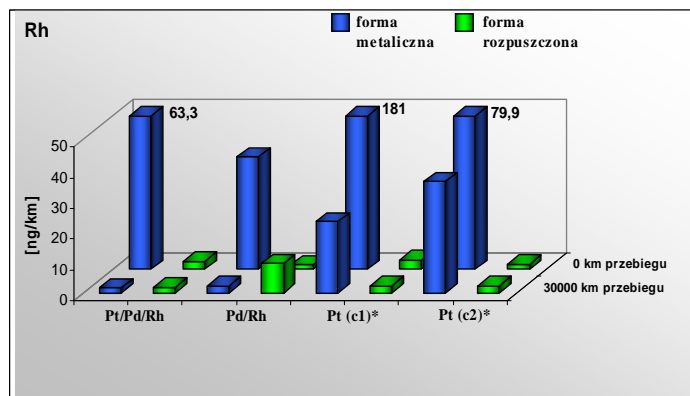
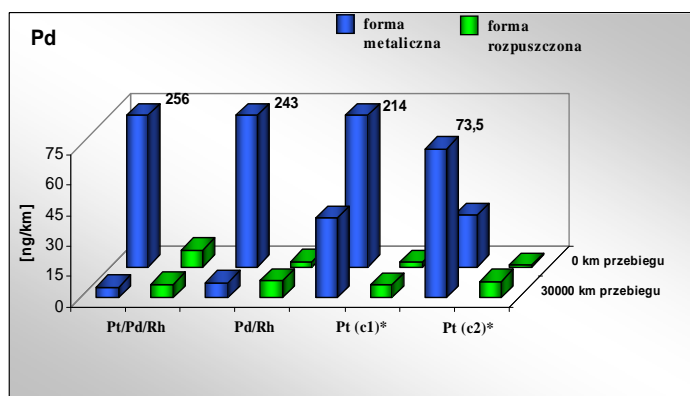
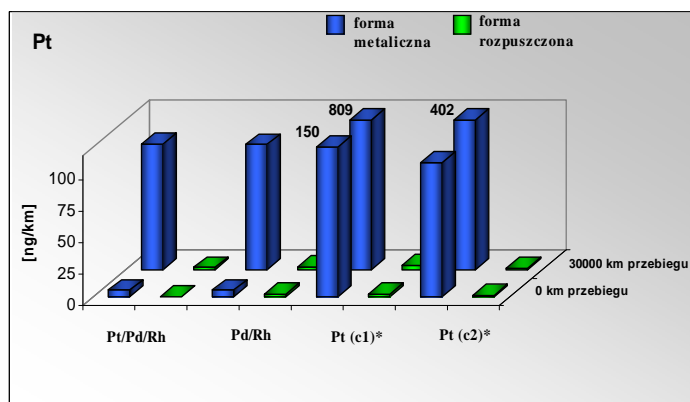
- przy wyższych prędkościach ( $> 80 \text{ km}\cdot\text{h}^{-1}$ ) określono, że wraz ze wzrostem stopnia zużycia katalizatora ilość uwalnianej platyny zmniejsza się;
- przy stałej średniej prędkości samochodu (wynoszącej około  $80 \text{ km}\cdot\text{h}^{-1}$ ) ustalono, że emisja Pt z katalizatora jest niższa, w porównaniu do emisji tego metalu w cyklu miejskim (pomimo niższej prędkości i niższej temperatury spalin).

Zmniejszenie ilości uwalnianej platyny wraz ze stopniem zużycia katalizatora (w przypadku pojazdów z silnikiem benzynowym) może być związane z faktem, iż cząstki metalu osadzone na nośniku w trakcie użytkowania katalizatora tworzą konglomeraty, z których platyna uwalniana jest w znacznie mniejszym stopniu [51].

Interesujący jest również fakt, iż zanotowano obecność Pd i Rh w strumieniu gazów spalinowych, po przepuszczeniu go przez katalizator o charakterze utleniającym. Stwierdzono także obecność Pt w spalinach pochodzących z pojazdu wyposażonego w katalizator typu Pd/Rh. [69]. Szerzej zagadnienia dotyczące emisji platynowców z katalizatorów samochodowych omówiono w pracach przeglądowych i oryginalnych [1, 63, 67-70]

### 3.3. Mobilność platynowców w środowisku

Do niedawna panował pogląd, że zdecydowana większość platyny uwalnianej z katalizatorów znajduje się w postaci metalicznej, a więc inertej, a tylko niewielki procent tego metalu jest formie utlenionej, przypuszczalnie jako  $\text{Pt}^{4+}$  [2, 71]. Ustalono, że obecność



**Rysunek 7.** Specjacja fizyczna platynowców obecnych w spalinach emitowanych z samochodów wyposażonych w różne rodzaje katalizatorów w zależności od stopnia zużycia silnika (przebiegu [km]) [1].

\* c1 i c2- 2 katalizatory oferowane przez tego samego producenta [66, 73].

platyny na tym stopniu utlenienia wynika z reakcji jej postaci metalicznej, wchodzącej w skład fazy aktywnej, z tlenem lub powietrzem w temperaturze 500 °C. Obecnie uważa się, że mobilna frakcja platynowców w gazach spalinowych stanowi istotną część, rzędu kilkudziesięciu procent, całkowitej emisji metali z grupy *PGE* [2, 66, 72].

Platynowce w katalizatorze występują w postaci silnie rozdrobnionej. Bardzo małe rozmiary cząstek tych metali są bardziej podatne na oddziaływanie czynników, mogących zwiększyć ich rozpuszczalność, co powoduje, że udział form rozpuszczalnych platynowców w spalinach wzrasta, wraz ze spadkiem wielkości emitowanych cząstek [72, 75, 76].

Ponadto procentowa zawartość form mobilnych tych metali w spalinach rośnie wraz ze stopniem zużycia katalizatora [63, 72, 76, 77]. W niektórych środowiskach naukowych panuje pogląd, iż platynowce wyemitowane z katalizatora w formie rozpuszczalnej stanowią grupę najbardziej toksycznych związków tych metali- w postaci kompleksów z ligandami halogenkowymi (pochodzącymi z dodatków do paliwa). Nie wyklucza się również obecności kompleksów karbonylowych [72]. Na rysunku 7 przedstawiono specjację fizyczną platynowców (Pt, Pd, Rh) obecnych w gazach spalinowych.

Przez długi czas uważano, że platynowce wyemitowane do środowiska w formie metalicznej, ze względu na swoją obojętność chemiczną, pozostają w nim w formie niezmienionej. Jednak wyniki przeprowadzonych badań, dotyczących rozpuszczalności wybranych postaci chemicznych platynowców (w tym czerni platynowej) dowodzą, że różnorodne czynniki mogą wpływać na wzrost ich biodostępności. Na podstawie danych zawartych w tabeli 4 można wnioskować, że niewielka część platyny metalicznej obecnej w środowisku może ulegać przekształceniu w postać mobilną w wyniku procesu rozpuszczania. Znaczny wzrost biodostępności platynowców w próbkach środowiskowych obserwuje się w obecności takich związków organicznych, jak: kwasy humusowe, kwasy fulwowe, octany czy siderofory (produkty metabolizmu grzybów, bakterii i roślin wyższych, powodujące zwiększenie biodostępności żelaza) [83, 84].

Drugim co do ważności źródłem platynowców w środowisku są ścieki szpitalne i miejskie. Określono, że większość podanej choremu dawki leków zawierających platynę wydalana jest wraz z moczem dopiero w domu pacjenta (około 70 %) [84] i tam jest też włączana do ścieków komunalnych. Cis-platyna aplikowana pacjentom wydalana jest z organizmu w postaci bardzo aktywnej i cytotoksycznej monoakwacisplatyny, a zatem w tej formie występuje również w ściekach [85]. W oczyszczalniach wód większość platyny pochodzącej z cytostatyków (96% cisplatyny, 70% karboplatyny and 74% oksaliplatyny) ulega adsorpcji na osadzie czynnym. Dzięki temu metal ten nie przedostaje się do wód, do których zrzucane są oczyszczone ścieki [84, 86].

**Tabela 4.** Rozpuszczalność wybranych form chemicznych platynowców w roztworach modelowych oraz próbkach środowiskowych [76]

Rodzaj badanej próbki	Rozpuszczalnik*	pH	Czas reakcji	Fracja rozpuszczalna [%]			Literatura
				Pt	Pd	Rh	
Czerń platynowa	H <sub>2</sub> O*	~7	30 d	0,05	-	-	[78]
PtO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O*	~7	30 d	0,25	-	-	
Kurz tunelowy	H <sub>2</sub> O*	~7	30 d	3,90	-	-	
Rozdrobniony materiał zużytego katalizatora	H <sub>2</sub> O*	1	3 m-ce	0,35-0,50	-	1,00	[79]
	H <sub>2</sub> O*	3-9	3 m-ce	0,01-0,025	-	0,05	
Czerń platynowa	0,2 mol·L <sup>-1</sup> metionina	9	30 d	0,79	-	-	[80]
	0,2 mol·L <sup>-1</sup> Na <sub>5</sub> P <sub>3</sub> O <sub>10</sub>	6-7	30 d	0,02	-	-	
Kurz uliczny	H <sub>2</sub> O*	~7	30 d	1,5	-	-	
	0,2 mol·L <sup>-1</sup> metionina	9	30 d	2,7	-	-	
	0,2 mol·L <sup>-1</sup> metionina	6-7	30 d	13,0	-	-	
	0,2 mol·L <sup>-1</sup> Na <sub>5</sub> P <sub>3</sub> O <sub>10</sub>						
Kurz uliczny	H <sub>2</sub> O*	~7	15 h	0,14	5,90	0,57	[81]
	Deszcz syntetyczny**	3	15 h	0,48	35,4	1,21	
Kurz uliczny	1 mol·L <sup>-1</sup> NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	niebuforowany	24 h	~30	-	-	[82]
Kurz tunelowy	1 mol·L <sup>-1</sup> NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> /1 mol·L <sup>-1</sup> NH <sub>4</sub> Ac	~6	24h	~42	-	-	

\* H<sub>2</sub>O oznacza wodę destylowaną lub demineralizowaną

\*\* sztuczny (syntetyczny) deszcz zawierał w swoim składzie takie same jony, jakie występują w naturalnej wodzie opadowej

### 3.4. Migracja platynowców w różnych elementach środowiska

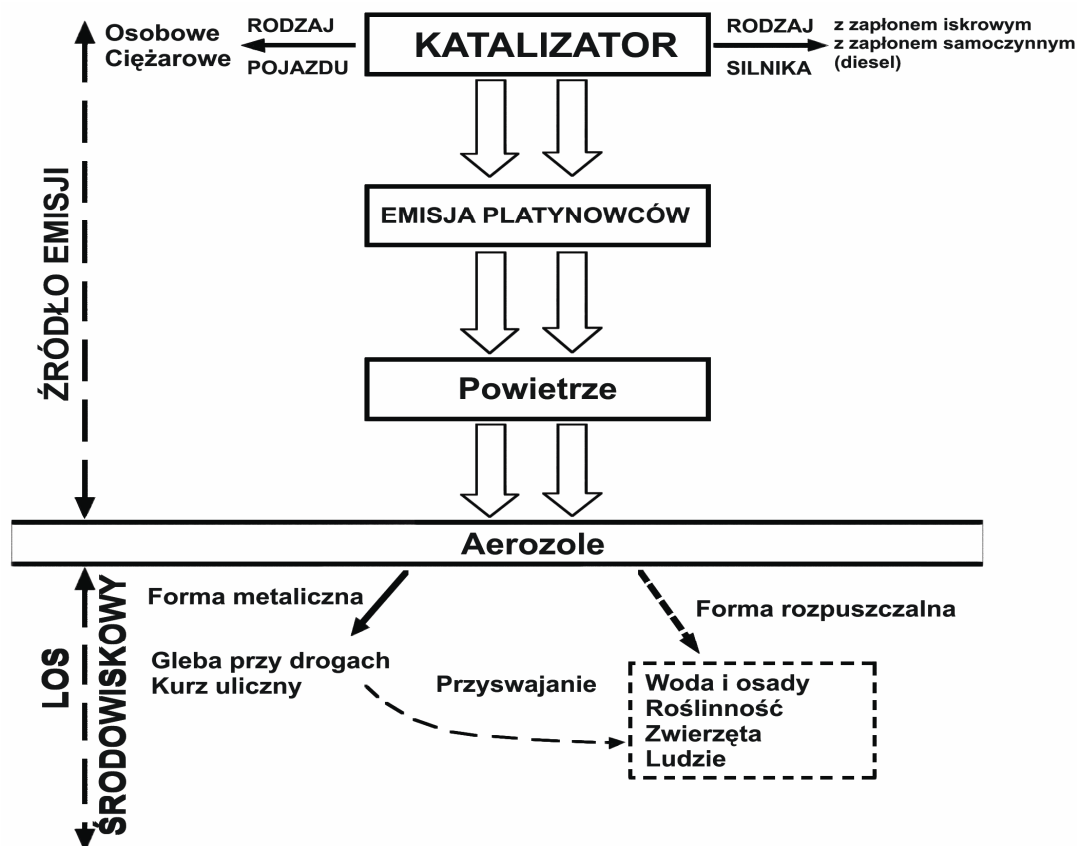
Jak do tej pory istnieje ograniczona ilość prac ukierunkowanych na badanie:

- biodostępności;
- dróg pobierania przez organizmy żywe;
- losu środowiskowego.

pierwiastków z grupy platynowców, pochodzących z antropogenicznych źródeł emisji. Sytuacja ta wynika przede wszystkim z ultra-niskiej zawartości tych metali w próbkach środowiskowych oraz problemów analitycznych występujących na etapie przygotowania próbek oraz oznaczania analitów.

Wydaje się, że panują zgodne opinie na temat ograniczonej, aczkolwiek zauważalnej mobilności platynowców pochodzących z konwerterów spalin samochodowych w środowisku [84]. Platynowce uwalniane z katalizatorów w formie metalicznej lub utlenionej, wykazują niewielki potencjał toksyczny. Jednakże mobilna frakcja wyemitowanych metali, jak i ta część, która ulega przekształceniu w formy rozpuszczalne już w środowisku, stanowią poważne zagrożenie zarówno dla świata roślinnego i zwierzęcego, jak i dla zdrowia ludzkiego

[2]. Na rysunku 8 zobrazowano schemat dróg transportu platynowców pochodzących z układu wydechowego pojazdów mechanicznych w środowisku [1].



Rysunek 8. Obieg platynowców pochodzących z katalizatorów samochodowych w środowisku

### 3.4.1. Powietrze i aerozole atmosferyczne

Powietrze jest pierwszym elementem środowiska, do którego migrują platynowce emitowane ze źródeł związanych z ruchem pojazdów. Pierwiastki z grupy *PGE* uwalniane z katalizatorów wraz ze spalinami samochodowymi dostają się do powietrza atmosferycznego i są w nim zatrzymywane na cząstkach stałych. Po pewnym czasie przebywania w atmosferze pyły i materia zawieszona są usuwane w wyniku mokrej lub suchej depozycji. Proces depozycji o charakterze mokrym odbywa się poprzez wymywanie zanieczyszczeń przez opady atmosferyczne, natomiast o charakterze suchym jest głównie wynikiem opadania grawitacyjnego. Sucha oraz mokra depozycja metali z grupy *PGE* może obejmować swoim zasięgiem obszary oddalone nawet o kilkaset kilometrów od źródła emisji [87].

Pierwsze doniesienia naukowe dotyczące stężenia platyny i palladu w powietrzu pochodzą z początku lat 70-tych ubiegłego wieku (z okresu poprzedzającego wprowadzenie katalizatorów samochodowych) i odnoszą się do próbek powietrza pobranych w pobliżu arterii o wysokim natężeniu ruchu pojazdów mechanicznych (oznaczone stężenia były rzędu  $<0,05 \text{ pg}\cdot\text{m}^{-3}$  oraz  $<0,06 \text{ pg}\cdot\text{m}^{-3}$ , odpowiednio dla Pt i Pd) [2, 88, 89]. W Europie, przed wprowadzeniem do powszechnego użycia katalizatorów samochodowych, poziom stężenia

platyny był poniżej granic oznaczalności stosowanych technik analitycznych ( $0,05-1 \text{ pg}\cdot\text{m}^{-3}$ ) [2]. Obecnie zawartość platynowców w próbkach materii zawieszanej w powietrzu jest znacznie wyższa, osiągając wartości rzędu od kilkudziesięciu do kilkuset  $\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$  (tabela 5).

**Tabela 5.** Dane literaturowe odnośnie zawartości metali z grupy *PGE* w aerozolach atmosferycznych zebranych na terenach różnych aglomeracji miejskich [2]

Miejsce pobrania próbki	Data pobrania próbki	Charakterystyka otoczenia miejsc zbierania próbek	Stężenie [ $\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$ ]			Literatura
			Pt	Pd	Rh	
Dortmund (Niemcy)	1991-1992	obszar miejski droga szybkiego ruchu	0,02-5,1 30	-	-	[90]
Berlin (Niemcy)	1997	obszar miejski	-	0,2-14,6	-	[91]
Göteborg (Szwecja)	1999	obszar miejski, $\text{PM}_{10}$	0,9-19	0,1-10	0,3-4	[92]
Rzym (Włochy)	1999-2000	obszar miejski	7,8-38,8	21,2-85,7	2,2-5,8	[93]
Stuttgart (Niemcy)	1997	obszar miejski	68 <sup>1)</sup>	-	8 <sup>1)</sup>	[94]
Madryt (Hiszpania)	2002	autostrada M-30, $\text{PM}_{10}$ przedmieścia, $\text{PM}_{10}$	15 19	5,1 32	27 9,1	[95]
Wiedeń	2002	obszar o wysokim natężeniu ruchu $\text{PM}_{10} < 30\mu\text{m}$	4,3 38,1	2,6 14,4	0,4 6,6	[96]
Kopenhaga (Dania)	1993 1995-1997	obszar o wysokim natężeniu ruchu	13 250-2740	-	-	[97]
Czechy	-	stacje meteorologiczne	9-62	23-283	-	[98]
Chiny	2004	przedmieścia	5,9-38,2	-	-	[99]
Monachium (Niemcy)	1993-1994 1995-1996	wnętrze autobusów i tramwajów	7,3 <sup>2)</sup> <LOD-43,1 21,5 <sup>2)</sup>	-	-	[100]

<sup>1)</sup> stężenia podano w  $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$

<sup>2)</sup> stężenie średnie

Niepokojąco wysokie stężenie platyny ( $33 \text{ pg}\cdot\text{m}^{-3}$ ) na obszarach miejskich potwierdzają wyniki badań próbek powietrza, pobranych wewnątrz autobusów miejskich (w Monachium), kursujących na trasach o najwyższym natężeniu ruchu [2, 100]. W Niemczech zaobserwowano również znaczny (27- krotny) wzrost stężeń rodu w powietrzu na przestrzeni 10 lat (1988-1998) [2, 75]. W tabeli 5 przedstawiono dane literaturowe dotyczące zawartości platynowców w próbkach materii zawieszanej. Stosunkowo duży rozrzut wyników związany jest z:

- zróżnicowaną lokalizacją miejsc pobierania próbek;
- odmiennymi warunkami ruchu;
- różnicami w charakterystyce frakcji (rozmiaru cząstek) zbieranych próbek aerozoli.

Informacje zawarte w ostatnio opublikowanych pracach, stanowią dobre potwierdzenia dla opinii, że drobne cząstki zawierające metale szlachetne mogą być transportowane na znaczne odległości. Wysokie stężenia platynowców stwierdzono, między innymi, w torfowiskach położonych w odległości 250-500 metrów od szlaków

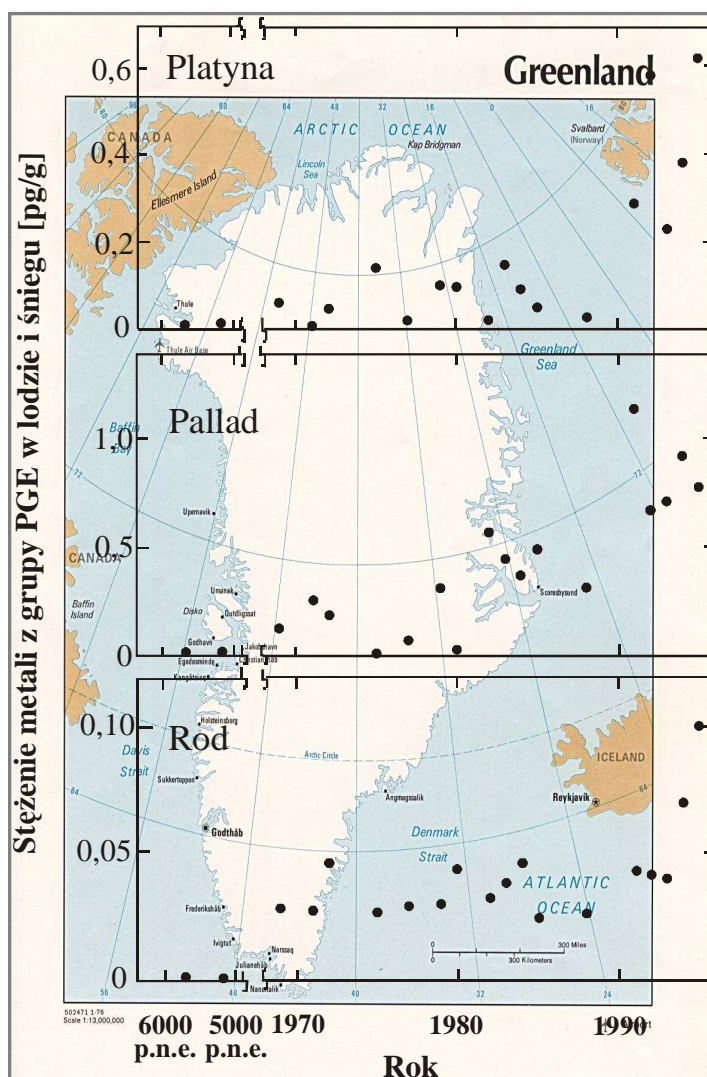


komunikacyjnych [101]. Zwiększając się zawartość platynowców w środowisku na przestrzeni setek lat potwierdzają również wyniki analizy próbek rdzeni lodowych oraz śniegu pobranych z obszaru Alp, Antarktydy i Grenlandii (rysunek 9) [84]. Przedstawiciele niektórych ośrodków badawczych wyrażają pogląd, że w pobliżu dróg osadza się mniej niż 5 % całkowitej depozycji tych metali, natomiast główną rolę w przenoszeniu tej grupy zanieczyszczeń w środowisku pełni transport transgraniczny [102].

### 3.4.2 Kurz uliczny i gleba

Kurz uliczny jest drugim po powietrzu składnikiem środowiska, do którego trafiają metale z grupy platynowców pochodzące z katalizatorów samochodowych. Skład chemiczny próbek kurzu ulicznego uległ istotnej zmianie (w odniesieniu do zawartości składników śladowych) podczas ostatniej dekady (1998-2005); odzwierciedla on zmniejszające się zawartości ołowiu (o 50 %) oraz mierzalne i stale rosnące stężenia platyny [51]. Wyniki prac badawczych stanowią źródło informacji o tym, że zawartość platyny w elementach środowiska zlokalizowanych w pobliżu dróg wzrosła 90-krotnie w stosunku do poziomu tła biogeochemicznego już w pięć lat po wprowadzeniu katalizatorów samochodowych. Wyniki badań monitoringowych, prowadzonych na obszarach zlokalizowanych w pobliżu autostrad w Austrii, Belgii, Szwecji, Niemiec i Wielkiej Brytanii wskazują na to, że na przestrzeni 10 lat stężenie platyny w próbkach kurzu ulicznego, osadów i roślin wzrosło 3-6-krotnie [103]. Co więcej informacje analityczne uzyskane na podstawie badań próbek kurzu wykazują, że poziom zawartości platynowców w tym typie próbek charakteryzuje się tendencją wzrostową w czasie oraz, w sposób łatwy do zaobserwowania, koreluje z [2]:

- natężeniem ruchu drogowego,



**Rysunek 9.** Oznaczone poziomy stężenia platyny, palladu i rodu w próbkach śniegu i lodu pobranych w centralnej Grenlandii.



- czynnikami atmosferycznymi
- rodzajem nawierzchni, z której pobrano próbkę.

W tabeli 6 przedstawiono dane literaturowe odnośnie poziomów stężeń metali z grupy *PGE* w próbkach kurzu ulicznego i gleby.

Jednym z najważniejszych składników ekosystemu, do którego trafiają platynowce jest gleba. Antropogeniczna emisja metali z grupy *PGE* prowadzi do znaczącego wzrostu poziomu ich stężeń w glebach zlokalizowanych w pobliżu dróg. Proces ten można zaobserwować poprzez porównanie średniego stężenia platyny w próbkach gleb różnego typu [52, 79]:

- nieużytki rolne -  $0,14 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ;
- tereny uprawne -  $1,1 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ;
- gleba pochodząca z obszaru zlokalizowanego w pobliżu dróg -  $20,9 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ .

Rozmieszczenie platynowców w glebach przyległych do arterii komunikacyjnych jest podobne do rozmieszczenia innych metali ciężkich, emitowanych ze źródeł związanych z transportem drogowym i wykazuje bezpośrednią korelację z natężeniem ruchu i warunkami drogowymi [51, 104, 105]. Wyniki oznaczeń platynowców w próbkach gleb dowodzą, że stężenie Pt, Pd i Rh zmniejsza się wraz ze wzrostem odległości od szlaków komunikacyjnych, a pas gleby o najwyższym stężeniu tych metali znajduje się w niewielkiej odległości od krawędzi jezdni (0-2 m) [106]. Zawartość platynowców w glebach zmniejsza się także wraz z głębokością pobrania próbki [45, 107], co może świadczyć o niewielkiej migracji metali z grupy *PGE* w tym elemencie środowiska [79].

Charakterystyka fizykochemiczna gleby ma decydujący wpływ na biodostępność, ponieważ zachodzące w niej procesy przemian chemicznych w postaci łatwo lub trudno przyswajalne, decydują o dalszych drogach migracji platynowców w środowisku [108]. Mobilność platynowców w glebie jest uzależniona od takich czynników jak: pH, potencjał redoks oraz stopień zasolenia gleby. Mechanizmy przekształcenia metalicznych form pierwiastków z grupy *PGE* i ich związków w formy biodostępne polegają zwykle na [51]:

- a) chemicznym utlenieniem i reakcjach kompleksowania przez ligandy organiczne obecne w glebie;
- b) przemianie biochemicznej (przy udziale mikroorganizmów).

Wykazano, że na biodostępność platyny i palladu wpływają niektóre naturalnie występujące ligandy organiczne, takie jak: L-metionina, kwasy fulwowe, kwasy humusowe oraz siderofory [80, 84, 109, 110]. Obecność kwasów humusowych w glebie prowadzi do unieruchomienia soli platyny w postaci trudno rozpuszczalnych kompleksów organicznych. Z kolei występujące w glebie związki organiczne typu *EDTA* czy tiomocznik wpływają na wzrost biodostępności Pt i Pd nawet o 50 % [78]. Ponadto, jak wspomniano powyżej, jedną z dróg powstawania biodostępnych form platynowców jest proces biometylacji tych pierwiastków przez bakterie obecne w glebie [24, 111-14].

**Tabela 6.** Dane literaturowe odnośnie poziomów stężeń platynowców w próbkach kurzu ulicznego i gleby [2].

Miejsce pobrania próbki	Data pobrania próbki	Charakterystyka otoczenia miejsc zbierania próbek	Stężenie [ng·g <sup>-1</sup> ]			Literatura
			Pt	Pd	Rh	
1	2	3	4	5	6	7
<b>Kurz uliczny</b>						
San Diego (USA)	1985	autostrada	100-680	38-280	-	[115]
Göteborg (Szwecja)	1991	parking	26 <sup>1)</sup>			[116]
	1998	samochodowy <63μm droga szybkiego ruchu	196±22	80±13	93±15	[117]
Anglia	-	drogi szybkiego ruchu (przedmieście Londynu)	0,35 – 32,7	-	-	[118]
Niemcy	-	autostrada		1-146		[119]
		droga szybkiego ruchu	1000		110	
Karlsruhe (Niemcy)	1997	-	112-169			[120]
Szkocja (Anglia)	1999	drogi o wysokim i średnim natężeniu ruchu	1,8-335,1	-	-	[121]
Frankfurt (Niemcy)	1994	-		6-117		[79]
	1995		170			
Madryt (Hiszpania)	-	obwodnica miasta <65μm		39-191		[122]
Rzym (Włochy)	-	obszar miejski	14,4-62,2	102-504		[93]
Niemcy	1999	autostrada A-1	303±40	95±2	-	[123]
		autostrada A-61	280±20	82±7		
		droga B-262	269±20	60±4		
Białystok (Polska)	2000-2001	droga o natężeniu ruchu ok. 30 tys pojazdów/doba	34,2-110,9	32,8-42,2	6,0-19,7	[124]
Perth (Australia)	2000	drogi o zróżnicowanym natężeniu ruchu (12 tys -100 tys pojazdów/doba)	53,84 – 419	58,2- 440,5	8,8- 91,4	[125]
Göteborg (Szwecja)	1999-	drogi o wysokim i średnim natężeniu ruchu (10tys –	325,5	70,8	101,8	[126]
Madryt (Hiszpania)	2000	100 tys pojazdów/doba)	317		74	
Rzym (Włochy)			34,0	202,7	4,8	
Monachium (Niemcy)			178,8		31,2	
Londyn (Anglia)			73,7			
<b>Pył tunelowy</b>						
Austria	-	strop tunelu	68,2	-	-	[127]
Japonia	1987	-	170	297	-	[94]
Styria (Austria)	1994	szyb wentylacyjny	55	4,0	10,3	[128]
	1998		81	5,5	12,8	
Białystok (Polska)	2000-2001	tunel miejski (28 tys pojazdów/doba)	4,17 – 23,3	3,1 – 23,9	6,76±1, 28	[124]
<b>Gleba</b>						
Niemcy	-	teren w pobliżu autostrady	27	-	-	[129]
droga A3 Frankfurt-Köln	-	16 tys pojazdów/doba	330±223	-	-	[130]
droga Wiesbadener-Kreuz (Niemcy)			-	6,6±0,19	-	
Niemcy		nieużytki rolne	0,03-0,26	-	-	[64]
		tereny uprawne	0,15–3,9			
		gleba przydrożna	15,6-31,7			
Hanau (Niemcy)	1995	teren w pobliżu autostrady	23-112	-	-	[131]

**Tabela 6. ciąg dalszy**

1	2	3	4	5	6	7
Frankfurt (Niemcy)		tereny przyległe do autostrady	72	6	18	[132]
Rzym	1992 2001	obszar o wysokim natężeniu ruchu	0,8-6,3 7,0-23,7	-	-	[133]
Mainz (Niemcy)		autostrada BAB66				[134]
		0,6 m od jezdni	87±17	7,2±1,5		
		1,8 m od jezdni	8,7±1,5	1,2±0,3		
		3,0 m od jezdni	2,5±1,4	1,1±0,5		
droga Braunschweig –Wolfsburg (Niemcy)	2005	16 tys pojazdów/doba warstwa 0-2cm				[135]
		0,1 m od jezdni	50,40	43,30	10,7	
		2,5 m od jezdni	19,30	17,60	4,45	
		5,0 m od jezdni	4,90	3,18	1,10	
		10 m od jezdni	2,10	0,89	0,29	
		50 m od jezdni	4,00	0,90	0,18	
Perth (Australia)	2000	drogi o zróżnicowanym natężeniu ruchu (12 tys -100 tys pojazdów/doba)	31 – 153	13,79- 108,4	3,5-26,5	[125]

<sup>1)</sup> ng·m<sup>-2</sup>

### 3.4.3. Środowisko wodne

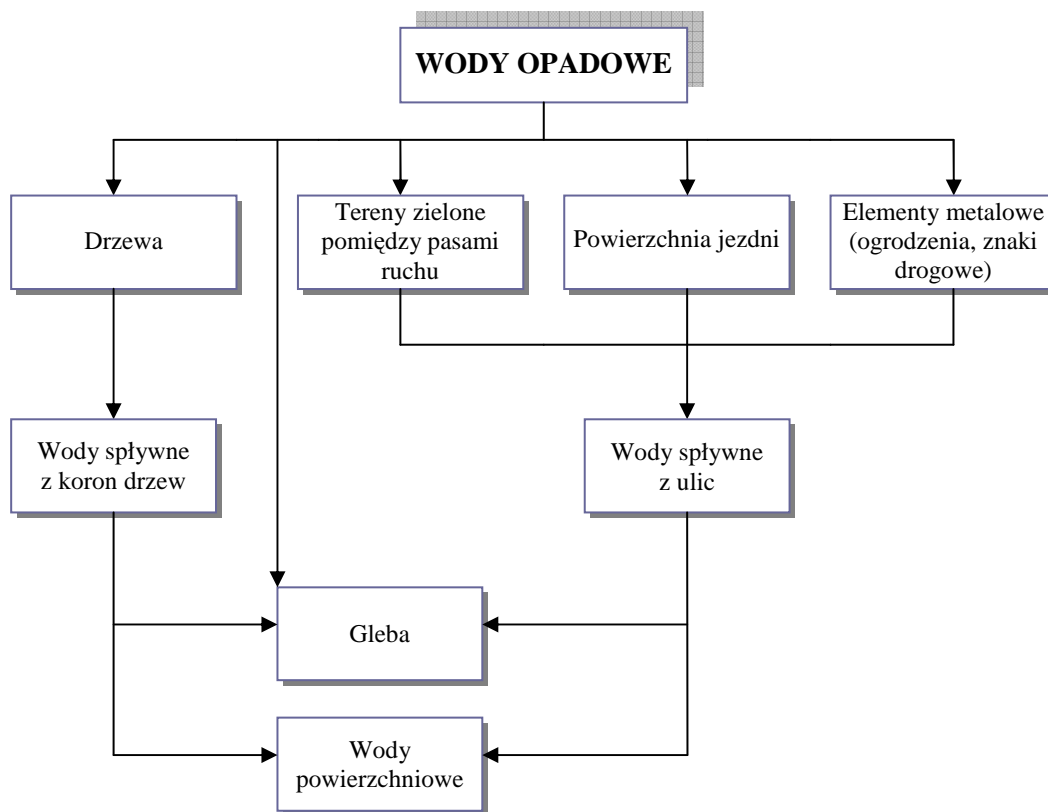
Podwyższone stężenia pierwiastków z grupy platynowców, związane głównie z emisją tych metali z katalizatorów samochodowych, oznaczono w zebranych próbkach różnych części ekosystemów wodnych, takich jak wody atmosferyczne, powierzchniowe, morskie, gruntowe, pitne, ścieki a także osady rzeczne, oceaniczne i ściekowe [2, 136, 137] (tabela 7). Powstające z opadów atmosferycznych wody spływne, charakteryzują się stosunkowo wysokim stężeniem platynowców i stanowią drugie, co do ważności (po depozycji atmosferycznej), medium umożliwiające transport tych metali w środowisku [112] (rysunek 10).

Wiedza na temat poziomów stężeń metali z grupy *PGE* w próbkach wód atmosferycznych, a w szczególności w wodach spływnych z arterii komunikacyjnych jest kluczowa dla określenia wielkości frakcji biodostępnej tych analitów, pochodzących ze składników konwerterów gazów spalinowych. Zawartość platynowców w tym typie próbek zależy od wielu czynników, do których należą przede wszystkim:

- odległość od źródła emisji zanieczyszczenia;
- dzienne natężenie ruchu pojazdów;
- rodzaj powierzchni drogi, z której pobrano próbkę;
- ukształtowanie terenu otaczającego arterię komunikacyjną;
- ładunek zanieczyszczeń obecnych w opadzie;
- czas trwania opadu;
- warunki klimatyczne.

Na obszarach zurbanizowanych transportowane wraz z wodami spływnymi metale z grupy *PGE* odprowadzane są do studzienek kanalizacyjnych, rynien odwadniających czy też

zbiorników retencyjnych ścieków burzowych. Osady ściekowe znajdujące się w tego typu zbiornikach charakteryzują się zwykle dużo wyższymi stężeniami platyny w porównaniu z wodą z osadów (nawet do 4000 razy) [108, 138]. W tabeli 7 zawarto dane literaturowe odnośnie poziomów stężeń metali z grupy *PGE* w analizowanych próbkach wód i osadów dennych.



**Rysunek 10.** Drogi transportu platynowców wraz z wodami opadowymi

Migracja pierwiastków z grupy *PGE* w ekosystemie wodnym zależy od postaci chemicznych w jakich występują, a także od warunków, jakie panują w środowisku. Istotnym parametrem odzwierciedlającym mobilność związków tych metali jest ich rozpuszczalność. Wyniki badań rozpuszczalności platynowców obecnych w rozdrobnionym materiale katalizatora, poddanym działaniu wody opadowej o zróżnicowanym pH mogą stanowić podstawę do stwierdzenia, że platyna i rod największą mobilność wykazują w środowisku silnie kwaśnym (o pH=1) [79, 108, 138]. Z kolei wyniki pomiarów rozpuszczalności palladu obecnego w kurzu ulicznym dowiodły, że w obecności wody opadowej o niskim pH (pH=3) 30 % tego metalu przechodziło w formę mobilną. W warunkach naturalnych, gdy wartość pH wód opadowych waha się zwykle pomiędzy 5 a 8, platyna nie ulegała rozpuszczeniu. Obecność soli (NaCl) w próbkach wody deszczowej w niewielkim stopniu wpływała na zwiększenie mobilności platyny [108]. Wyniki te wskazują, że sezonowe zmiany składu wód

atmosferycznych (np. na skutek stosowania soli odladzających) nie wpływają na rozpuszczalność platyny i rodu.

Metale z grupy platynowców mogą również tworzyć połączenia kompleksowe z materią organiczną obecną w wodach (np. pallad wykazuje powinowactwo do kwasów fulwowych zbliżone do rtęci i miedzi). Wyniki przeprowadzonych badań potwierdzają tezę, że rozpuszczone związki organiczne obecne w wodzie stabilizują zarówno pallad [62] jak i platynę [113], wiążąc je w postaci kompleksów. Wobec braku substancji kompleksujących dominującą formą palladu w szerokim przedziale pH jest  $\text{Pd}(\text{OH})_2$ , natomiast w obecności jonów chlorkowych przeważa mieszanina chlorków i kompleksów chlorkowych i hydroksychlorkowych (np.  $\text{PdCl}_2$ ,  $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ ,  $[\text{PdCl}_3(\text{OH})]^{2-}$ ). Względnie silne kompleksy tworzy również rod ( $[\text{RhCl}_{6-x}(\text{H}_2\text{O})_x]^{x-3}$ , gdzie  $0 \leq x \leq 6$ ) oraz platyna ( $[\text{PtCl}_5(\text{OH})]^{2-}$ ) [62, 139-141].

Wyniki badań, przeprowadzonych w warunkach laboratoryjnych wykazały, że w zbiornikach wodnych platynowce ulegają podziałowi pomiędzy fazę wodną (frakcja o średnicy mniejszej niż  $0,45 \mu\text{m}$ ) a fazę stałą (frakcja skoagulowana oraz frakcja o średnicy większej niż  $0,45 \mu\text{m}$ , zaadsorbowana na cząstkach osadu). Wraz ze wzrostem zasolenia i stężenia jonów chlorkowych proces adsorpcji palladu i rodu na powierzchni próbek osadów również wzrastał, w przeciwieństwie do platyny, której zawartość w fazie stałej malała [62, 84]. Przeprowadzono również badania procesów adsorpcji/desorpcji, poprzez wprowadzenie osadu dennego do próbki wody rzecznej z dodatkiem znanej ilości platyny, palladu i rodu. Określono, że po ustaleniu stanu równowagi mobilność platynowców wzrastała w szeregu  $\text{Pt} < \text{Rh} < \text{Pd}$ . Co więcej, stopień adsorpcji metali na materiale osadu różnił się w zależności od formy chemicznej analitu; kompleksy nieorganiczne łatwiej ulegały procesowi sorpcji w porównaniu z połączeniami kompleksowymi platynowców z materią organiczną [62, 84].

**Tabela 7.** Dane literaturowe odnośnie oznaczonych poziomów stężeń metali z grupy PGE w próbkach wody i osadów [2].

Miejsce/data pobrania próbki	Charakterystyka otoczenia miejsc zbierania próbek	Stężenie			Literatura
		Pt	Pd	Rh	
1	2	3	4	5	6
<b>Woda morska</b>					
Ocean Spokojny	-	-	$40 \text{ pg}\cdot\text{L}^{-1}$	-	[142]
Ocean Spokojny	-	$150 \text{ pg}\cdot\text{L}^{-1}$	-	-	[143]
Menai Straits	głębokość 6 m	$37 \text{ pg}\cdot\text{L}^{-1}$	-	-	[144]
(Ocean Indyjski)	głębokość 2000 m	$154 \text{ pmol}\cdot\text{L}^{-1}$	-	-	
Ocean Indyjski	głębokość < 500 m	$74 \text{ pg}\cdot\text{kg}^{-1}$	-	-	[145]
Ocean Indyjski	głębokość < 500 m	$55 \text{ pg}\cdot\text{kg}^{-1}$	-	-	[146]
Morze Bałtyckie	-	$2,2 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$	-	-	[147]
Wybrzeże Kalifornii	warstwa przypowierzchniowa	$100 \text{ pg}\cdot\text{L}^{-1}$	-	-	[148]
	głębokość 4500 m	$250 \text{ pg}\cdot\text{L}^{-1}$	-	-	

Tabela 7. ciąg dalszy

1	2	3	4	5	6
<b>Woda rzeczna</b>					
Ren, Schwarzach (Niemcy)	-	-	0,4 ng·L <sup>-1</sup>	-	[149]
Niemcy	-	0,22-0,64 ng·L <sup>-1</sup>	-	-	[150]
Göteborg (Szwecja)	w pobliżu parkingu samochodowego	-	10,2 ng·L <sup>-1</sup>	-	[47]
<b>Woda pitna/gruntowa*</b>					
Liverpool (Anglia)	-	58,5 pmol·L <sup>-1</sup>	-	-	[144]
Niemcy	-	0,1 ng·L <sup>-1</sup>	-	-	[150]
Niemcy*	-	3-38 ng·L <sup>-1</sup>	-	-	[150]
Anglia	-	0,2 µg·L <sup>-1</sup>	-	-	[151]
Niemcy	miejsce oddalone od ruchu ulicznego	1,0x10 <sup>-4</sup> ng·g <sup>-1</sup>	-	-	[64]
<b>Wody atmosferyczne</b>					
Niemcy	woda opadowa	1,4-74,5 ng·L <sup>-1</sup>	-	-	[150]
Niemcy	woda opadowa	<5 ng·L <sup>-1</sup>	<5 ng·L <sup>-1</sup>	-	[152]
Niemcy	woda opadowa, miejsce oddalone od ruchu ulicznego	8-17x10 <sup>-5</sup> ng·g <sup>-1</sup>	-	-	[64]
Niemcy	wody spływne z ulic	15-1600 ng·L <sup>-1</sup>	-	-	[153]
Niemcy	wody spływne z ulic (pod koniec okresu deszczowego)	x <sub>sr</sub> - 117 ng·L <sup>-1</sup> 2 ng·L <sup>-1</sup>	-	-	[153]
Grenlandia, Alpy	śnieg	0.0008– 2,7 pg·g <sup>-1</sup>	-	-	[49] [154]
Mont Blanc	śnieg, lód	0,08-0,62 pg·g <sup>-1</sup>	0,01- 16,9 pg·g <sup>-1</sup>	0,0005– 0,39 pg·g <sup>-1</sup>	[155]
<b>Wody ściekowe</b>					
Niemcy (1994-1995)	ściek pierwotny okres bezdeszczowy	8,1-41,8 ng·L <sup>-1</sup>	-	-	[156]
	okres deszczowy	10,3-91,7 ng·L <sup>-1</sup>	-	-	
	ściek wtórny okres bezdeszczowy	4,4-9,2 ng·L <sup>-1</sup>	-	-	
	okres deszczowy	8,2-12,4 ng·L <sup>-1</sup>	-	-	
Niemcy	ścieki szpitalne pora dzienna pora nocna	110 – 176 ng·L <sup>-1</sup> 38 ng·L <sup>-1</sup>	-	-	[157]
<b>Osady</b>					
Szwecja	osad rzeczny (obszar miejski)	4,8-15 ng·g <sup>-1</sup>	-	2,5 ng·g <sup>-1</sup>	[158]
rzeka Mölnda, Göteborg (Szwecja) (1998)	-	-	13,9 ng·g <sup>-1</sup>	0,67 ng·g <sup>-1</sup>	[159]
rzeka Mölnda, (Szwecja) (1999)	-	53,9 ng·g <sup>-1</sup>	38,7 ng·g <sup>-1</sup>	9,4 ng·g <sup>-1</sup>	[160]
port, Boston (USA)	1987	4,2 ng·g <sup>-1</sup>	19,93 ng·g <sup>-1</sup>	-	[161]
	1993	4,62 ng·g <sup>-1</sup>	3,24 ng·g <sup>-1</sup>	-	
	1996	3,75 ng·g <sup>-1</sup>	4,22 ng·g <sup>-1</sup>	-	
rzeka Stour (1999), Anglia	osady rzeczne powstałe ze spływów ulicznych	<0,29-4,42 ng·g <sup>-1</sup>	0,08- 5,71 ng·g <sup>-1</sup>	<0,11- 0,26 ng·g <sup>-1</sup>	[162]
Australia	osady powstałe ze spływów ulicznych	9,03- 103,80 ng·g <sup>-1</sup>	5,41- 61,2 ng·g <sup>-1</sup>	1,59- 17,2 ng·g <sup>-1</sup>	[163]

#### 3.4.4. Organizmy roślinne

Rośliny stanowią pierwsze ogniwo łańcucha pokarmowego człowieka, dlatego poznanie możliwości przyswajania platynowców z gleby przez rośliny i ich stopnia akumulacji w odpowiednich częściach roślin, jest ważne dla zdrowia ludzkiego.

Asymilacja metali ciężkich unieruchomionych przez materię organiczną zawartą w glebie zachodzi głównie na skutek obecności substancji kompleksujących w systemie korzeniowym roślin. Dostępne dane literaturowe potwierdzają, że platynowce (a w szczególności Pd) transportowane są z gleby do roślin poprzez korzenie, na skutek wiązania się z substancjami o dużej masie cząsteczkowej, zawierającymi siarkę [114, 164]. Proces akumulacji platynowców następuje przede wszystkim w wegetatywnych częściach roślin i maleje w następującej kolejności: korzenie>łodygi>liście. Ponadto większe ilości platynowców gromadzą się w powierzchniowej warstwie części podziemnych roślin w porównaniu z częściami naziemnymi [84, 103, 165]. Nie bez znaczenia jest również gatunek badanej rośliny- rośliny dwuliścienne, ze względu na lepiej rozwinięty, wiązkowy typ układu transportującego, zdolne są do pobierania i akumulacji większych ilości metali w porównaniu z roślinami jednoliściennymi [166].

Wyniki badań próbek roślinności (rzeżuchy, szpinaku, pokrzywy) uprawianej na glebie pobranej z pobocza autostrad wskazują, że najwyższą biodostępnością charakteryzuje się pallad, następnie rod i platyna [84, 114, 165]. Wyznaczone współczynniki bioakumulacji (zdefiniowane jako stosunek stężenia pierwiastka w materiale roślinnym do jego stężenia w glebie, stanowiącej środowisko bytowania danej rośliny) sytuują platynowce między metalami trudno dostępnymi a średnio dostępnymi dla roślin (o mobilności zbliżonej do Cu i Ni) [50, 165]. Na przyswajalność metali z grupy *PGE* przez rośliny wpływa również ich forma chemiczna. W przypadku platyny najmniej przyswajalną formą jest platyna metaliczna, łatwiej przyswajalny jest  $\text{PtCl}_4$ , a najłatwiej jest przyswajalny kompleks  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$  [108].

Nie tylko rośliny lądowe, ale również roślinność wodna wykazuje zdolność do akumulowania metali z grupy *PGE*. Stężenie platynowców w hiacyncie wodnym (*Eichhornia crassipes*) wzrastało wraz ze wzrostem stężenia tych metali w pożywce. Podobnie jak w przypadku roślin lądowych, toksyczność platynowców uzależniona jest od ich formy chemicznej i wzrasta w następującym szeregu Rh (III)<<Os (IV)~Pt (IV)<Ir (III)~Ru (II)~Ru (III)<Pd (II), Pt (II) [167].

Obecność związków z grupy *PGE* obserwuje się w głównej mierze w roślinności porastającej tereny w sąsiedztwie ruchliwych ulic i autostrad. Wyniki badań prowadzonych na próbkach mchów [74] i trawy pobranej w odległości kilkudziesięciu centymetrów od krawędzi autostrady [64] potwierdzają, że jednym z głównych źródeł emisji platyny do środowiska są katalizatory, jako że zaobserwowano korelację pomiędzy liczbą samochodów wyposażonych w konwertery a wzrostem stężenia platyny w próbkach materiału roślinnego.

Wysokie poziomy stężenie platynowców w badanych próbkach roślin nie są wyłącznie skutkiem pobierania metali z gleby, czy wody, ale także wynikają z osadzania się tych zanieczyszczeń na powierzchni roślin. Wyniki badań polegających na zweryfikowaniu przyczyny wysokich stężeń platynowców w roślinności nie prowadzą do jednoznacznych wniosków: w kilku pracach zaobserwowano 2-3 krotnie niższą zawartość platynowców po umyciu materiału roślinnego przeznaczonego do badań, podczas gdy w innych pracach przedstawiono wyniki, gdzie stężenie tych metali w oczyszczonych próbkach roślinnych nie zmieniło się [50 106, 168].

Podsumowując przedstawione informacje literaturowe można stwierdzić, że toksyczność metali z grupy *PGE* pochodzących z transportu drogowego, w odniesieniu do roślin zależy od takich czynników, jak:

- stężenie metalu w glebie;
- czas ekspozycji;
- rodzaj formy chemicznej metalu;
- skład chemiczny gleby;
- gatunek rośliny.

W tabeli 8 przedstawiono wybrane dane literaturowe odnośnie poziomów stężeń metali z grupy *PGE* w próbkach materiału roślinnego.

**Tabela 8.** Dane literaturowe odnośnie zawartości platynowców w próbkach materiału roślinnego zebranego z obszarów charakteryzujących się dużą intensywnością ruchu pojazdów mechanicznych

Typ materiału roślinnego	Miejsce/data pobrania próbki	Stężenie [ng·g <sup>-1</sup> ]			Literatura
		Pt	Pd	Rh	
Trawa	Polska (2000-2001)	8,98 ± 0,39 8,27 ± 0,83	3,20 ± 0,23	0,68 ± 0,18 0,63 ± 0,07	[124]
Trawa	Niemcy	2,9	-	-	[169]
Trawa	Belgia	1,4-1,7	-	-	[164]
Trawa	Niemcy	0,14-0,29	-	-	[64]
Kora drzewa	Anglia	0,1-5,4 średnia 1,5	1,6-3,2 średnia 2,1	<0,05-1,8	[179]
Sosna, brzoza, trawa	Niemcy (1995-1996)	12	2	2	[68]
Igły sosny	Włochy (2000)	1-102	1-45	-	[171]
Pomidor (obrane ze skórki)	Niemcy	0,10	-	-	[64]
Marchewka	Niemcy	0,31	-	-	[64]
Kapusta	Niemcy	1,1	-	-	[64]
Sałata	Niemcy	2,1	-	-	[64]
Seler	Niemcy	1,3	-	-	[64]
Cebula (obrana ze skórki)	Niemcy	0,03	-	-	[64]
Mniszek lekarski	Niemcy (1999)	5,4-30	0,83-1,5	2,0-7,0	[172]
Babka zwyczajna	Niemcy (1999)	3,6-10,1	0,45-2,1	1,1-3,4	[172]
Grzyby	Niemcy (1999)	5,9 ± 0,6	0,2 ± 0,1	0,5 ± 0,1	[172]
Mech	Niemcy (1999)	30 ± 2	2,4 ± 0,3	5,4 ± 0,5	[172]
Życica	Niemcy (1999)	4,6-5,8	0,10 ± 0,3	2,1-2,2	[172]
Życica	Niemcy	1,5	-	-	[173]



### 3.4.5. Organizmy zwierzęce

Dane dotyczące toksycznego wpływu platynowców na organizmy zwierzęce w warunkach naturalnych są bardzo fragmentaryczne. Większość informacji literaturowych dotyczących toksyczności tych pierwiastków w stosunku do zwierząt pochodzi z doświadczeń prowadzonych w warunkach laboratoryjnych. Podstawowa wiedza na temat poziomów stężeń platynowców w tkankach zwierzęcych oraz skutków toksycznych narażenia na te metale jest niezbędna, w celu oszacowania potencjału toksycznego platynowców w odniesieniu do organizmu ludzkiego.

Stwierdzono obecność platyny w organizmach mięczaków (*Lumbricus terrestris* i *Lumbricus rubellus*) bytujących na poboczu drogi szybkiego ruchu [50, 174]. Ponadto wykazano, że platynowce zaadsorbowane na cząstkach osadów dennych mogą być pobierane przez organizmy żerujące na dnie zbiorników wodnych, takie jak małże (*Dreissena polymorpha*) czy skorupiaki (*Asellus aquaticus*), przy czym najłatwiej dostępnym pierwiastkiem dla tych organizmów jest Pd, następnie Pt i Rh [84, 160].

Dowiedziano również, że organizmy wodne są zdolne do pobierania platynowców z próbek środowiskowych (pył tunelowy, kurz uliczny, osady denne). Zaobserwowano, że stopień akumulacji metali rośnie wraz ze wzrostem stężenia analitu i czasem ekspozycji, oraz jest uzależniony od składu chemicznego wody [50, 160, 175]. Ponadto stwierdzono większą biodostępność platyny pochodzącej z osadów dennych w porównaniu z platyną obecną w kurzu ulicznym [84, 160]. Wyniki badań współczynnika bioakumulacji palladu (zdefiniowanego jako stosunek stężenia palladu w tkance do stężenia tego metalu w kurzu ulicznym) w odniesieniu do organizmów małży (*Dreissena polymorpha*) wykazały, że jest on tylko od 3 do 10 razy mniejszy w porównaniu do takich metali jak Pb, Sb, Cd czy Fe [176]. Wyniki podobnych badań, prowadzonych z udziałem organizmów skorupiaków (*G. pulex*) wykazały, że współczynnik bioakumulacji platyny jest na tym samym poziomie jak w przypadku cynku [87]. Zdolność przyswajania platynowców (soli (Pt (IV) i Rh (III)) przez ryby badano m.in. na przykładzie węgorza europejskiego (*Anguilla anguilla*). Stwierdzono podwyższone zawartości platyny i rodu w tkankach, w których zwykle następuje akumulacja metali ciężkich, czyli w wątrobie, jelitach, żółci, nerkach, wątrobie oraz skrzelach [50, 177, 178]. Ponadto wykazano że węgorze europejskie są zdolne do akumulacji palladu obecnego w kurzu ulicznym. Metal ten oznaczono w wątrobie, natomiast nie wykryto go w nerkach narażonych organizmów.

Zbadano również zdolność do bioakumulowania się platyny i rodu w organizmach pasożytów (*Paratenuisentis ambiguus*) węgorzy europejskich narażonych na działanie materiału katalizatora. Stwierdzono odpowiednio 50 i 1600-krotnie wyższe stężenia metali w organizmach pasożytów w porównaniu z ich stężeniem w wodzie. W organizmie gospodarza nie zaobserwowano akumulacji platynowców, co może świadczyć, że organizmy pasożytów są dobrym bio wskaźnikiem procesu akumulacji tych metali.

Istotny wpływ na przyswajalność metali szlachetnych obecnych w wodach ma także zawartość substancji humusowych. Wyniki badań prowadzonych na małżach z grupy racicznicy (*Dreissena polymorpha*) wykazują, że obecność substancji humusowych powoduje zwiększenie rozpuszczalności Pd i Rh w wodzie, podczas gdy rozpuszczalność Pt zmniejsza się w tych warunkach. Mimo, że pallad jest w tej grupie pierwiastkiem najłatwiej przyswajalnym, to w obecności związków humusowych tworzy on jednak trudniej dostępne związki kompleksowe z fulwokwasami, co powoduje hamowanie pobierania tego metalu przez organizmy wodne. Platyna natomiast wiąże się z biologicznie dostępną frakcją substancji humusowych, przez co jej związki są bardzo łatwo pobierane przez zwierzęta i akumulowane w ich tkankach [50, 80, 176].

Akumulacja platynowców w organizmach usytuowanych na niższych ogniwach łańcucha troficznego może powodować wzrost poziomów stężeń tych metali w organizmach wyższych (ptaki, ssaki). Analizy próbek krwi, wątroby, nerek, odchodów, jaj oraz piór pochodzących od sokołów wędrownych (*Falco peregrinus*) mogą potwierdzać tezę o wzroście stężeń platynowców w środowisku oraz zdolność do bioakumulacji w tkankach zwierzęcych [50, 179]. Platynowce oznaczono również w piórach sokołów norweskich (*Falco rusticolus*), krogulców zwyczajnych (*Accipiter nisus*), pardw mszarnych (*Logopus logopus*) oraz wróbli domowych (*Passer domesticus*). Uzyskane wyniki kształtowały się na podobnym poziomie we wszystkich badanych próbkach, co wynika głównie z powszechności pojazdów samochodowych oraz z przemieszczania się ptaków na duże odległości w poszukiwaniu pożywienia. Ponadto zaobserwowano, że jedynie pallad wnikał w głąb piór, podczas gdy platyna i rod osadzone były na ich powierzchni [84, 180].

W badaniach dotyczących biodostępności platyny i palladu dla szczurów szczepu CD-1 (Charles River), roztwory modelowe tych metali aplikowano doustnie, dożylnie, dotchawicznie oraz wziewnie. Po kilkumiesięcznej ekspozycji na te metale, platynę i pallad wykryto w wielu organach badanych osobników, głównie w nerkach, wątrobie, śledzionie, nadnerczach, płucach oraz w kościach. Po doustnej aplikacji  $PtCl_4$  i  $PdCl_2$  frakcja biodostępna tych metali stanowiła w przybliżeniu 1% całkowitej dawki podanych soli [50, 177, 178]. Badano również akumulację platyny pochodzącej z katalizatorów samochodowych w tkankach samic szczurów szczepu Lewis'a, poprzez podanie im roztworu modelowego przypominającego cząstki emitowane z katalizatorów samochodowych. Aplikacja metalu następowała na drodze inhalacji lub poprzez podanie dooskrzelowe. Zawartość platyny przyswojonej w wyniku wdychania okazała się wyższa, niż po podaniu dooskrzelowym i po 90 dniach stanowiła ponad 30 % dawki całkowitej [181]. W tabeli 9 przedstawiono dostępne dane literaturowe na temat poziomów stężeń platynowców w próbkach tkanek zwierzęcych.

**Tabela 9.** Dane literaturowe odnośnie zawartości metali z grupy *PGE* w tkankach zwierzęcych [2, 182]

Typ próbki	Miejsce/data pobrania próbki	Stężenie [ng·g <sup>-1</sup> ]			Literatura
		Pt	Pd	Rh	
Tkanka skorupiaka ( <i>Asellus aquaticus</i> )	Szwecja (obszar miejski)	0,04-12,4			[175]
Tkanka skorupiaka ( <i>Asellus aquaticus</i> )	Szwecja (obszar miejski) (1999)	38,0±34,6	155,4±73,4	17,9±12,2	[160]
Tkanka małża ( <i>Dreissena polymorpha</i> )	Austria (obszar w pobliżu autostrady)	0,1-0,5	1,0		[176]
Wątroba węgorza ( <i>Anguilla anguilla</i> )	Niemcy (osobnik żyjący w wodzie zanieczyszczonej kurzem ulicznym (0,1 g kurzu L <sup>-1</sup> ))		0,18±0,05		[183]
Tkanka ryby ( <i>Barbus barbus</i> )	Węgry	0,1-0,4	0,3-7,0	0,1-2,0	[184]
Sokół wędrowny ( <i>Falco peregrinus</i> )	Szwecja				[179]
pióra	1986-2000	0,5	1,4	0,3	
krew	1995-2001	2,7	0,8	0,6	
jaja	1992-2000	0,4	0,5	0,3	
kał	1997-2001	0,2	-	-	
wątroba	1985-1995	0,2	0,7	0,5	
nerki	1985-1995	0,2	0,3	0,3	

### 3.5. Wpływ metali z grupy platynowców na zdrowie człowieka

Jak do tej pory, istnieje niewielka ilość prac poświęconych badaniu narażenia środowiskowego na metale z grupy *PGE*, poprzez oznaczenie ich zawartości w próbkach tkanek i płynów biologicznych człowieka. Zdecydowana większość publikacji dotyczy toksyczności produktów farmakologicznych zawierających platynowce, a także narażenia zawodowego [84].

Uważa się, że emisja metali z grupy platynowców z katalizatorów samochodowych na obecnym poziomie nie zagraża życiu i zdrowiu człowieka. Jednakże, ze względu na zdolność platynowców do podlegania procesowi akumulacji w tkankach organizmów żywych, nie można całkowicie wykluczyć szkodliwego wpływu tych metali na skutek bezpośredniego kontaktu z kurzem ulicznym, wdychania lotnych cząstek stałych (stanowiących około 30 % wszystkich cząstek emitowanych z katalizatorów samochodowych [47]), ale także poprzez pożywienie i wodę pitną [185, 186].

Wzrost stężenia platynowców zaobserwowano zarówno w płynach biologicznych osób narażonych zawodowo, jak i u osób narażonych endemicznie (ekspozycja związana z kontaktem z poszczególnymi elementami środowiska). Z tego powodu bardzo ważne jest określenie zagrożeń dla zdrowia ludzkiego wynikających z obecności tych pierwiastków w

miejscu pracy, a także monitorowanie poziomu platynowców na obszarach ich wprowadzania do środowiska. Metale z grupy platynowców uwolnione do środowiska początkowo gromadzą się w materii zawieszanej, kurzu ulicznym, glebie, wodzie oraz osadach, a następnie mogą podlegać akumulacji w organizmach żywych. Metaliczne formy tych pierwiastków generalnie nie biorą udziału w reakcjach zachodzących w organizmie, w przeciwieństwie do rozpuszczalnych związków platynowców, które są odpowiedzialne za powstawanie różnego typu chorób. Obecność platynowców w organizmie może wywoływać takie objawy chorobowe, jak [185, 187]:

- astma oskrzelowa;
- poronienia;
- reakcje alergiczne;
- mdłości;
- wypadanie włosów;
- choroby skóry;
- podrażnienie błon śluzowych;
- inne poważne problemy zdrowotne.

Wśród metali z grupy platynowców platyna wykazuje najbardziej szkodliwe działanie w stosunku do organizmów żywych (jej nadmiar w organizmie wiązany jest przez białka [108, 187]. Toksyczność tego pierwiastka związana jest z jego stopniem utlenienia oraz strukturą elektronową [108] (tabela 10). Szczególnie niebezpieczna dla zdrowia jest niewielka grupa związków platyny, zawierających aktywne

podstawniki, z których najbardziej reaktywne są jony chlorkowe. Częstotliwość występowania reakcji alergicznych na sole platyny rośnie wraz ze wzrostem ilości podstawników zawierających jony  $\text{Cl}^-$ , przy czym do najsilniejszych alergenów w tej grupie związków należą:

- kwas heksachloroplatynowy (IV);
- heksachloroplatynian (IV) amonu i potasu;
- tetrachloroplatynian (II) sodu i potasu.

Ponadto długotrwałe narażenie na platynę może powodować anemię

**Tabela 10.** Toksyczność wybranych związków platyny w odniesieniu do zwierząt doświadczalnych

Związek platyny	Sposób aplikacji*	Toksyczność [LD <sub>50</sub> ] [mg Pt·kg <sup>-1</sup> ]
Cis-platyna	t	7.4 <sup>1)</sup>
Heksachloroplatynian (IV) sodu	d	15-50 <sup>2)</sup>
Kwas heksachloroplatynowy (IV)	t	15-19 <sup>2)</sup>
Chlorek platyny (IV)	t	22 <sup>3)</sup>
Chlorek platyny (IV)	d	136 <sup>3)</sup>
Tetrachloroplatynian (II) potasu	d	23-94 <sup>2)</sup>
Heksachloroplatynian (IV) amonu	d	88 <sup>2)</sup>
Chlorek platyny (II)	t	490 <sup>3)</sup>
Chlorek platyny (II)	d	>1400 <sup>3)</sup> >975 <sup>4)</sup>
Tlenek platyny (IV)	d	>6900 <sup>3)</sup> >2926 <sup>4)</sup>

LD<sub>50</sub>-ilość substancji wyrażona w mg·kg<sup>-1</sup> masy ciała powodująca śmierć połowy grupy zwierząt doświadczalnych

\*d-doustnie; t-dootrzewnie

<sup>1)</sup> [188], <sup>2)</sup> [189], <sup>3)</sup> [190], <sup>4)</sup> [191]

oraz uszkodzenia nerek [166, 187].

Stwierdzono, że zawartość palladu i rodu w moczu dzieci jest silnie uzależniona od natężenia ruchu pojazdów, natomiast nie zaobserwowano tego zjawiska w przypadku platyny [29]. Wyższe poziomy stężenie platyny oznaczono w moczu osób dorosłych [100, 192] w porównaniu z zawartością tego metalu w moczu dzieci. Nie zaobserwowano statystycznie istotnych różnic pomiędzy stężeniem platyny w próbkach płynów biologicznych grupy kontrolnej policjantów (pracownicy biurowi), a grupy potencjalnie narażonej na oddziaływanie spalin samochodowych (policjanci ze służby drogowej) [192]. Nie odnotowano również różnic w stężeniu irydu oraz palladu w badanych próbkach płynów biologicznych osób zamieszkujących obszar miejski i podmiejski [193, 194]. Stwierdzono natomiast zasadniczą różnicę w zawartości platyny i rodu w próbkach moczu osób przebywających na obszarach miejskich charakteryzujących się wysokim natężeniem ruchu pojazdów mechanicznych w porównaniu do zawartości Pt i Rh w próbkach moczu osób zamieszkujących obszary podmiejskie [195]. Ponadto wyniki badań wskazują, że w płynach biologicznych występuje wyższe stężenie palladu i rodu niż platyny, co stanowi podstawę do wniosku, że metale te charakteryzuje większa biodostępność. Wzrost stężenia platyny w tkankach wraz z wiekiem badanych osób wskazuje, że konsekwencją ekspozycji organizmu na ten metal jest jego akumulacja w organach wewnętrznych. W tabeli 11 przedstawiono dostępne informacje literaturowe odnośnie poziomów stężeń metali z grupy platynowców pochodzenia antropogenicznego w próbkach moczu ludzkiego [84].

**Tabela 11.** Informacje literaturowe na temat zawartości metali z grupy PGE w próbkach moczu ludzkiego

Badana grupa	Stężenie [ng·l <sup>-1</sup> ]				Literatura
	Pt	Pd	Rh	Ir	
1	2	3	4	5	6
Policjanci:					[192]
- urzędnicy (n=49)	0,2-15,29 4,56±2,84 <sup>1)</sup>	-	-	-	
- służba drogowa (n=94)	0,28-13,67 4,45±2,42 <sup>1)</sup>				
personel aptek szpitalnych (n=86), pracownicy naukowci (n=12), mechanicy (n=13), kierowcy autobusów (n=29) i taksówek (n=10)	6,5±6,4 <sup>1), 4)</sup> 4,3 <sup>2), 4)</sup> 45 <sup>3), 4)</sup> <20 <sup>4)</sup> (w przypadku 96% dawców)	-	-	-	[100]
Pracownicy drogowi (n=15)	0,1-4,4	9,5-133,7	-	-	[195]
Grupa kontrolna (n=17)	0,3-2,2	13,1-48,3			
Osoby w wieku 23-88 lat,					[193]
niskie natężenie ruchu (n=100)	0,24-3,11 1,09 <sup>1)</sup> 0,52 <sup>2)</sup>	1,99-17,2 7,45 <sup>1)</sup> 6,02 <sup>2)</sup>	0,53-14,8 5,32 <sup>1)</sup> 3,50 <sup>2)</sup>		
wysokie natężenie ruchu (n=157)	0,49-8,13 2,43 <sup>1)</sup> 1,70 <sup>2)</sup>	0,71-17,0 7,67 <sup>1)</sup> 7,79 <sup>2)</sup>	4,10-38,6 15,31 <sup>1)</sup> 12,85 <sup>2)</sup>		

Tabela 11. *ciąg dalszy*

1	2	3	4	5	6
Kierowcy tramwajów (n=64)	1,23 <sup>1),4)</sup>	11,47 <sup>1),4)</sup>	19,16 <sup>1),4)</sup>	-	[28]
Grupa kontrolna (n=58)	1,03 <sup>1),4)</sup>	8,75 <sup>1),4)</sup>	11,18 <sup>1),4)</sup>	-	
Dzieci w wieku 6-10 lat (obszar miejski i podmiejski) (n=310)	0,9±1,1 <sup>1),4)</sup> 1,1±1,1 <sup>1)</sup> <0,03-9,5 0,9 <sup>2)</sup>	7,5±5,4 <sup>1),4)</sup> 9,6±5,1 <sup>1)</sup> 0,1-28,9 8,8 <sup>2)</sup>	8,5±8,0 <sup>1),4)</sup> 10,5±6,9 <sup>1)</sup> 1,4-38,6 8,9 <sup>2)</sup>	-	[29]
Kierowcy tramwajów (n=64)	-	-	-	1,14-53,2 13,8±15,7 <sup>1)</sup> 6,60 <sup>2)</sup> 0,56-49,7 <sup>4)</sup> 9,2±10,3 <sup>1),4)</sup> 4,44 <sup>2),4)</sup>	[194]
Pracownicy biurowi (n=58)				2,00-38,6 13,4±10,8 <sup>1)</sup> 9,83 <sup>2)</sup> 1,06-35,2 <sup>4)</sup> 11,2±8,72 <sup>1),4)</sup> 7,32 <sup>2),4)</sup>	

\*n- liczba dawców, <sup>1)</sup> wartość średnia, <sup>2)</sup> mediana, <sup>3)</sup> wartość maksymalna, <sup>4)</sup> ng·g<sup>-1</sup> kreatyniny

Zagadnienia związane z oddziaływaniem platynowców, zarówno zawodowym jak i środowiskowym, na organizm ludzki opisano szerzej w pracach przeglądowych [72, 182, 196].

#### 4. Problemy analityki platynowców w próbkach wód atmosferycznych (wód opadowych, wód spływających z dróg oraz z koron drzew), powierzchniowych oraz śniegu

Ze względu na różnorodne zastosowania metali z grupy PGE istnieje coraz większe zapotrzebowanie na wyniki oznaczeń zawartości metali szlachetnych w szerokim spektrum próbek (środowiskowych, biologicznych, przemysłowych i farmaceutycznych). Rzetelne oznaczenie poziomów zawartości tych analitów w próbkach środowiskowych jest szczególnie trudnym i złożonym zadaniem analitycznym. W tabeli 12 przedstawiono podstawowe problemy i wyzwania związane z analityką tej specyficznej grupy zanieczyszczeń w wybranych typach próbek wodnych oraz śniegu, a także sposoby ułatwiające ich rozwiązanie. Zagadnienia dotyczące problematyki przygotowania i analizy próbek środowiskowych i biologicznych na zawartość platynowców opisano szerzej w pracach przeglądowych i oryginalnych [3, 70, 112, 197-202].

##### 4.1. Techniki pobierania, przechowywania oraz utrwalania próbek wody i śniegu przeznaczonych do badań na zawartość platynowców

Wyniki analiz próbek opadów atmosferycznych, wód spływających z koron drzew i z arterii komunikacyjnych, wód powierzchniowych oraz śniegu stanowią cenne źródło informacji odnośnie zawartości biodostępnych form platynowców (pochodzących ze źródeł antropogenicznych) w środowisku. Niezwykle istotnym zagadnieniem jest rzetelność uzyskanych wyników, uzależniona, w głównej mierze, od zachowania wymogów dobrej praktyki laboratoryjnej, a przede wszystkim od reprezentatywności pobranej próbki wody.

Niezbędnym warunkiem jest więc kontrola ważnych parametrów pobierania tej grupy próbek środowiskowych, takich jak:

- lokalizacja miejsca pobierania próbki;
- warunki pogodowe;
- dobór odpowiedniego próbnika;
- właściwy sposób przygotowania próbnika;
- odpowiednia objętość i konserwacja zebranych próbek.

Próbki środowiskowe, przeznaczone do przeprowadzenia badań analitycznych mających na celu określenie poziomu zawartości platynowców, zbierane są zwykle z obszarów narażonych na bezpośrednie oddziaływanie tych zanieczyszczeń (drogi szybkiego ruchu, autostrady, obszary zurbanizowane), a także z terenów do nich przyległych (drogi o mniejszym natężeniu ruchu pojazdów, obszary o niskim stopniu urbanizacji). Przy wyborze miejsca zbierania próbek uwzględnia się również takie czynniki jak:

- warunki drogowe (konieczność zmian szybkości ruchu pojazdu);
- ukształtowanie terenu;
- warunki pogodowe (kierunek wiatru, częstotliwość opadów atmosferycznych);
- termin pobrania próbki (uwzględnienie wysokiego stężenia platynowców w próbkach wód spływających w początkowym okresie występowania opadu atmosferycznego, *ang. first flush*);
- głębokość, z której pobrano próbkę (w przypadku wód powierzchniowych oraz śniegu).

Ze względu na specyfikę procedur oznaczania metali z grupy *PGE* (konieczność wzbogacenia analitów w badanych próbkach) oraz możliwość nierównomiernego rozmieszczenia metali w danym obiekcie (próbki śniegu), konieczne jest pobieranie odpowiednio dużych objętości próbek. Najczęstszym sposobem konserwacji pobranych próbek jest ich zakwaszenie odczynnikami o wysokiej czystości.

Urządzenia stosowane do zbierania próbek zawierających metale z grupy platynowców powinny być starannie wybrane z uwzględnieniem wiedzy na temat specyfiki pobieranego medium. Przegląd rozwiązań konstrukcyjnych próbników stosowanych do pobierania próbek opadów atmosferycznych, wód spływających i powierzchniowych przedstawiono w pracach [203, 204]. Niezwykle ważne jest zastosowanie właściwego sposobu przygotowania powierzchni, zarówno urządzeń stosowanych do pobierania próbek, jak i wszelkiego rodzaju naczyń wykorzystywanych na dalszych etapach analiz. Procedury oczyszczenia obejmują zwykle:

- a) mycie wodą z detergentem;
- b) wielokrotne płukanie wodą dejonizowaną;
- c) płukanie roztworami kwasów (HCl, HNO<sub>3</sub>);
- d) ponowne wielokrotne płukanie wodą dejonizowaną;

Po przewiezieniu do laboratorium, próbki powinny być jak najszybciej poddane analizie, najlepiej w tym samym dniu, ponieważ dłuższe ich przechowywanie prowadzi do strat analitów (np. w wyniku procesu adsorpcji na ściankach naczyń).

**Tabela 12.** Problemy i wyzwania związane z analityką platynowców w próbkach wód atmosferycznych, powierzchniowych oraz śniegu

Problem	Objaśnienie	Zalecany sposób postępowania
<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ sezonowość powstawania opadów atmosferycznych</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ średnia liczba dni z opadem &gt;1,0 mm wzdłuż wybrzeża Zatoki Gdańskiej wynosi około 100 dni w roku</li> <li>▪ średnia roczna liczba dni z opadami śniegu wynosi ponad 50 dni w roku (północno-wschodnia część kraju)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ dłuższy okres monitorowania</li> <li>▪ zbieranie próbek w wielu punktach w ilości niezbędnej dla podstawowych obliczeń statystycznych</li> </ul>
<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ wpływ materiałów konstrukcyjnych próbników i naczyń stosowanych w analityce platynowców oraz sposobu pobierania i konserwacji wód na ich skład chemiczny</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ możliwość występowania procesów, typu: efekt pamięci ścianki, adsorpcji/desorpcji na ściankach, efekt zanieczyszczeń krzyżowych, efekt zanieczyszczeń wtórnych, przenikania przez materiał próbniaka/naczynia</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ stosowanie próbników i naczyń zbudowanych z odpowiednich materiałów (szkło borokrzemowe [200, 201], polistyren [202])</li> <li>▪ właściwy sposób pobrania próbki (reprezentatywność próbki)</li> <li>▪ odpowiednia technika konserwacji próbki (stosowanie odczynników o wysokiej czystości) [107]</li> </ul>
<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ ultra-niskie poziomy stężeń analitów</li> <li>▪ złożone właściwości chemiczne pierwiastków z grupy <i>PGE</i></li> <li>▪ specyficzny skład matrycy próbek</li> <li>▪ możliwość występowania interferencji z innymi składnikami próbki, wykazującymi zbliżone właściwości fizykochemiczne i/lub występującymi w próbce na wyższych poziomach stężeń niż anality</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ duża zmienność w czasie poziomów stężeń analitów, co związane jest z ich tendencją do ulegania hydrolizie, interakcjom pomiędzy składnikami a ściankami naczyń oraz przemianom podczas przechowywania i przygotowania próbek o dużym rozcieńczeniu do analizy</li> <li>▪ niska reaktywność platynowców wobec wielu odczynników (wymóg stosowania drastycznych warunków lub/i długiego czasu reakcji)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ przeprowadzenie operacji derywatywacji analitów (np. w postaci chlorokompleksów)</li> <li>▪ zastosowanie odpowiednich technik rozdzielania analitów od pozostałych składników próbki oraz efektywnych technik wzbogacania [114, 205]</li> <li>▪ przeprowadzenie rzetelnej optymalizacji warunków prowadzenia procesu</li> </ul>
<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ trudność w zapewnieniu odpowiedniego poziomu wiarygodności wyników pomiarowych jako źródła informacji analitycznej</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ brak odpowiednich materiałów odniesienia niezbędnych do walidacji stosowanych metodyk analitycznych,</li> <li>▪ niedogodność kalibracji przyrządów analitycznych z wykorzystaniem roztworów o niskim poziomie stężeń analitów (możliwość przeszacowania/niedoszacowania stężenia analitów)</li> <li>▪ niewystarczająca czułość urządzeń pomiarowych (zbyt wysokie LOD)</li> <li>▪ prawdopodobieństwo obarczenia wyniku końcowego dużą niepewnością pomiaru</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ stosowanie czułych i specyficznych technik oznaczania</li> <li>▪ przestrzeganie specyficznych wymogów związanych z analityką śladów</li> </ul>



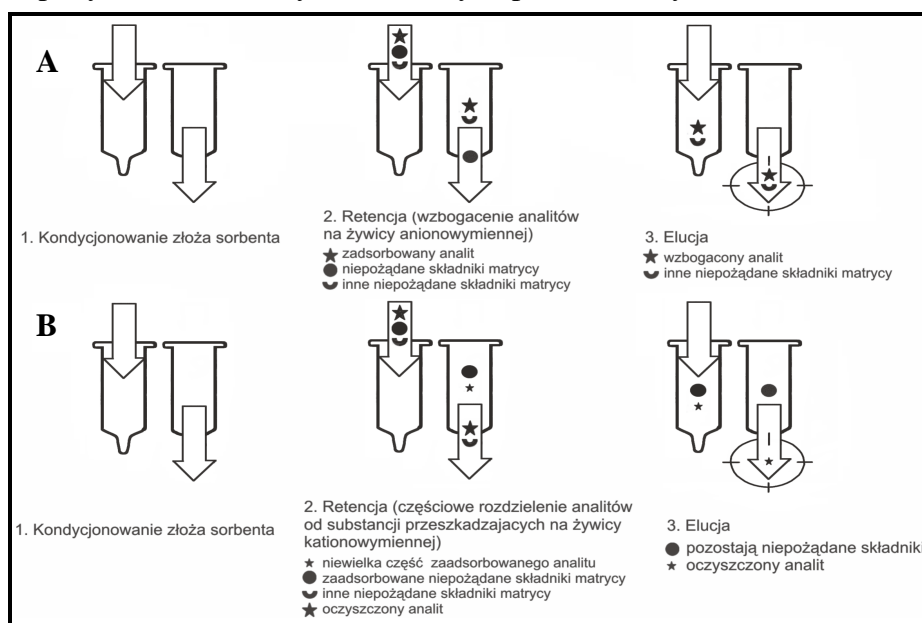
## 4.2. Przygotowanie próbek wody do analizy na zawartość śladowych ilości platynowców

### Technika ekstrakcji do fazy stałej w sprzężeniu z procesami wymiany jonowej (SPE)

Etap wzbogacania i/lub izolacji platynowców w próbkach wodnych prowadzi się zwykle z wykorzystaniem procesów wymiany jonowej, realizowanych w oparciu o technikę ekstrakcji do fazy stałej [206]. Taki sposób realizacji tego ważnego etapu metodyki jest zadaniem stosunkowo prostym, łatwym do automatyzacji i możliwym do wykonania przy użyciu prostej aparatury.

Proces rozdzielania/wzbogacania metali z grupy platynowców na złożu żywicy jonowymiennej oparty jest na zdolności tworzenia przez te metale połączeń kompleksowych w roztworach kwasu solnego. Platynowce tworzą w takich warunkach stabilne anionowe kompleksy chlorkowe, w przeciwieństwie do większości metali alkalicznych, grup przejściowych czy metali ziem rzadkich tworzących słabsze anionowe lub trwałe kationowe kompleksy [41, 112, 197, 206, 207]. Zarówno wysokie powinowactwo kompleksów chlorkowych platynowców do silnie zasadowych sorbentów anionowymiennych, jak i ich słabe powinowactwo do żywic kationowymiennych, może być wykorzystane do ich oddzielenia od pozostałych składników matrycy próbki.

Na rysunku 11 przedstawiono schemat obrazujący poszczególne etapy techniki ekstrakcji do fazy stałej (z wykorzystaniem sorbentów jonowymiennych) w aspekcie izolacji i wzbogacania platynowców obecnych w badanych próbkach ciekłych.



**Rysunek 11.** Schemat izolacji/wzbogacania metali z grupy *PGE* na złożu sorbentu jonowymiennego  
**A**- żywica anionowymienna; **B**-żywica kationowymienna

W tabeli 13 przedstawiono wybrane przykłady zastosowania różnych typów żywic jonowymiennych na etapie wzbogacania i/lub izolacji metali z grupy *PGE* obecnych w próbkach ciekłych.

#### 4.2.1. Wymieniacze anionowe

W procedurach wzbogacania i izolacji platynowców w postaci kompleksów chlorkowych najczęściej wykorzystuje się żywice anionowymiennne [208]. Sorbenty te charakteryzują się wyższą, w porównaniu z żywicami kationowymiennnymi, selektywnością w stosunku do platynowców, wynikającą przede wszystkim z możliwości tworzenia stabilnych par jonowych, pomiędzy kompleksami chlorkowymi a grupami aktywnymi sorbentu. Najważniejszą wadą stosowanych żywic anionowymiennnych jest ich nieselektywność w odniesieniu do analitów.

Skutkiem obecności w roztworze próbki takich metali jak Hf, Al, Zr czy Ti może być tworzenie przez te pierwiastki stabilnych anionowych kompleksów z fluorkami, które także sorbują się na anionitach. Jednym z możliwych rozwiązań jest zastosowanie w tym przypadku mieszaniny kwasów HF-HCl do usunięcia wyżej wymienionych pierwiastków interferujących ze złoża [209]. Zbyt silne wiązanie się niektórych kompleksów platynowców z materiałem wypełnienia kolumnienki ekstrakcyjnej może utrudnić ich elucję ze złoża wypełnienia kolumnienki. Zastosowanie stężonych kwasów (azotowego (V) czy chlorowego (VII)), często w podwyższonej temperaturze bywa skuteczne, może jednak prowadzić do częściowego roztworzenia materiału żywicy i jednocześnie powodować elucję jonów przeszkadzających [112].

#### 4.2.2. Wymieniacze kationowe

W dostępnej literaturze można znaleźć bogate spektrum informacji odnośnie rozdzielania platynowców od pozostałych składników matrycy z wykorzystaniem żywic o silnych właściwościach kationowymiennnych. Rozdzielanie analitów polega na przejściu anionowego kompleksu chlorkowego danego platynowca przez kationową kolumnę, podczas gdy pozostałe metale przejściowe, alkaliczne i ziem rzadkich zostają zaadsorbowane ilościowo na sorbencie. Zastosowanie jako eluentów mieszaniny kwasów umożliwia uzyskanie bardzo wysokich odzysków platynowców. Do głównych niedogodności stosowania handlowo dostępnych wymieniaczy kationowych należą [210-212]:

- względnie duże ilości żywicy potrzebne do ilościowego zatrzymania metali spoza grupy platynowców (co sprawia, że uciążliwy jest proces czyszczenia złoża takiej żywicy i wzrasta zużycie kwasów wykorzystywanych na tym etapie);
- stosunkowo duże objętości eluentu wymagane do ilościowego wypłukania platynowców z kolumny (co zwiększa z kolei ryzyko jednoczesnej elucji innych metali, które nie tworzą silnych kationowych kompleksów);
- trudności w rozdzielaniu platynowców (ze względu na ograniczone ilości eluentu jakie można zastosować bez ryzyka wypłukania z sorbentu substancji przeszkadzających);

**Tabela 13.** Podstawowe informacje literaturowe na temat możliwości wzbogacania platynowców z wykorzystaniem sorbentów jonowymiennych [112]

Nazwa handlowa sorbentu/matryca	Grupa funkcyjna	Sposób elucji	Charakterystyka próbki (masa/objętość)	Technika oznaczeń końcowych	LOD		Literatura
					Pd	Pt	
1	2	3	4	5	6	7	8
Chelamina Metalfix-chelamine	Tetraetylenopentamina	Całkowita mineralizacja sorbenta z wykorzystaniem mieszaniny HNO <sub>3</sub> oraz H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Materiał geologiczny SARM-7 (0.25 g)	FI-ICP-MS	0.6 ng·g <sup>-1 1)</sup> 1.5 ng·g <sup>-1 *</sup>	0.45 ng·g <sup>-1 1)</sup> 2.0 ng·g <sup>-1 *</sup>	[122]
Chelamina Metalfix-chelamine	Tetraetylenopentamina	Elucja mieszaniną 0,5M TU-0,1M HCl, CF=20	Katalizator samochodowy (NIST SRM-2556), Laboratoryjnie przygotowane ługi z próbek materiałów geologicznych (4,7 mL)	FI-FAAS	9 ng·ml <sup>-1 2)</sup>		[213]
Aktywowany tlenek glinu	Forma kwasowa	Elucja 2M NH <sub>3</sub> CF=600 dla FAAS CF=30 dla GFAAS	Woda wodociągowa wzbogacona w Pt (15 mL)	FAAS FI-GFAAS	-	20 ng·ml <sup>-1 2)</sup> 0.33 ng·ml <sup>-1 2)</sup>	[214]
Aktywowany tlenek glinu	Forma kwasowa	Elucja 0,3M KCN CF=50	Miejska woda rzeczna, woda pobrana z fontanny (30 mL)	FI-ICP-MS	0.001ng·ml <sup>-1 2)</sup>	-	[47]
Aktywowany tlenek glinu	Forma kwasowa	Elucja 2M NH <sub>4</sub> OH CF=300	Woda wodociągowa wzbogacona w Pt, spaliny samochodowe, odczynniki chemiczne (15 mL)	FI-ICP-MS	-	0.004 ng·ml <sup>-1 2)</sup>	[215]
Polystyren-DVB Dowex 1X-8	trietyloamina	całkowita mineralizacja sorbentu	Ruda miedzi wzbogacona w Pt (5–10 g)	GFAAS	-	4.2 ng·ml <sup>-1 1)</sup>	[216]
Polystyren-DVB Dowex 1-X10	trietyloamina	Elucja z zawracaniem (10-krotnym) mieszaniną 0,1M tiomocznika oraz 0,1M HCl w 60 °C	Kurz uliczny(3 g)	ICP-AES	15 ng·g <sup>-1 1)</sup>	15 ng·g <sup>-1 1)</sup>	[123]
Polystyren-DVB Dowex AG1-X8	trietyloamina	Elucja 14 M HNO <sub>3</sub>	Kurz uliczny, geologiczny materiał odniesienia WGB-1 (0.2 g)	ID-ICP-MS	0.075 ng·g <sup>-1 1)</sup>	0.15 ng·g <sup>-1 1)</sup>	[134]

Tabela 13. *ciąg dalszy*

1	2	3	4	5	6	7	8
Polistyren-DVB Dowex AG 1-8X	trietyloamina	Próbki pobierane do sześciostopniowego impaktora kaskadowego, procedura izolacji opracowana dla Pd	Aerozol miejski	ICP-SF MS	0.06 pg·m <sup>-3</sup>	0.07 pg·m <sup>-3</sup>	[96]
Polistyren Amberlite IRA-93	Słaby anionit, alkiloamina	Izolacja Pd i Pt; elucja palladu 2% NH <sub>3</sub> oraz platyny 5% NH <sub>3</sub> w 65 °C	Katalizator samochodowy (20 g)	DCP-AES	-	-	[217]
Akrylan Amberlite IRA-35	Trzeciorzędowa amina	Izolacja od matrycy próbki; elucja mieszaniną 0,1M TU-5% etanolu, CF=5.5	Roztwór wzorcowy metali nieszlachetnych	GFAAS	-	-	[218]
Żel krzemionkowy	Grupa aminopropylowa	Elucja 2M HCl, CF=133	Woda wodociągowa wzbogacona w Pt (10 mL)	GFAAS		0.026 ng·ml <sup>-1 1)</sup>	[219]
Polifenyletylen	α-aminopirydyna	Elucja Pd z wykorzystaniem kolejnych mieszanin: 0,5M HCl- 0,1M CH <sub>3</sub> COONa, 0,5M HCl-0,5M HClO <sub>4</sub> -0,5M Mg(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	Roztwór wzorcowy metali nieszlachetnych, próbki rudy	FI-FAAS	9 ng·ml <sup>-1 2)</sup>	17 ng·ml <sup>-1 2)</sup>	[220]
Celuloza Cellex-T	trietyloamina	Elucja 1,2M TU (pH 0.5)	Woda wodociągowa wzbogacona w Pt (10 mL)	GFAAS	-	0.012 ng·ml <sup>-1 2)</sup> 1.6 ng·g <sup>-1 1)</sup>	[219]
Celuloza Cellex-T	trietyloamina	Izolacja Pd I Pt; elucja Pt 0,01M kwasem aminoocetowym (pH>12) oraz Pd 4M KSCN (FAAS) lub 1,2M TU (pH 0,5) (GFAAS)	Woda wzbogacona w Pt (10 mL), zużyty katalizator samochodowy (1,5 g)	GFAAS	0.35 ng·ml <sup>-1 1)</sup> 9.7 ng·g <sup>-1 1)</sup> (katalizator)	0.22 ng·ml <sup>-1 1)</sup> 2.2 ng·g <sup>-1 1)</sup> (katalizator)	[221]
Celuloza	trietyloamina	Wstępna redukcja Pt (IV) do Pt (II) z wykorzystaniem 0,05M Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> ; elucja mieszaniną 0,1M TU-0,5M HCl	Preparaty farmaceutyczne (0.1 g)	FI-GFAAS	-	0.3 ng·ml <sup>-1 2)</sup> 60 ng·g <sup>-1 1)</sup>	[222]

1) próbka rzeczywista;

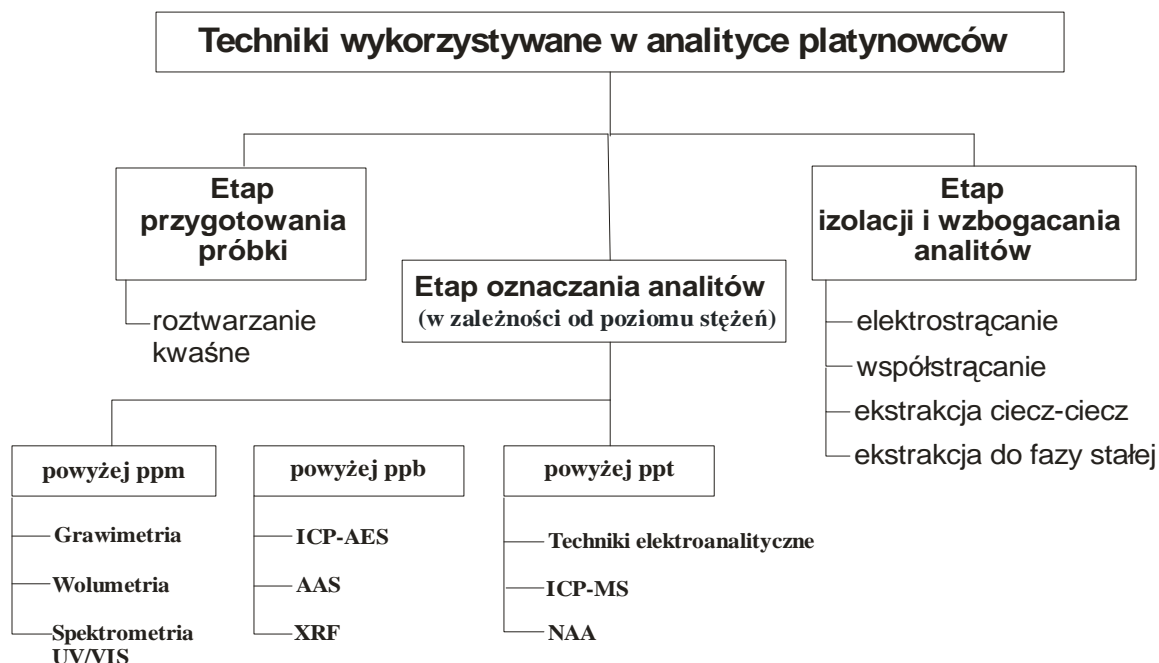
2) roztwór modelowy.

Ponadto, podobnie jak w przypadku żywic anionowymiennych, oddzielanie Hf i Zr od analitów jest mało efektywne, co może być źródłem wielu trudności podczas oznaczania platynowców za pomocą takich technik, jak *ICP-MS* oraz *NAA* [210].

#### 4.3. Techniki analityczne wykorzystywane na etapie wykrywania i ilościowego oznaczania platynowców

Do oznaczania śladowych ilości platynowców w odpowiednio przygotowanych próbkach można wykorzystać różnorodne techniki analityczne (rysunek 12). W przypadku próbek wody bardzo niskie poziomy stężenia analitów wymuszają stosowanie technik charakteryzujących się możliwie dużą czułością i selektywnością. Warunki te spełnia technika spektrometrii mas z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (*ICP-MS*). Technika ta oparta jest na pomiarze intensywności strumienia jonów pierwiastków chemicznych powstałych w plazmie. Podstawowymi zaletami tej techniki są [70, 206, 223]:

- niskie granice wykrywalności, uzyskiwane dzięki dużej wydajności jonizacji (dla większości pierwiastków);
- znakomita czułość (charakterystyczna dla spektrometrii mas);
- wysoka selektywność (pozwalająca na stosunkowo proste oznaczenie poszczególnych izotopów danego pierwiastka w różnorodnych próbkach);
- możliwość jednoczesnego oznaczania wielu pierwiastków;
- szeroki zakres liniowości odpowiedzi urządzenia kontrolno-pomiarowego.



**Rysunek 12.** Techniki wykorzystywane w analizie śladowych i ultraśladowych stężeń metali z grupy *PGE*

Technika spektrometrii mas z jonizacją w plazmie wzbudzonej indukcyjnie jest szeroko stosowana w analizie próbek środowiskowych [49, 86, 125, 224, 225] i biologicznych [30, 226-228] na zawartość metali z grupy platynowców.

Podstawowe problemy analityczne związane z oznaczaniem platynowców z wykorzystaniem techniki *ICP-MS* wynikają z ultra-niskich zawartości tych analitów w wodnych próbkach środowiskowych oraz obecności substancji przeszkadzających (interferentów).

#### 4.3.1. Interferencje związane ze stosowaniem techniki *ICP-MS*

Zakłócenia spowodowane przez substancje przeszkadzające są, jak wspomniano, głównym problemem w oznaczaniu pierwiastków z grupy *PGE* z wykorzystaniem techniki *ICP-MS*. Wyróżnia się dwa różne typy interferencji:

- **interferencje spektralne** (izobaryczne)- występują wówczas, gdy różne jony wykazują taki sam lub podobny stosunek masy jonu do jego ładunku ( $m/z$ ), przez co nie są rozróżniane przez analizator mas;
- **interferencje niespektralne** (matrycowe).

Podstawowym źródłem interferencji izobarycznych są indywiduala, mogące tworzyć szereg różnych połączeń pochodzących od [223]:

- gazu plazmowego ( $^{36}\text{Ar}^+$ ,  $^{38}\text{Ar}^+$ ,  $^{40}\text{Ar}^+$  i ich dimerów);
- powietrza ( $^{28}\text{N}_2^+$ ,  $^{29}\text{N}_2\text{H}^+$ ,  $^{14}\text{N}^+$ );
- wody ( $^{16}\text{O}$ ,  $^{17}\text{OH}$  i ich kombinacji z Ar);
- kwasów zawierających S i Cl (i ich połączeń z Ar, O i H);
- stabilnych tlenków (np. metali ziem rzadkich);
- jonów podwójnie naładowanych.

W tabeli 14 przedstawiono główne interferencje izobaryczne dla wybranych izotopów metali z grupy platynowców wraz z obliczoną minimalną rozdzielczością aparatu *ICP-MS*, potrzebną do usunięcia ich wpływu [3, 134]. Brak jest doniesień literaturowych odnośnie interferencji spektralnych, występujących podczas oznaczania irydu [3, 194].

Oznaczanie metali z grupy platynowców bez uwzględnienia wpływu substancji przeszkadzających prowadzi do uzyskania wyników obarczonych dużym błędem. Obecnie w analityce platynowców stosuje się następujące sposoby uniknięcia i kontroli interferencji izobarycznych [66, 121, 134, 163, 170, 198, 223, 224, 229]:

- zastosowanie spektrometru mas o odpowiedniej rozdzielczości;
- wybranie właściwego izotopu oznaczanego pierwiastka;

- zastosowanie optymalnych warunków operacyjnych (np. zastosowanie tzw. zimnej plazmy, co umożliwi zmniejszenie stężenia jonów  $\text{Ar}^+$ , a tym samym obniża ilość tworzonych jonów przeszkadzających);
- osuszanie aerozolu wprowadzanego do plazmy (desolwatacja kriogeniczna i membranowa);
- wykorzystanie odpowiedniej procedury przygotowania próbki (wzbogacenie analitów oraz izolacja substancji przeszkadzających przed analizą);
- korekcja matematyczna (oszacowanie udziału form przeszkadzających w stosunku do wielkości sygnału platynowców poprzez analizę roztworów wzorcowych).

Zakłócenia niespektralne są zjawiskiem bardziej złożonym. Są one związane z etapem wprowadzenia próbki (napęciem powierzchniowym, lepkością, obecnością substancji stałych) oraz występowaniem jonów metali ciężkich oraz soli nieorganicznych [70, 230]. Ten

rodzaj zakłóceń może być kompensowany poprzez rozcieńczenie próbki (co może wpływać na pogorszenie wykrywalności) lub zastosowanie wzorca wewnętrznego dobrze dopasowanego do analitu pod względem masy i energii jonizacji (w przypadku platynowców najczęściej wykorzystywane są:  $^{115}\text{In}$  ( $^{195}\text{Pt}$ ,  $^{105}\text{Pd}$ ,  $^{103}\text{Rh}$ ),  $^{197}\text{Au}$ ,  $^{191}\text{Ir}$  ( $^{195}\text{Pt}$ ),  $^{185}\text{Re}$  ( $^{195}\text{Pt}$ )  $^{159}\text{Tb}$  ( $^{195}\text{Pt}$ ) ([121, 224, 229, 231-233]).

**Tabela 14.** Przykłady jonów interferujących podczas oznaczania metali z grupy PGE z wykorzystaniem techniki ICP-MS

Izotop	Jon interferujący	Minimalna wymagana rozdzielczość ( $\Delta m \cdot m^{-1}$ )
$^{195}\text{Pt}$	$^{179}\text{Hf}^{16}\text{O}$	8200
	$^{178}\text{Hf}^{17}\text{O}$	6900
	$^{177}\text{Hf}^{18}\text{O}$	8 800
$^{105}\text{Pd}$	$^{40}\text{Ar}^{65}\text{Cu}$	7 300
	$^{36}\text{Ar}^{69}\text{Ga}$	92 000
	$^{89}\text{Y}^{16}\text{O}$	27 600
	$^{87}\text{Rb}^{18}\text{O}$	28 400
$^{103}\text{Rh}$	$^{88}\text{Sr}^{17}\text{O}$	1 000 000
	$^{38}\text{Ar}^{65}\text{Cu}$	7 200
	$^{40}\text{Ar}^{63}\text{Cu}$	8 040
	$^{36}\text{Ar}^{67}\text{Zn}$	10 100
	$^{40}\text{Ar}^{40}\text{Ar}^{23}\text{Na}$	11 300
$^{103}\text{Rh}$	$^{27}\text{Al}^{36}\text{Ar}^{40}\text{Ar}$	17 240
	$^{206}\text{Pb}^{2+}$	1 248
	$^{87}\text{Sr}^{16}\text{O}$	102 900
	$^{87}\text{Rb}^{16}\text{O}$	147 000
	$^{85}\text{Rb}^{18}\text{O}$	17 200
$^{101}\text{Ru}$	$^{91}\text{Zr}^{12}\text{C}$	735 000
	$^{14}\text{N}^{89}\text{Y}$	30 000
	$^{64}\text{Zn}^{37}\text{Cl}$ , $^{66}\text{Zn}^{35}\text{Cl}$	> 10 000
	$^{61}\text{Ni}^{40}\text{Ar}$	8 300
	$^{63}\text{Cu}^{38}\text{Ar}$	7 600
	$^{65}\text{Cu}^{36}\text{Ar}$	10 000

#### 4.4. Dane literaturowe na temat technik przygotowania próbek i oznaczania platynowców w próbkach środowiskowych

W tabeli 15 przedstawiono wybrane dane literaturowe na temat technik przygotowania próbek i oznaczania platynowców w próbkach środowiskowych.

**Tabela 15.** Wybrane informacje dotyczące procedur przygotowanie próbek środowiskowych i technik oznaczeń końcowych analitów z grupy platynowców (przeгляд literatury)

Analit	Typ próbki	Warunki ekstrakcji	Technika izolacji/ oznaczania	Granica wykrywalności	Literatura
1	2	3	4	5	6
Pt	Aerozol	1. Roztworzenie pociętego filtra z osadzoną próbką przy wspomaganii promieniowania mikrofalowego (630 W, woda królewska); 2. Ochłodzenie roztworu, ponowne mineralizowanie w tych samych warunkach (po dodaniu kolejnej porcji wody królewskiej); 3. Filtrowanie; 4. Odparowanie w wyparce obrotowej w 80 °C; 5. Rozcieńczenie próbki.	<i>ICP-DRC-MS</i>	Pt- 0,5–0,7 pg·m <sup>-3</sup>	[99]
Pt, Rh	Lotne cząstki stałe, kurz uliczny (frakcja < 63 μm)	1. Podgrzanie próbki osadzonej na filtrze do temp. 450 °C (usunięcie środków nawęglających); 2. Przeprowadzenie mineralizacji mikrofalowej (woda królewska; mieszanina wody królewskiej i HF; mieszanina wody królewskiej i HClO <sub>4</sub> lub mieszanina wody królewskiej, HF i HClO <sub>4</sub> ); 3. Rozcieńczenie próbki za pomocą roztworu HCl; 4. Przechowywanie w naczyniach z PE w stanie zamrożonym.	<i>Q-ICP-MS</i> <i>ICP- SF MS</i> <i>DP-CSV</i>	-	[126]
Pt	Lotne cząstki stałe, mocz	Lotne cząstki stałe: 1. Pobranie próbek za pomocą próbnika wyposażonego w filtr poliwęglanowy (0,8 μm, 47 mm, Millipore) w czasie ok. 4 h; 2. Przeprowadzenie roztwarzania mikrofalowego. Mocz: 1. Dodanie do próbki H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> i kwasu siarkowego i poddanie jej fotolizie za pomocą promieniowania ultrafioletowego.	<i>AdV</i>	1. Pt- 0,5 pg·m <sup>-3</sup> 2. Pt, dla 0,5 ml moczu- 1 ng·l <sup>-1</sup>	[100]
Pt, Pd, Rh	Kurz uliczny	1. Suszenie (100 °C); 2. Homogenizacja, przesianie (do analizy wzięto frakcję < 75 μm); 3. Przeprowadzenie mineralizacji mikrofalowej (250~600 W, HCl, HNO <sub>3</sub> i HF), powtarzane 4-krotnie; 4. Odparowanie roztworu i rozpuszczenie w roztworze HCl.	Pt, Rh , Pd: <i>HR-ICP-MS</i> , Pt, Rh: <i>Q-ICP-MS</i> , Pd: Współstrącanie z <i>Hg/T-XRF</i>	HR-ICP-MS: Pt- 0,13 pg·ml <sup>-1</sup> Rh- 0,05 pg·ml <sup>-1</sup> Pd- 1,18 pg·ml <sup>-1</sup> Q-ICP-MS: Pt- 16,3 pg·ml <sup>-1</sup> Rh- 5,2 pg·ml <sup>-1</sup>	[124]



Tabela 15. *ciąg dalszy*

1	2	3	4	5	6
Pt	Kurz uliczny	1. Wsuszenie próbek powietrzem, zważenie i przesianie (do analizy wzięto frakcję <2 mm); 2. Wyprażenie w 550 °C; 3. Destylowanie; 4. Filtrowanie; 5. Odparowanie; 6. Uzupełnienie suchej pozostałości roztworem HNO <sub>3</sub> ; 7. Przechowywanie w naczyniach z PE.	ID-ICP-MS	Pt- 0,1 µg·kg <sup>-1</sup>	[121]
Pt	Kurz uliczny	1. Suszenie (110 °C); 2. Przesianie przy zastosowaniu testów przesiewowych: 75, 75-125, 125-250 µm; 3. Przeprowadzenie roztwarzania mikrofalowego (woda królewska); 4. Dodanie roztworu HCl i powtórzenie mineralizacji; 5. Ochłodzenie i odparowanie; 6. Rozpuszczenie suchej pozostałości w roztworze wody królewskiej i uzupełnienie wodą dejonizowaną.	ICP-MS	Pt- 0,12 ng·ml <sup>-1</sup>	[224]
Pt, Pd, Rh	1. Osad denny 2. Gleba, kurz uliczny	1. Suszenie (50 °C); 2. Przesianie przez sito (do analizy wzięto frakcję < 63 µm); 3. Przeprowadzenie mineralizacji mikrofalowej (woda królewska); 4. Filtrowanie nieroztworzonej pozostałości (filtr 0,45 µm) i przemycie roztworem HCl; 5. Odparowanie próbki w naczyniu z PTFE; 6. Rozpuszczenie suchej pozostałości w roztworze HCl (wspomagane działaniem ultradźwięków).	wymieniacz jonowy Dowex AF50W-X8 / ICP-MS	-	1. [163] 2. [125]
Pt, Rh, Pd	Gleba (0-2 cm) (2-5 cm) (5-10 cm)	1. Suszenie (40 °C), rozdrobnienie; 2. Przesianie (do analizy wzięto frakcję < 2 mm); 3. Ponowne suszenie (105 °C); 4. Wyprażenie (450 °C).	Analiza ogniowa/ICP-MS	Pt, Pd- 0,4 µg·kg <sup>-1</sup> Rh- 0,1 µg·kg <sup>-1</sup>	[45]
Pt	Gleba	1. Suszenie (40 °C); 2. Przesianie przez sito (do analizy wzięto frakcję <2 mm); 3. Rozdrobnienie; 4. Przeprowadzenie roztwarzania mikrofalowego (woda królewska); 5. Ostudzenie i filtrowanie, uzupełnienie próbki wodą dejonizowaną.	ICP-MS	Pt- 7,6 ng·l <sup>-1</sup>	[133]

Tabela 15. *ciąg dalszy*

1	2	3	4	5	6
Pt, Pd, Rh	Gleba	<ol style="list-style-type: none"> <li>Suszenie (40 °C) i prażenie (450 °C);</li> <li>Przeprowadzenie ekstrakcji wspomaganej promieniowaniem mikrofalowym (woda królewska);</li> <li>Odparowanie i rozpuszczenie w wodzie królewskiej;</li> <li>Filtrowanie próbki przez filtr z PTFE o średnicy porów 0,45 µm, ponowne odparowanie przesącza prawie do sucha;</li> <li>Oddzielenie platynowców od matrycy próbki poprzez współstrącenie z tellurem w obecności SnCl<sub>2</sub>;</li> <li>Sączenie osadu na filtrze z PTFE o średnicy porów 0,45 µm, a następnie przepłukanie go roztworem HCl;</li> <li>Rozpuszczenie osadu w wodzie królewskiej, odparowanie roztworu prawie do sucha i dodanie roztworu HNO<sub>3</sub>.</li> </ol>	ICP-MS	Pt- 0,043 ppb Pd- 0,088 ppb Rh- 0,016 ppb	[48]
Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt	Gleba	<ol style="list-style-type: none"> <li>Suszenie w temperaturze otoczenia;</li> <li>Przesianie (do analizy wzięto frakcję &lt; 2 mm);</li> <li>Zmierzenie w próbkach wartości pH, przewodnictwa, oznaczenie TOC, TC i TIC;</li> <li>Suszenie (105 °C) i homogenizacja;</li> <li>Przeprowadzenie mineralizacji (300 °C, woda królewska);</li> <li>Odwirowanie nierozpuszczonej pozostałości;</li> <li>Odparowanie, dodanie roztworu HCl i przefiltrowanie (filtr o średnicy porów 0,45 µm);</li> <li>Wzbogacenie analitów w kolumnie kationowymiennej, połączonej bezpośrednio z ICP-MS.</li> </ol>	ICP-MS	-	[234]
Pt	<ol style="list-style-type: none"> <li>Ścieki</li> <li>Osad ściekowy</li> </ol>	<p>Ścieki</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>Ustabilizowanie próbki poprzez dodanie roztworu HCl;</li> <li>Przeprowadzenie roztwarzania w wysokim ciśnieniu i temp. 320 °C (woda królewska);</li> <li>Usunięcie HNO<sub>3</sub> poprzez odparowanie w 160 °C, dodanie roztworu HCl.</li> </ol> <p>Osad ściekowy</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>Suszenie (105 °C) i homogenizacja w młynku;</li> <li>Przeprowadzenie mineralizacji wspomaganej promieniowaniem mikrofalowym (woda królewska).</li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>IV</li> <li>ICP-MS</li> </ol>	-	[156]

Tabela 15. *ciąg dalszy*

1	2	3	4	5	6
Pt	Ścieki szpitalne	1. Dodanie do próbki HNO <sub>3</sub> i HCl; 2. Przeprowadzenie roztwarzania (100-130 bar, 300°C); 3. Dodanie do ostudzonej próbki H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> i HCl, a HNO <sub>3</sub> i odparowanie (160 °C).	<i>AdV</i>	10 ng·l <sup>-1</sup>	[235]
Pt	Ścieki szpitalne	1. Dodanie do próbki HNO <sub>3</sub> do pH 1-2; 2. Dodanie do 10 ml próbki 500 ml 30 % H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> i umieszczenie jej w łaźni ultradźwiękowej; 3. Przeprowadzenie roztwarzania za pomocą promieniowania UV lub temperatury.	<i>AdV</i>	10 ng·l <sup>-1</sup>	[157]
Pt	Woda rzeczna Woda morska	1. Pobieranie próbki było przeprowadzone do uprzednio wypłukanej roztworem HCl butelki polietylenowej; 2. Filtrowanie próbki (filtr membranowy o średnicy porów 0,45 μm); 3. Dodanie do próbki roztworu HNO <sub>3</sub> i przechowywanie jej w stanie zamrożonym.	<i>ET-AAS</i>	0,8 ng·ml <sup>-1</sup>	[236]
Pt, Pd, Rh	Śnieg	1. Odfiltrowanie roztopionego śniegu (filtr celulozowy o średnicy porów 0,45 μm) przy użyciu pompy; 2. Wyprażenie filtru wraz z zawartością; 3. Roztworzenie pozostałości po prażeniu w wodzie królewskiej; 4. Przeprowadzenie wzbogacenia analitów poprzez ich współstrącenie z rtęcią.	<i>GF-AAS</i>	Pt- 1,0 ng·l <sup>-1</sup> Pd- 1,0 ng·l <sup>-1</sup> Rh- 0,5 ng·l <sup>-1</sup>	[237]

## II Cel pracy

Różne przejawy działalności człowieka, określone za pomocą terminu „antropopresja”, niekorzystnie wpływają na stan środowiska przyrodniczego. Ważnym czynnikiem antropopresji jest transport drogowy. Motoryzacja wraz z towarzyszącą jej infrastrukturą stanowią istotne źródło emisji wielu toksycznych składników (*metali ciężkich, wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych, węglowodorów ropopochodnych, aldehydów, tlenków azotu, tlenków siarki czy fenoli*). Co więcej, alternatywne rozwiązania technologiczne w zakresie konstrukcji silników pojazdów mechanicznych mogą determinować powstawanie nowych grup ksenobiotyków.

Zanieczyszczenia komunikacyjne w wyniku depozycji suchej (pyły, gazy) oraz mokrej (opady i osady atmosferyczne) przenikają do gleby oraz wód powierzchniowych. Ponadto w ich transporcie znaczącą rolę pełnią wody spływne z arterii komunikacyjnych oraz z koron drzew rosnących wzdłuż tras szybkiego ruchu. Wyniki badań próbek wód atmosferycznych, powierzchniowych oraz śniegu, zebranych na terenach bezpośrednio narażonych na oddziaływanie transportu kołowego, mogą stanowić źródło informacji analitycznych, które będą podstawą do wyciągnięcia wniosków odnośnie:

- ⇒ zawartości zanieczyszczeń obecnych w wybranych elementach środowiska na terenach miejskich oraz obszarach zlokalizowanych w sąsiedztwie arterii komunikacyjnych o wysokim natężeniu ruchu pojazdów mechanicznych;
- ⇒ dróg transportu szerokiej gamy ksenobiotyków oraz ich losu środowiskowego.

Celem badań, realizowanych w ramach pracy doktorskiej, jest określenie poziomu stężeń szeregu toksycznych składników śladowych obecnych w próbkach wód atmosferycznych i powierzchniowych zbieranych na terenie miejskim (*centrum Gdańska*) oraz na obszarze zlokalizowanym w zasięgu oddziaływania arterii komunikacyjnej o wysokim natężeniu ruchu pojazdów mechanicznych (*> 30 tys. pojazdów na dobę, Obwodnica Trójmiejska*).

Program badawczy będzie realizowany przez interdyscyplinarny zespół, złożony z pracowników następujących jednostek:

- ⇒ Katedra Chemii Analitycznej, Wydział Chemiczny Politechniki Gdańskiej,
- ⇒ Katedra Geografii Fizycznej i Kształtowania Środowiska, Wydział Biologii, Geografii i Oceanologii Uniwersytetu Gdańskiego;
- ⇒ Centralne Laboratorium Chemiczne Państwowego Instytutu Geologicznego w Warszawie

Pod względem chemicznym planowane badania będą obejmowały oznaczanie takich składników i parametrów fizykochemicznych, jak:

- ⇒ Odczyn (pH);
- ⇒ Przewodnictwo elektrolityczne;
- ⇒ Jony:
  - aniony:  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $NO_2^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $PO_4^{3-}$ ;

- kationy:  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ;
- metale:  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{V}^{5+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Mo}^{6+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{4+}$ ,  $\text{Sb}^{3+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ;
- *metale z grupy platynowców:  $\text{Pt}^{4+}$ ,  $\text{Pd}^{2+}$ ,  $\text{Ru}^{4+}$ ,  $\text{Ir}^{4+}$ .*

⇒ Formaldehyd;

⇒ Suma zawartości fenoli;

⇒ Sumaryczne wskaźniki stopnia zanieczyszczenia środowiska: TC, TIC, TOC.

Do realizacji tak szerokiego projektu badawczego wykorzystane zostaną zarówno metodyki stosowane w rutynowych badaniach środowiska, jak i rozwiązania metodyczne opracowane w Katedrze Chemii Analitycznej Wydziału Chemicznego Politechniki Gdańskiej.

Oznaczanie nowej grupy zanieczyszczeń komunikacyjnych, jaką stanowią metale z grupy platynowców, jest szczególnie trudnym zadaniem analitycznym. Badanie próbek środowiskowych na zawartość platynowców wiąże się z zastosowaniem efektywnych technik izolacji/wzbogacania analitów oraz czułych i selektywnych technik ich końcowego oznaczania. W celu zapewnienia i kontroli jakości uzyskiwanych wyników, zakres wykonywanych prac obejmować będzie przeprowadzenie procesu optymalizacji i walidacji metodyki oznaczania platynowców z wykorzystaniem techniki ekstrakcji do fazy stałej sprzężonej ze spektrometrią mas z plazmą wzbudzoną indukcyjnie.

Ponadto realizacja programu badawczego, będącego przedmiotem niniejszej rozprawy, związana jest z wykonaniem takich zadań, jak:

⇒ opracowanie odpowiednich technik pobierania i przygotowania próbek wód atmosferycznych i powierzchniowych do analizy;

⇒ przeprowadzenie badań monitoringowych odnośnie zanieczyszczenia elementów środowiska na terenie aglomeracji miejskiej, na podstawie analizy ilościowej i jakościowej próbek wód atmosferycznych i powierzchniowych.

Zintegrowane podejście, polegające na jednoczesnym wykorzystaniu danych pomiarowych dotyczących poziomów stężeń szeregu związków chemicznych w próbkach wód różnego typu (opadowe, spływne, powierzchniowe), pozwoli na pogłębienie analizy stanu środowiska. Zastosowanie technik chemometrycznych na etapie obróbki wieloparametrowych zbiorów danych pomiarowych, umożliwi uzyskanie dodatkowych informacji o istniejących współzależnościach pomiędzy zawartością poszczególnych analitów i wartością parametrów fizykochemicznych, a miejscem pobierania oraz rodzajem badanych wód.

### III. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

#### 1. Odczynniki, wzorce i aparatura pomiarowa

W tabeli 16 przedstawiono charakterystykę odczynników chemicznych, wzorców oraz materiałów stosowanych w trakcie badań, natomiast w tabeli 17 zestawiono podstawowe informacje odnośnie wykorzystywanej aparatury kontrolno-pomiarowej.

**Tabela 16.** Stosowane odczynniki, wzorce oraz materiały

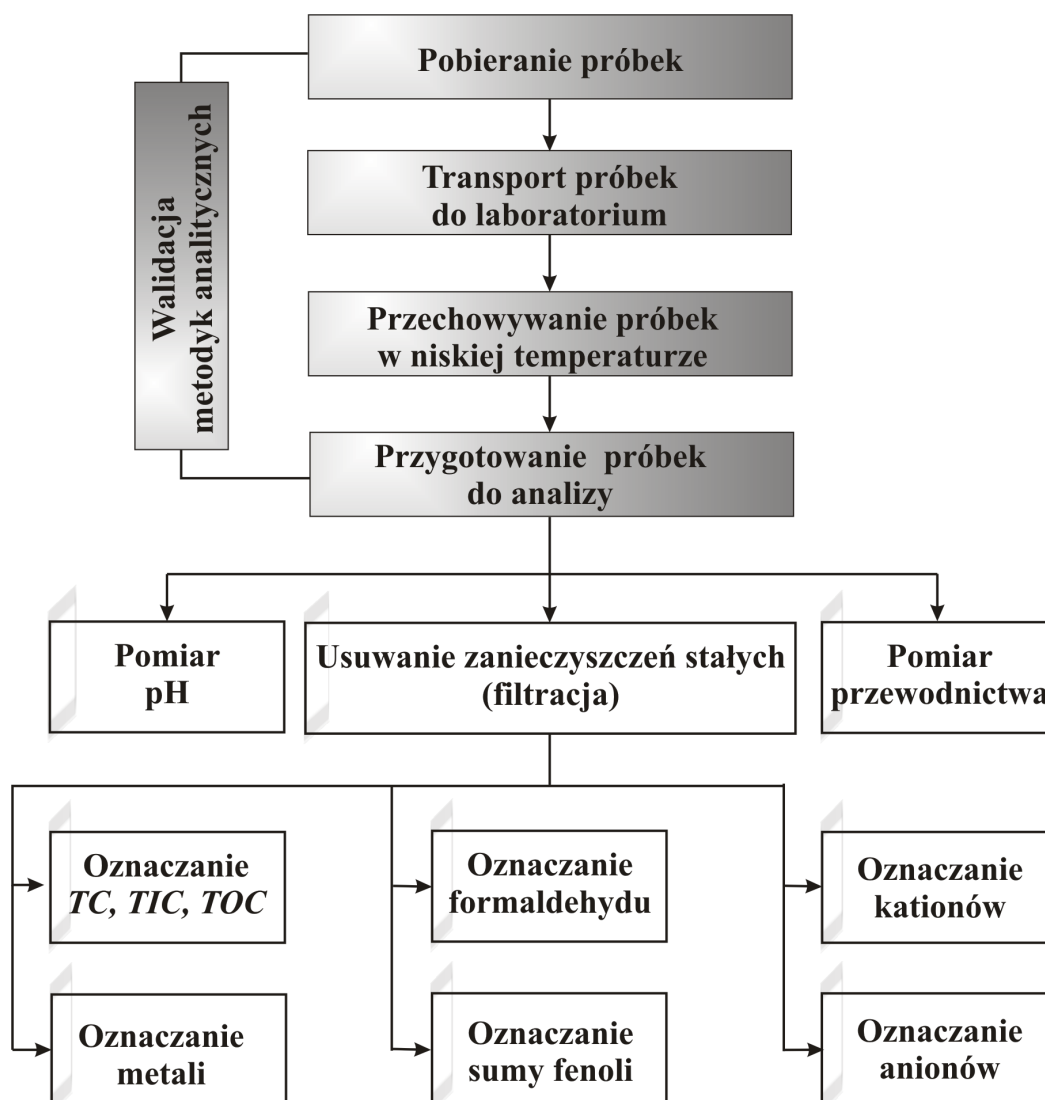
Odczynniki	Woda dejonizowana (zawartość TOC 1-3 ppb C)	Millipore, USA
	Roztwór anodowy	UIC INC Coulometrics, USA
	Roztwór katodowy	USA
	Odczynniki do spektrofotometrycznego oznaczania formaldehydu	Merck, Niemcy
	Odczynniki do spektrofotometrycznego oznaczania fenoli	
	Roztwory buforowe pH 4,01; 7,00; 9,00 (25°C) Certi PUR®	
	Kwas azotowy (V), 65% Suprapur	
	Kwas solny, 30%, Suprapur	
	Kwas solny, 30% Ultrapur	
	Wzorce	Węglan sodu cz.d.a. (bezw.)
Kwas metanosulfonowy		Sigma Aldrich, USA
Tiomocznik, puriss. p.a. ASC; ≥99,0% (RT),		Fluka, Szwajcaria
Wodorotlenek sodu, puriss. p.a.; 50-52% w wodzie		
Roztwory wzorcowe KCl: 1 mol/l, 12,90 mS·cm <sup>-1</sup> (25°C)		Elmetron, Polska
0,01 mol·l <sup>-1</sup> , 1,41 mS·cm <sup>-1</sup> (25°C)		
Wodorowęglan sodu (Cica-Reagent)		Kanto Chemical Co. Inc, Japonia
Amon ( <i>chlerek amonu</i> ), 1001±2 mg·l <sup>-1</sup>		MERCK, Niemcy
Magnez ( <i>azotan (V) magnezu</i> ), 1000±2 mg·l <sup>-1</sup>		
Potas ( <i>azotan (V) potasu</i> ), 996±5 mg·l <sup>-1</sup>		
Sód ( <i>azotan (V) sodu</i> ), 1001±5 mg·l <sup>-1</sup>		
Wapń ( <i>azotan (V) wapnia</i> ), 998±2 mg·l <sup>-1</sup>		
Azotany ( <i>azotan (V) sodu</i> ), 1004±5 mg·l <sup>-1</sup>		
Azotyny ( <i>azotan (III) sodu</i> ), 1001±5 mg·l <sup>-1</sup>		
Bromki ( <i>bromek sodu</i> ), 1001±2 mg·l <sup>-1</sup>		
Chlorki ( <i>chlerek sodu</i> ), 1000±2 mg·l <sup>-1</sup>		
Fluorki ( <i>fluorek sodu</i> ), 1001±2 mg·l <sup>-1</sup>		
Fosforany ( <i>diwodorofosforan (V) potasu</i> ), 1002±2 mg·l <sup>-1</sup>		
Siarczany ( <i>siarczan (VI) sodu</i> ), 1002±2 mg/l		
Platyna (kwas <i>heksachloroplatynowy (IV)</i> ), roztwór wzorcowy do ICP, 1000 mg·l <sup>-1</sup> Certi PUR®		
Pallad ( <i>azotan (V) palladu (II)</i> ), roztwór wzorcowy do ICP, 1000 mg·l <sup>-1</sup> Certi PUR®		
Rod ( <i>azotan (V) rodu (III)</i> ), roztwór wzorcowy do ICP, 1000 mg·l <sup>-1</sup> Certi PUR®		
Ruten ( <i>chlerek rutenu (III)</i> ), roztwór wzorcowy do ICP, 1000 mg·l <sup>-1</sup> Certi PUR®		
Iryd ( <i>chlerek irydu (III)</i> ), roztwór wzorcowy do ICP, 1000 mg·l <sup>-1</sup> Certi PUR®		
Molibden ( <i>heptamolibdenian (VI) amonu</i> ), roztwór wzorcowy do ICP, 1000 mg·l <sup>-1</sup> Certi PUR®		
Wielopierwiastkowy wzorzec do ICP: Ag, Al, As, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cs, Cu, Fe, Ga, Hg, In, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Rb, Se, Sr, Tl, V, U, Zn, 10 mg·l <sup>-1</sup> Certi PUR®		
Materiały		Sorbent kationowymienny (grupy sulfonowe)- Dowex 50Wx8, p.a.; H+-form, 200-400 mesh,
	Sorbent kationowymienny (grupy sulfonowe)-SCX, 2 g/12 ml, Strata	Phenomenex, USA
	Sorbent anionowymienny- żel krzemionkowy ze związanymi grupami aminopropylowymi- NH <sub>2</sub> (50µm, 70A), 20mg/3ml, Strata	

**Tabela 17.** Aparatura wykorzystana w trakcie badań analitycznych zebranych próbek wód atmosferycznych, wód powierzchniowych oraz śniegu

Analityczny/Parametr	Aparatura pomiarowa
pH	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ urządzenie do wytwarzania czystej wody Mili-Q, Millipore Corporation, USA</li> <li>▪ wodoszczelny wielofunkcyjny przyrząd terenowo – laboratoryjny (CX-401), Elmetron, Polska</li> <li>▪ elektroda kombinowana do pomiarów pH (ERH 11), Hydromet, Polska</li> </ul>
przewodnictwo elektrolityczne	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ wodoszczelny wielofunkcyjny przyrząd terenowo – laboratoryjny (CX-401), Elmetron, Polska</li> <li>▪ czujnik konduktometryczny (CD-2), Elmetron, Polska</li> </ul>
TC	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ kulometr CM 5014 CO<sub>2</sub>, UIC INC Coulometrics USA</li> <li>▪ moduł do oznaczania zawartości węgla całkowitego- CM 5300 Furnace Apparatus Version 1,0</li> <li>▪ wysokotemperaturowa mineralizacja 950°C, gaz nośny- powietrze, natężenie przepływu 100 ml/min</li> </ul>
TIC	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ kulometr CM 5014 CO<sub>2</sub>, UIC INC Coulometrics USA</li> <li>▪ moduł do oznaczania zawartości węgla nieorganicznego- CM 5130 Acidification Module</li> </ul>
TOC	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ temperatura 100°C, gaz nośny- powietrze, natężenie przepływu 100 ml·min<sup>-1</sup></li> <li>▪ spektrofotometr SQ 118, MERCK, Niemcy</li> <li>▪ testy kuwetowe Spectroquant® nr 114878, długość fali 585 nm</li> <li>▪ termoreaktor TR 300, MERCK, Niemcy</li> </ul>
formaldehyd	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ spektrofotometr Spectroquant VEGA 400, MERCK, Niemcy</li> <li>▪ testy kuwetowe Spectroquant® nr 14678, długość fali 585 nm</li> </ul>
suma fenoli	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ spektrofotometr SQ 118, MERCK, Niemcy</li> <li>▪ testy kuwetowe Spectroquant® nr 856, długość fali 495 nm</li> </ul>
kationy	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ chromatograf jonowy DX 500 IC system, Dionex Corporation, USA</li> <li>▪ kolumna IonPac® CS12A (2 x 250 mm)</li> <li>▪ eluent 20 mM CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H, natężenie przepływu 0,25 ml·min<sup>-1</sup>, ciśnienie 4,96 MPa</li> <li>▪ detekcja konduktometryczna, supresor CSRS*-ULTRA, 2 mm</li> <li>▪ objętość próbki wprowadzanej do kolumny 2,5 ul, czas analizy 15 min</li> </ul>
aniony	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ chromatograf jonowy DX 500 IC system, Dionex Corporation, USA</li> <li>▪ kolumna IonPac® AS9-HC (2 x 250 mm)</li> <li>▪ eluent 9,0 mM Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, natężenie przepływu 0,25 ml·min<sup>-1</sup>, ciśnienie 9,03 MPa</li> <li>▪ detekcja konduktometryczna, supresor ASRS®-ULTRA, 2 mm</li> <li>▪ objętość próbki wprowadzanej do kolumny 7,5 ul, czas analizy 20 min</li> </ul>
metale	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Zestaw do ekstrakcji do fazy stałej (SPE), Baker (USA)</li> <li>▪ spektrometr mas z plazmą wzbudzoną indukcyjnie, Elan DRC, PerkinElmer, USA</li> <li>▪ układ wprowadzania próbki: <ul style="list-style-type: none"> <li>➢ szybkość pobierania roztworu~ 1 ml·min<sup>-1</sup>,</li> <li>➢ rozpylacz krzyżowy,</li> <li>➢ komora mgielna typu Scotta (nietermostatowana)</li> </ul> </li> <li>▪ plazma: <ul style="list-style-type: none"> <li>➢ gaz doprowadzony do rozpylacza Ar - 0,98 l·min<sup>-1</sup>,</li> <li>➢ gaz plazmowy Ar - 15 l·min<sup>-1</sup>,</li> <li>➢ moc 1200 W</li> </ul> </li> <li>▪ pomiar: <ul style="list-style-type: none"> <li>➢ tryb skanowania-skanowanie wybranych izotopów,</li> <li>➢ czas zatrzymania- 100 ms,</li> <li>➢ liczba odczytów/powtórzeń- 10/3</li> <li>➢ całkowity czas analizy ~ 100 s</li> </ul> </li> </ul>

## 2. Metodyki oznaczania wybranych składników w zebranych próbkach wód atmosferycznych, wód powierzchniowych oraz śniegu

Na rysunku 13 przedstawiono ogólny schemat postępowania analitycznego z zebranymi próbkami wody w celu oznaczenia w nich poszczególnych składników śladowych oraz parametrów.



Rysunek 13. Schemat postępowania analitycznego z zebranymi próbkami wód oraz śniegu

### 2.1. Techniki zbierania próbek wód atmosferycznych, wód powierzchniowych oraz śniegu

W celu uzyskania wiarygodnych informacji odnośnie występowania i poziomów zawartości poszczególnych zanieczyszczeń obecnych w próbkach wód atmosferycznych, wód powierzchniowych oraz próbkach śniegu, niezbędne są specyficzne urządzenia i procedury ich zbierania. Odpowiednie techniki pobierania próbek wody i śniegu zostały opracowane w



Katedrze Chemii Analitycznej Wydziału Chemicznego Politechniki Gdańskiej i wdrożone do praktyki zgodnie z zasadami dobrej praktyki laboratoryjnej.

Etap zbierania próbek poprzedzony był oczyszczeniem wewnętrznych powierzchni próbników z wykorzystaniem odpowiednich odczynników (woda z detergentem, rozcieńczone roztwory kwasu azotowego i kwasu solnego oraz woda ultraczystą). Aby zminimalizować niebezpieczeństwo zmiany składu zebranych próbek, zarówno na skutek procesów fizycznych jak i chemicznych (adsorpcja powierzchniowa, odparowanie, reakcje chemiczne, bio- i fotochemiczne), ich analiza przeprowadzana była w możliwie jak najkrótszym czasie od momentu dostarczenia do laboratorium. Do czasu analizy, próbki przechowywano w temperaturze 4°C. Próbek nie poddawano procesowi konserwacji za pomocą odczynników chemicznych. Próbki poddawano filtracji z wykorzystaniem filtrów Millex<sup>®</sup>-HV (0,45 µm) w celu usunięcia zanieczyszczeń stałych.

### **2.1.1. Zbieranie próbek na obszarze zlokalizowanym wzdłuż Obwodnicy Trójmiejskiej**

Do badań wytypowano zalesiony obszar Wysoczyzny Gdańskiej, przez który przebiega fragment drogi szybkiego ruchu (Obwodnica Trójmiejska w ciągu drogi krajowej nr 6), która charakteryzuje się wysokim natężeniem ruchu pojazdów mechanicznych (około 30 tysięcy pojazdów na dobę). Programem badawczym objęto odcinek o długości 15 km od węzła Karczemki do węzła Wielki Kack, w rejonie osady Gołębiewo. Takie położenie miejsc zbierania próbek dawało podstawę do założenia, że transport drogowy jest dominującym źródłem emisji zanieczyszczeń obecnych w próbkach.

W okresie od marca 2005 do maja 2008 pobrano 471 próbek z 19 punktów pomiarowych. Próbki zbierane były w różnych odstępach czasowych. Pobieranie próbek odbywało się w trakcie trwania opadu lub bezpośrednio po jego wystąpieniu (intensywność opadu nie była mierzona). Próbki wód opadowych oraz próbki wód spływających z koron drzew zbierane były z wykorzystaniem próbniaka wykonanego z *LDPE* (polietylen charakteryzujący się małą gęstością), składającego się z otwartego pojemnika o znanej powierzchni połączonego za pomocą lejka z polietylenową butelką. Próbniki eksponowane były na wysokości 160 cm nad powierzchnią gruntu. Próbki wód powierzchniowych oraz wód spływających z arterii komunikacyjnych zbierane były do pojemników z *PP* (polipropylenu), o pojemności 500 ml, przy pomocy strzykawki o pojemności 100 ml (Polfa, Lublin). W tabeli 18 przedstawiono charakterystykę miejsc zbierania próbek wód atmosferycznych i powierzchniowych, natomiast na rysunkach 14, 15, 16 lokalizacje punktów zbierania próbek.

**Tabela 18.** Charakterystyka miejsc pobierania próbek wód opadowych, spływnych i powierzchniowych

Miejsce pobrania próbki	Współrzędne geograficzne	Opis miejsca zbierania próbek	Typ zebranej próbki
1	2	3	4
OP1	18°29'34'' E 54°26'36'' N	Gdańsk Gołębiewo, teren otwarty, 30 m od Obwodnicy Gdańskiej	opad otwarty
OP2	18°29'27'' E 54°26'33'' N	Gdańsk Gołębiewo, teren leśny, 15 m od Obwodnicy Gdańskiej	wody spływne z koron drzew
OP3	18°29'39'' E 54°26'32'' N	Gdańsk Gołębiewo, teren otwarty, 50 m od Obwodnicy Gdańskiej	opad zamknięty
S1	18°29'26'' E 54°26'36'' N		
S2	18°29'29'' E 54°26'48'' N	Gdańsk Gołębiewo, 3-5 m od Obwodnicy Gdańskiej	wody spływne z arterii komunikacyjnych
S3	18°29'31'' E 54°26'48'' N		
S4	18°29'04'' E 54°27'49'' N		
S5	18°31'11'' E 54°21'33'' N	Gdańsk Strzyża, 3 m od Obwodnicy Gdańskiej	
Z1	18°29'27'' E 54°26'37'' N	Teren położony 10-100 m od Obwodnicy Trójmiejskiej, pomiędzy Gdańskiem	
Z2	18°29'40'' E 54°26'54'' N	Gołębiewo a Gdynią Wielki Kack	
Z3	18°30'00'' E 54°27'01'' N		
Z4	18°29'59'' E 54°26'54'' N		
Z5	18°29'50'' E 54°27'21'' N		
Z6	18°28'50'' E 54°27'56'' N	Teren położony 10 m od Obwodnicy Trójmiejskiej, na wysokości ulicy Chwaszczyńskiej (Gdynia)	zbiorniki wodne
Z8	18°29'14'' E 54°25'45'' N	Teren położony 10 m od Obwodnicy Trójmiejskiej, na wysokości ulicy Spacerowej (Gdańsk)	
Źr1	18°30'51'' E 54°21'33'' N	Gdańsk Strzyża, 50 m od Obwodnicy Gdańskiej	wody źródlane
Źr2	18°32'02'' E 54°21'47'' N	Gdańsk Strzyża, 80 m od Obwodnicy Gdańskiej	
C1	18°31'02'' E 54°21'35'' N	Gdańsk Strzyża, 10 m od Obwodnicy Gdańskiej	rowy melioracyjne
C2	18°31'26'' E 54°21'33'' N	Gdańsk Strzyża, 15 m od Obwodnicy Gdańskiej	



Rysunek 14. Lokalizacja miejsc zbierania próbek wody wzdłuż Obwodnicy Trójmiejskiej



Rysunek 15. Lokalizacja miejsc zbierania próbek wody w okolicy Gdyni



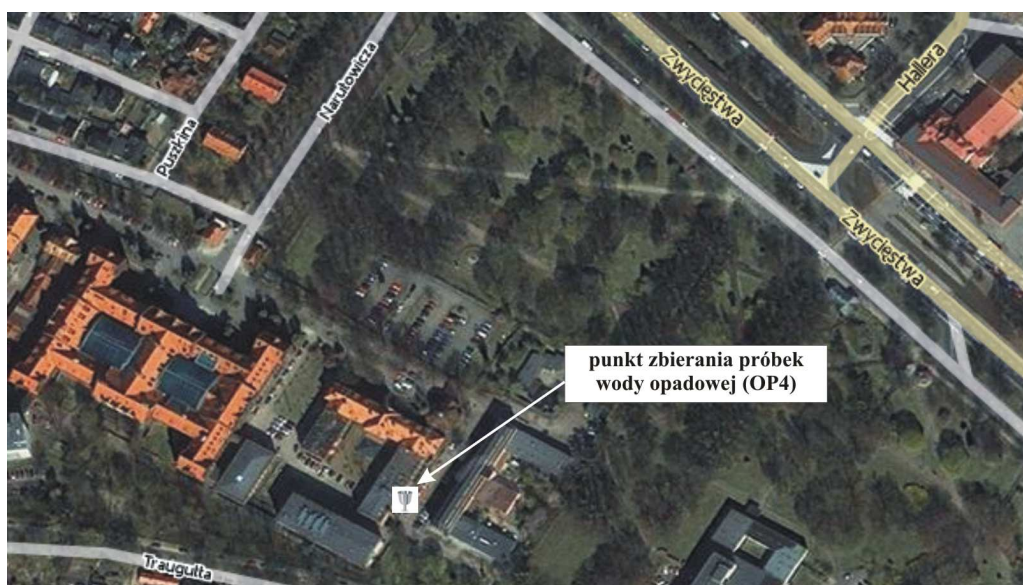


Rysunek 16. Lokalizacja miejsc zbierania próbek wody w okolicy Strzyży

### 2.1.2. Zbieranie próbek wód opadowych i spływnych z arterii komunikacyjnych oraz śniegu na obszarze aglomeracji trójmiejskiej oraz wzdłuż drogi krajowej nr 20

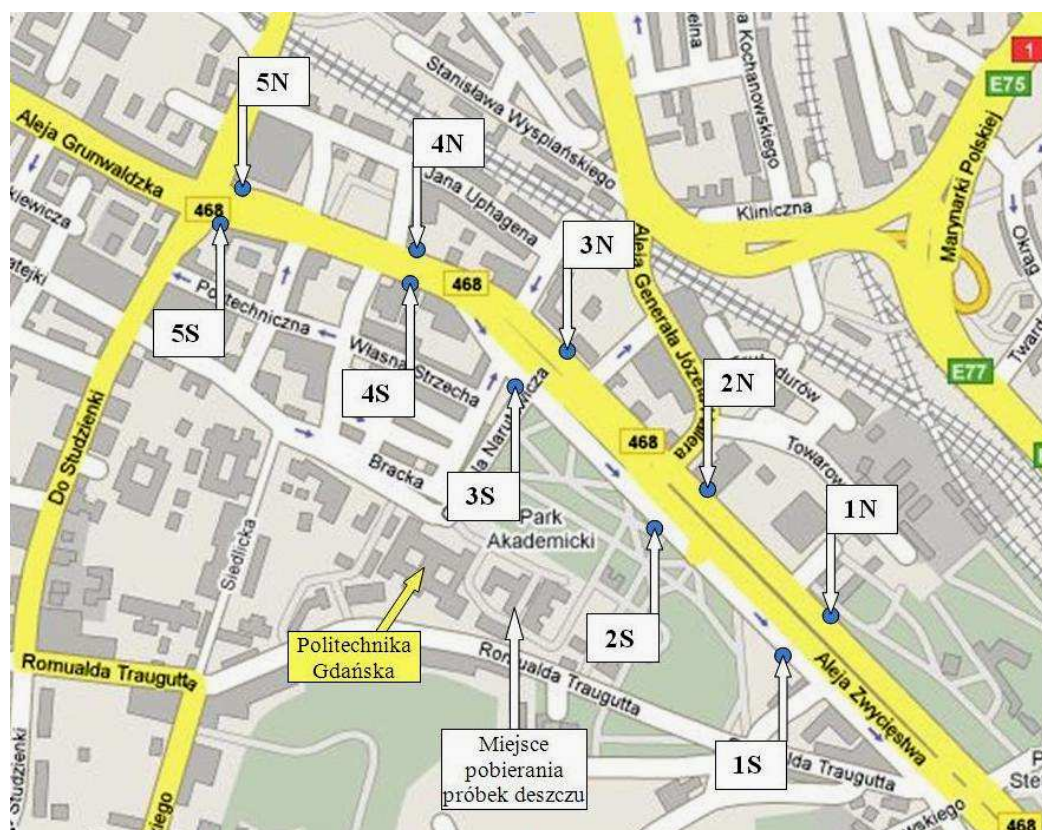
Próbki zbierano z wykorzystaniem analogicznych próbników i narzędzi, jak w przypadku próbek zbieranych wzdłuż Obwodnicy Trójmiejskiej.

Próbki opadu atmosferycznego (OP4) zbierane były na terenie Politechniki Gdańskiej, w miejscu osłoniętym od wiatru i oddalonym od głównych arterii miejskich (Rysunek 17). Woda opadowa zbierana była w dwóch okresach, 6-7.03.2008 i 10-12.03.2008. Intensywność opadu nie była mierzona.



Rysunek 17. Lokalizacja miejsca zbierania próbek opadu atmosferycznego (teren Politechniki Gdańskiej)

Wody spływne z arterii komunikacyjnej zbierane były dwukrotnie, 6.03.2008 i 12.03.2008, w 5 punktach wzdłuż głównej arterii komunikacyjnej- w gdańskiej dzielnicy Wrzeszcz- Alei Zwycięstwa i Alei Grunwaldzkiej (Rysunek 18). W każdym punkcie próbki zbierano po obu stronach jezdni, północnej (próbki 1N, 2N, 3N, 4N i 5N) i południowej (próbki 1S, 2S, 3S, 4S i 5S).



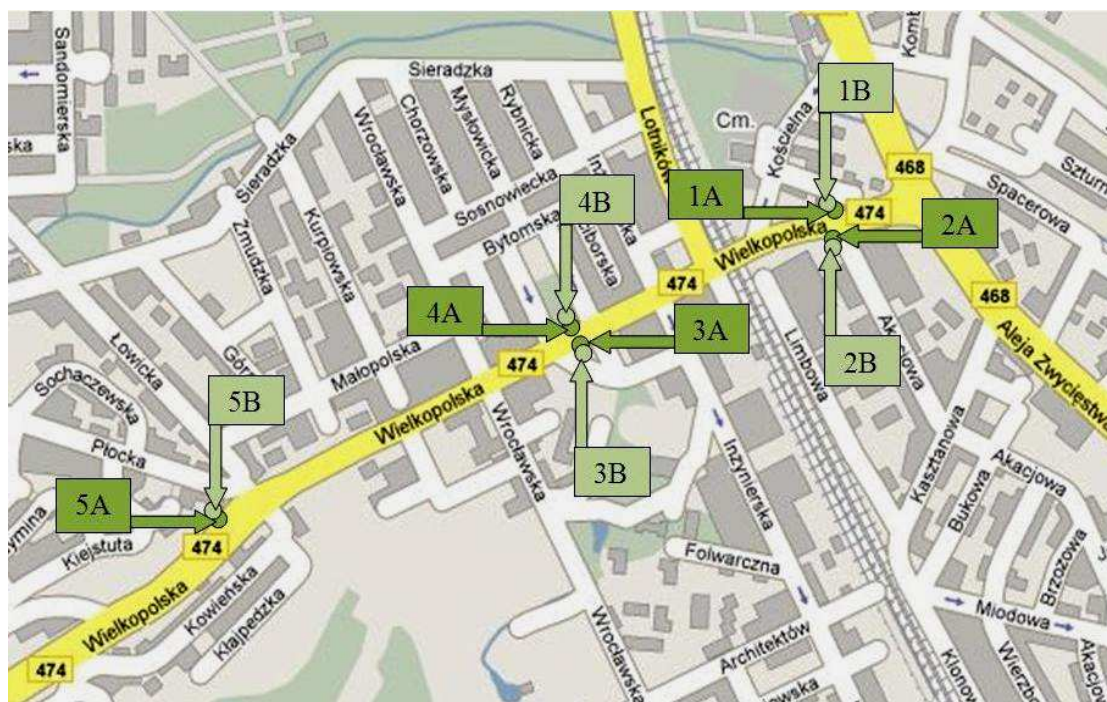
**Rysunek 18.** Lokalizacja miejsc zbierania próbek wód spływnych z arterii komunikacyjnych (Gdańsk Wrzeszcz)

Próbki śniegu zbierano do pojemników wykonanych z LDPE o pojemności 500 ml z wykorzystaniem łyżki z tworzywa sztucznego. Próbki pobierane były w 5 punktach, przy czym w każdym punkcie pobierano po dwie próbki- jedną bezpośrednio przy krawędzi jezdni (próbki 1A, 2A, 3A, 4A i 5A), natomiast drugą w odległości 5 m od krawędzi drogi (próbki 1B, 2B, 3B, 4B i 5B).

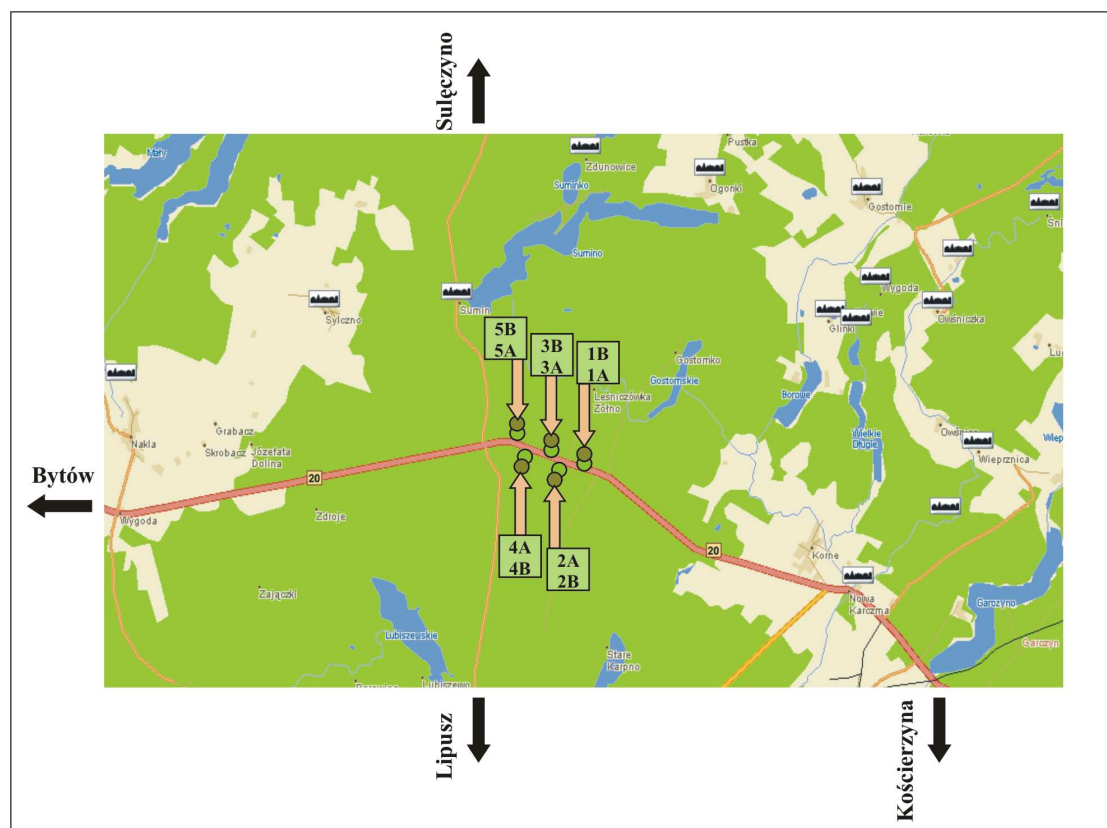
Zebrały zostały trzy serie próbek śniegu:

1. wzdłuż ulicy Wielkopolskiej (Gdynia) – 15.02.2008 (Rysunek 19),
2. przy drodze krajowej nr 20, na odcinku Kościerzyna-Bytów – 7.03.2008 (Rysunek 20),
3. wzdłuż Alei Zwycięstwa i Alei Grunwaldzkiej we Wrzeszczu (Gdańsk) – 19.03.2008 (Rysunek 21).

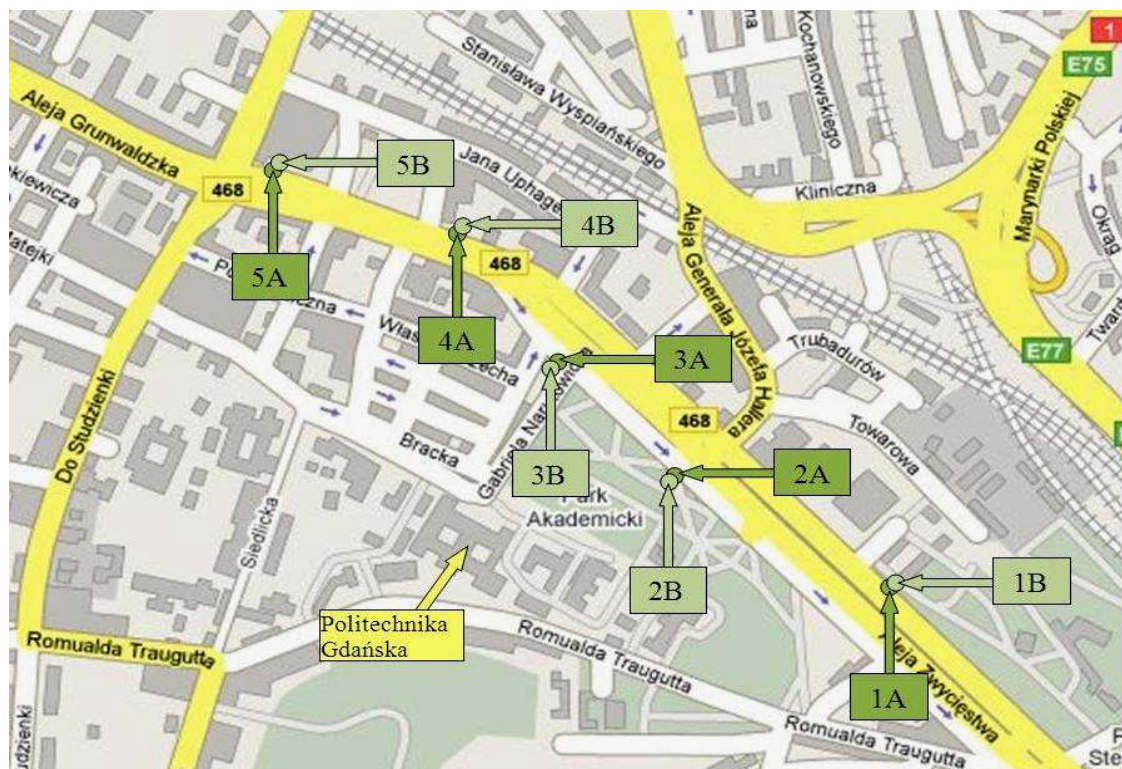




**Rysunek 19.** Lokalizacja miejsc zbierania próbek śniegu (Gdynia, ul. Wielkopolska)  
 A – próbki zbierane przy krawędzi jezdni, B – próbki zbierane w odległości 5 m od krawędzi jezdni.



**Rysunek 20.** Lokalizacja miejsc zbierania próbek śniegu (droga krajowa nr 20)  
 A – próbki zbierane przy krawędzi jezdni, B – próbki zbierane w odległości 5 m od krawędzi jezdni.



**Rysunek 21.** Lokalizacja miejsc zbierania próbek śniegu (Gdańsk Wrzeszcz).

A – próbki zbierane przy krawędzi jezdni, B – próbki zbierane w odległości 5 m od krawędzi jezdni.

## 2.2. Techniki oznaczania poszczególnych analitów oraz parametrów fizykochemicznych w zebranych próbkach wód atmosferycznych i powierzchniowych oraz śniegu

W tabeli 19 zestawiono zakresy oznaczalności poszczególnych technik wykorzystanych w trakcie badań zebranych próbek wód.

**Tabela 19.** Zakresy oznaczalności wykorzystywanych technik analitycznych

Analityczny parametr	Wymagana objętość próbki [ml]	Technika pomiarowa	Zakres oznaczalności	Granica oznaczalności metody	Precyzja [% RSD]
1	2	3	4	5	6
pH	3	pH-metria	0 ÷ 14	-	7
przewodność elektrolityczna	3	konduktometria	0 ÷ 100 mS·cm <sup>-1</sup>	-	10
TC	0,2	kulometria	-	0,10 mg C·l <sup>-1</sup>	2
TIC	2,0	kulometria	-	0,10 mg C·l <sup>-1</sup>	2
TOC	25	spektrofotometria	5 ÷ 80 mg C·l <sup>-1</sup>	0,10 mg C·l <sup>-1</sup>	3
formaldehid	3	spektrofotometria	0,02 ÷ 8,00 mg·l <sup>-1</sup>	0,020 mg·l <sup>-1</sup>	8
suma fenoli	10	spektrofotometria	0,025 ÷ 5,00 mg·l <sup>-1</sup>	0,025 mg·l <sup>-1</sup>	3
kationy	2	chromatografia jonowa	0,010 ÷ 50,0 mg·l <sup>-1</sup>	0,010 mg·l <sup>-1</sup>	1

**Tabela 19. ciąg dalszy**

1	2	3	4	5	6
aniony	2	chromatografia jonowa	0,010 ÷ 50,0 mg·l <sup>-1</sup>	Br <sup>-</sup> , F <sup>-</sup> , Cl <sup>-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> = 0,010 mg·l <sup>-1</sup> NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> = 0,05 mg·l <sup>-1</sup> PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> = 0,04 mg·l <sup>-1</sup>	1
metale*	2,5	spektrometria mas z plazmą wzbudzona indukcyjnie	0,001 µg·l <sup>-1</sup> ÷ 100 mg·l <sup>-1</sup>	Al= 2,0 µg·l <sup>-1</sup> Cd= 0,05 µg·l <sup>-1</sup> Co= 0,05 µg·l <sup>-1</sup> Cr= 0,10 µg·l <sup>-1</sup> Cu=0,10 µg·l <sup>-1</sup> Fe= 1,0 µg·l <sup>-1</sup> Mn= 0,01 µg·l <sup>-1</sup> Mo= 0,05 µg·l <sup>-1</sup> Ni= 0,2 µg·l <sup>-1</sup> Pb= 0,01 µg·l <sup>-1</sup> Pd= 0,05 µg·l <sup>-1</sup> Pt= 0,001 µg·l <sup>-1</sup> V= 0,10 µg·l <sup>-1</sup> Zn= 0,50 µg·l <sup>-1</sup>	2
Pt**	min. 100	spektrometria mas z plazmą wzbudzona indukcyjnie	5 ÷ 50	5,5 ng·l <sup>-1</sup>	17
Pd**				7,6 ng·l <sup>-1</sup>	14
Ru**				4,1 ng·l <sup>-1</sup>	19
Ir**				3,8 ng·l <sup>-1</sup>	16

\*oznaczenia wybranych metali przeprowadzono bezpośrednio w zebranych próbkach w Centralnym Laboratorium Chemicznym Państwowego Instytutu Geologicznego w Warszawie (granice wykrywalności poszczególnych analitów zostały oszacowane)

\*\*oznaczenia w przygotowanych ekstraktach przeprowadzono w Centralnym Laboratorium Chemicznym Państwowego Instytutu Geologicznego w Warszawie (granice wykrywalności zostały wyznaczone w procesie walidacji)

### 2.3. Optymalizacja techniki izolacji i wzbogacania platynowców obecnych w próbkach wody oraz śniegu.

Zgodnie z wymogami dobrej praktyki laboratoryjnej opracowanie nowej procedury analitycznej jest bezpośrednio związane z koniecznością przeprowadzenia procesu walidacji. Jednakże, zanim dana metodyka zostanie poddana ocenie, konieczne jest wykonanie odpowiednich badań optymalizacyjnych, czyli określenie selektywności na podstawie analizy próbek roztworów wzorcowych [238]. Podczas optymalizacji procedury oznaczania metali w próbkach środowiskowych (z wykorzystaniem techniki ICP-MS na etapie oznaczeń końcowych) uwzględniono następujące zagadnienia:



**Rysunek 22.** Widok ogólny aparatury stosowanej do oznaczania platynowców w próbkach wody i śniegu

- dobranie optymalnych warunków pomiarowych;



- oszacowanie wpływu substancji interferujących na wyniki oznaczeń metali w roztworach wzorcowych (substancje obecne we wzorcach, kwasach do oczyszczania sorbentów, roztworach eluentów oraz innych stosowanych w procedurze odczynnikach);
- określenie optymalnego postępowania analitycznego podczas oznaczania metali w próbkach rzeczywistych (z uwzględnieniem etapu usuwania występujących interferencji oraz wzbogacenia analitów z wykorzystaniem odpowiedniego wariantu techniki ekstrakcji do fazy stałej).

Zrealizowane badania wykazały, że bezpośrednie oznaczenie platyny oraz palladu w próbkach wody prowadzi do uzyskania wyników, które nie są w pełni miarodajne z analitycznego punktu widzenia. Przeprowadzenie analiz było w znacznym stopniu utrudnione ze względu na:

- obecność substancji interferujących;
- zbyt niskie poziomy zawartości platynowców w zebranych próbkach.

Warunkiem niezbędnym uzyskania wiarygodnych informacji o zawartości analitów w próbkach wody jest opracowanie odpowiedniej techniki ich izolacji i wzbogacania. Do przeprowadzenia tego etapu postanowiono wykorzystać technikę ekstrakcji do fazy stałej, charakteryzującą się wysokim współczynnikiem wzbogacenia oraz wymagającą niewielkich objętości eluentu potrzebnego do wymycia analitów zatrzymanych na złożu sorbentu. Na etapie oznaczeń końcowych zastosowano spektrometr mas z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (rysunek 22). W celu przeprowadzenia oznaczeń ilościowych wykorzystano technikę jednopunktowej kalibracji z korekcją matematyczną występujących interferencji. Dobrane optymalne warunki pomiaru zawartości platynowców z wykorzystaniem techniki *ICP-MS* przedstawiono w tabeli 17.

### 2.3.1. Przygotowanie roztworów wzorcowych i eluentów

Roztwory wzorcowe Pt, Pd, Rh, Ru i Ir sporządzano sposobem objętościowym przy użyciu handlowych roztworów wzorcowych przeznaczonych do techniki ICP ( $1000 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ ) oraz wody dejonizowanej jako rozpuszczalnika i doprowadzano do odpowiedniego pH z wykorzystaniem rozcieńczonych roztworów kwasu solnego (*Ultrapur*, Merck) oraz wodorotlenku sodu. Wzorce sporządzano codziennie i przechowywano w naczyniach polipropylenowych.

Roztwór tiomocznika o stężeniu  $1,0 \text{ mol/l}$  przygotowano odważając odpowiednią ilość odczynnika do kolbki i dopełniając do kreski wodą dejonizowaną. Sporządzony roztwór zakwaszono do  $\text{pH } 0,5 \div 1$  używając rozcieńczonego roztworu kwasu solnego (*Ultrapur*, Merck).

W procesie ekstrakcji do fazy stałej wykorzystano roztwory kwasu solnego o stężeniach  $0,5 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ,  $3 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$  oraz  $4 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ . W celu sporządzenia powyższych roztworów stosowano stężony (30 %) roztwór kwasu solnego (*Ultrapur*, Merck).

### 2.3.2. Przygotowanie kolumniek ekstrakcyjnych

Jako medium służące do wypełnienia kolumniek ekstrakcyjnych wykorzystywanych na etapie wzbogacania metali z grupy *PGE* zastosowano żel krzemionkowy modyfikowany grupami aminopropylowymi. Wykorzystano kolumniki ekstrakcyjne dostępne na rynku.

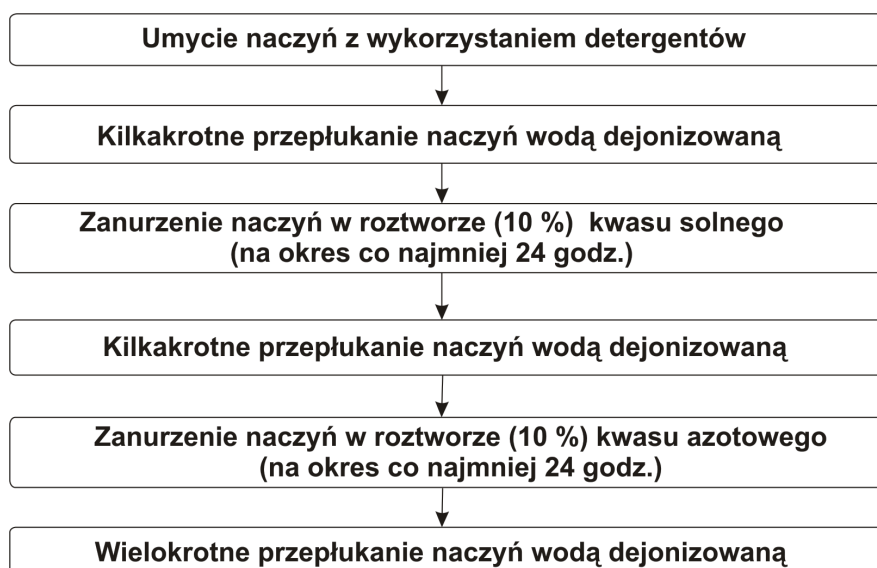
Na etapie izolacji analitów od substancji przeszkadzających obecnych w próbce zastosowano kationity- Dowex 50 Wx8 oraz SCX. Kolumniki zawierające złożę kationitu Dowex 50Wx8 wymagały wcześniejszego przygotowania. W pustych kolumnkach ekstrakcyjnych umieszczano teflonowe krążki filtracyjne, a następnie odważano odpowiednią ilość sorbenta (2g; 3g; 4g). Zastosowano również procedurę oczyszczania kolumniek wypełnionych w/w żywicami kationowymiennymi z wykorzystaniem roztworów kwasu solnego (*Suprapur*, Merck) oraz wody dejonizowanej.

### 2.3.3. Przygotowanie naczyń laboratoryjnych

W przypadku prowadzenia badań ukierunkowanych na oznaczanie śladowych ilości metali w zebranych próbkach, stosowanie właściwych naczyń i odpowiednie ich przygotowanie odgrywa ważną rolę, ze względu na procesy, jakim mogą ulec anality zawarte w próbce. Należą do nich:

- kontakt z powietrzem;
- reakcje ze składnikami mieszanin do mycia naczyń;
- procesy adsorpcji-desorpcji;
- procesy przenikania przez materiał naczynia i inne.

Schemat procedury stosowanej na etapie przygotowania naczyń wykorzystywanych w analizie metali z grupy platynowców przedstawiono na rysunku 23.



**Rysunek 23.** Schemat procedury przygotowania naczyń i pojemników wykorzystywanych w badaniach

### 2.3.4. Optymalizacja głównych parametrów techniki SPE

W procesie doboru optymalnych warunków procesu ekstrakcji przeprowadzono serię doświadczeń, których celem było stwierdzenie, w jakich warunkach możliwe jest uzyskanie maksymalnego odzysku i wysokiej wartości liczbowej współczynnika wzbogacenia analitu. Badaniom optymalizacyjnym poddano następujące parametry:

- rodzaj wypełnienia kolumnienek ekstrakcyjnych;
- sposób aktywacji wypełnienia;
- typ eluenta;
- objętość eluenta;
- masa złoża sorbentu;
- pH roztworu próbki.

Odzysk analitu definiowano jako stosunek uzyskanego stężenia analitu w eluacie ( $c_{rz}$ ) (na podstawie analizy próbki) do obliczonego stężenia analitu w eluacie ( $c_t$ ):

$$\text{Odzysk} = \frac{c_{rz}}{c_t} \cdot 100\% \quad (1)$$

Współczynnik wzbogacenia oszacowano jako stosunek uzyskanego stężenia analitu w eluacie ( $c_{rz}$ ) do rzeczywistego stężenia analitu w roztworze nanoszonym na kolumnę ( $c_k$ ):

$$\text{Współczynnik wzbogacenia} = \frac{c_{rz}}{c_k} \quad (2)$$

Oddzielenie metali z grupy platynowców od składników matrycy może być realizowane na dwa sposoby [26]:

- poprzez zatrzymanie analitów na odpowiednim sorbencie, podczas gdy substancje przeszkadzające przechodzą do wycieku z kolumnienki,
- poprzez zaadsorbowanie substancji przeszkadzających na kationicie, przy czym anality przechodzą przez kolumnę bez zatrzymania.

W pracy przeprowadzono badania efektywności obu z wymienionych sposobów usuwania substancji przeszkadzających przed etapem oznaczeń końcowych z wykorzystaniem techniki *ICP-MS*. Poniżej opisane zostało postępowanie optymalizacyjne, natomiast w tabeli 20 krótko scharakteryzowano przeprowadzone doświadczenia.

### 2.3.5. Optymalizacja procedury wzbogacania platynowców obecnych w próbkach wody.

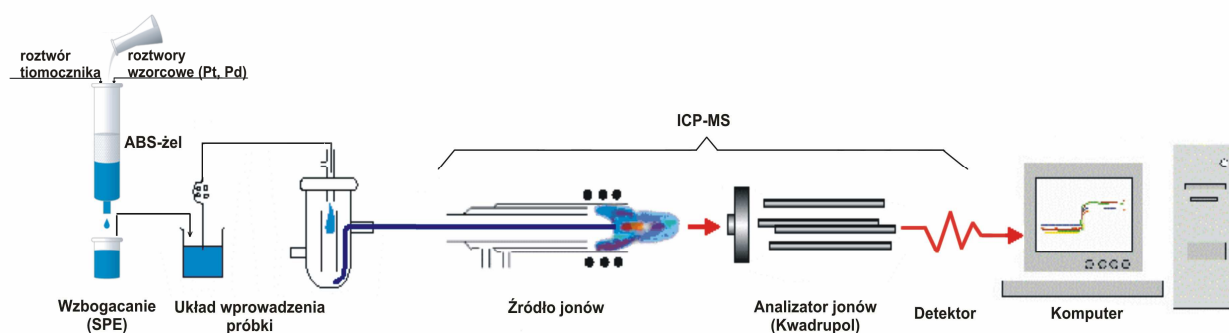
Wybór odpowiedniego eluenta jest jednym z najważniejszych elementów opracowania efektywnej techniki wzbogacania z wykorzystaniem procesu ekstrakcji do fazy stałej. Tiomocznik jest powszechnie stosowanym związkem w badaniach z zakresu chemii platynowców. Początkowo był stosowany jako odczynnik strącający [239], by w późniejszym okresie stać się skutecznym czynnikiem umożliwiającym elucję platynowców z sorbentów różnego typu [123, 240-243]. Z platyną i palladem tworzy on dodatnio naładowane kompleksy, odpowiednio  $[\text{Pt}(\text{NH}_2\text{CSNH}_2)_6]^{4+}$  oraz  $[\text{Pd}(\text{NH}_2\text{CSNH}_2)_4]^{2+}$  [123].

Żel krzemionkowy jest jednym z najbardziej rozpowszechnionych sorbentów w chemii analitycznej. Wyróżnia się następującymi cechami [244]:

- duża powierzchnia właściwa,
- niewrażliwość na wysokie temperatury,
- odporność na odkształcenia,
- duża wytrzymałość mechaniczna,
- możliwość uzyskania (na drodze syntezy) sorbentu o zróżnicowanych parametrach chemicznych.

Modyfikacja żelu krzemionkowego grupami aminopropyłowymi wpływa na zwiększenie intensywności procesu wymiany masy pomiędzy eluentem a złożem oraz poprawia jego selektywność jako adsorbenta [245].

Biorąc pod uwagę zebrane w trakcie studiów literaturowych informacje zdecydowano się zastosować żel krzemionkowy modyfikowany grupami aminopropyłowymi (*ABS-żel*) jako wypełnienie kolumnienek oraz 1,0 molowy roztwór tiomocznika w kwasie solnym jako eluent. Wybór taki podyktowany był osiąganymi wysokimi współczynnikami odzysku oraz łatwą dostępnością omawianych odczynników. Schemat postępowania analitycznego przedstawiono na rysunku 24.



**Rysunek 24.** Schemat procedury oznaczania metali z grupy platynowców z wykorzystaniem techniki *SPE* na etapie wzbogacenia analitów

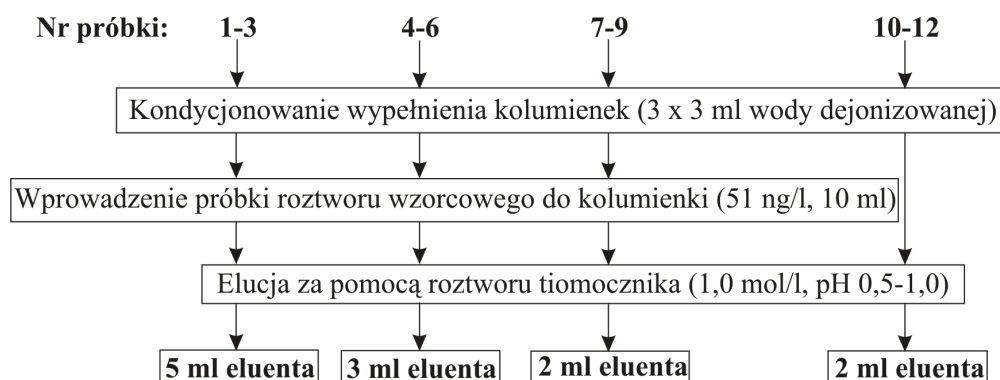
### **Doświadczenie nr 1**

Objętość stosowanego eluenta jest bardzo istotnym parametrem w technice ekstrakcji do fazy stałej. W toku doświadczenia zbadano wpływ objętości eluenta na efektywność procesu desorpcji analitów. Uzyskane na podstawie zrealizowanego doświadczenia informacje analityczne pozwoliły stwierdzić, że efektywna elucja platyny ze złoża kolumnienki ekstrakcyjnej zachodzi przy zastosowaniu roztworu eluenta (tiomocznik) o objętości 2 ml. Przeprowadzenie oznaczenia palladu w eluacie było niemożliwe, ze względu na obecność substancji przeszkadzających. Sposób postępowania w omawianym doświadczeniu

Tabela 20. Podstawowe dane o poszczególnych doświadczeniach optymalizacyjnych.

Nr doświadczenia	Cel	Sposób realizacji	Wnioski
1	Dobranie optymalnych warunków procesu wzbogacania platyny i palladu w próbkach wody	<ul style="list-style-type: none"> <li>&gt; dobranie odpowiedniego wypełnienia kolumniek ekstrakcyjnych oraz eluenta;</li> <li>&gt; sprawdzenie optymalnej objętości eluenta.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>&gt; zastosowanie jako sorbenta żelu krzemionkowego modyfikowanego grupami aminopropylowymi, oraz jako eluenta- roztworu tiomocznika w kwasie solnym umożliwiło uzyskanie wysokiego współczynnika wzbogacenia platyny;</li> <li>&gt; efektywna elucja platyny zachodziła przy objętości wynoszącej 2 ml roztworu tiomocznika, przy czym wyższe objętości eluenta pozwalały na uzyskanie wyników bardziej powtarzalnych;</li> <li>&gt; oznaczenie palladu z dużą precyzją nie było możliwe ze względu na obecność substancji przeszkadzających.</li> </ul>
2		<ul style="list-style-type: none"> <li>&gt; sprawdzenie powtarzalności procesu wzbogacania analitów;</li> <li>&gt; zbadanie efektywności procesu sorpcji platyny z wykorzystaniem wzorców o dużej objętości (zblizonej do objętości próbek rzeczywistych);</li> <li>&gt; sprawdzenie objętości przebiecia stosowanych kolumniek.</li> </ul>	
3	Zmodyfikowanie opracowanej techniki wzbogacania, poprzez uzupełnienie jej o dodatkowy etap rozdzielania związków interferujących od analitów na żywicy kationowymiennej	<ul style="list-style-type: none"> <li>&gt; dobór odpowiedniego wypełnienia kolumniek ekstrakcyjnych;</li> <li>&gt; dobór eluenta umożliwiającego przeprowadzenie analitów w formę chlorokompleksów (tak, aby nie ulegały sorpcji na kationicie);</li> <li>&gt; sprawdzenie optymalnej objętości eluenta;</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>&gt; dobrane warunki prowadzenia procesu wzbogacania i izolacji analitów umożliwiły uzyskanie wysokiego współczynnika wzbogacenia dla platyny;</li> <li>&gt; wykorzystanie kwasu solnego jako eluenta na etapie wzbogacania platynowców pozwoliło na przeprowadzenie ich w postaci chlorokompleksów, przez co nie ulegały one późniejszej sorpcji na kationicie;</li> <li>&gt; zastosowanie dodatkowego etapu izolacji z wykorzystaniem złoża (3 g) żywicy kationowymiennej DOWEX 50 Wx8 (grupa aktywna-kwas sulfonowy) pozwoliło na zmniejszenie zawartości jonów przeszkadzających o 99 %;</li> <li>&gt; oznaczenie palladu z wykorzystaniem opracowanej procedury nie było możliwe, głównie ze względu na niewystarczającą czystość wykorzystanych odczynników.</li> </ul>
4		<ul style="list-style-type: none"> <li>&gt; dobranie optymalnej masy kationitu (umożliwiającej ilościowe usunięcie substancji przeszkadzających);</li> </ul>	
5		<ul style="list-style-type: none"> <li>&gt; zbadanie możliwości zastosowania opracowanej techniki izolacji i wzbogacania do próbek o wysokiej zawartości analitów;</li> <li>&gt; zbadanie efektywności usuwania substancji przeszkadzających na sorbencie kationowyminnym.</li> </ul>	
6	Sprawdzenie przydatności opracowanej techniki izolacji i wzbogacania do oznaczania innych metali z grupy PGE tj. rodu, rutenu i irydu	<ul style="list-style-type: none"> <li>&gt; zastosowanie certyfikowanych roztworów o najwyższej jakości (odczynniki ultraczyste);</li> <li>&gt; zbadanie wpływu pH próbki wprowadzanej do kolumniki ekstrakcyjnej oraz objętości eluenta na odzysk platynowców (zarówno na etapie wzbogacania, jak i izolacji analitów).</li> </ul>	<p><b>Modyfikowany żel krzemionkowy</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>&gt; w przypadku platyny, palladu, rutenu i irydu optymalnym pH próbki roztworu wzorcowego wprowadzanego do kolumniki ekstrakcyjnej jest wartość <math>\text{pH} &gt; 6</math>;</li> <li>&gt; optymalna objętość elucji dla platyny i rutenu wynosiła 5 ml, natomiast odzysk palladu i irydu istotnie wzrastał przy zastosowaniu większej objętości eluenta (7 ml).</li> </ul> <p><b>Dowex 50 Wx8 oraz SCX</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>&gt; optymalnym pH próbki roztworu wzorcowego wprowadzanego do kolumniki ekstrakcyjnej wydaje się wartość <math>\text{pH} \approx 0,8</math> w przypadku platyny oraz irydu, natomiast najwyższy odzysk palladu i rutenu uzyskano dla <math>\text{pH} \approx 1,9</math>;</li> <li>&gt; w badanym zakresie pH rod ulegał sorpcji na powierzchni kationitu;</li> <li>&gt; optymalna objętość elucji dla Pt, Ru i Ir wynosiła 7 ml, jedynie w przypadku palladu zastosowanie większej objętości eluenta powodowało zmniejszenie jego odzysku (prawdopodobnie ze względu na wypłukiwanie substancji przeszkadzających).</li> </ul>

przedstawiono schematycznie na rysunku 25, natomiast uzyskane wyniki przedstawiono w tabeli 21. Stężenie analitu w próbce roztworu wzorcowego wprowadzanego do kolumnienki ekstrakcyjnej, uzyskanego poprzez dodanie do próbki wody opadowej znanej ilości analitu, sprawdzane było z wykorzystaniem techniki *ICP-MS*



**Rysunek 25.** Schemat procesu wzbogacania Pt na złożu modyfikowanego żelu krzemionkowego (przy pH  $\approx$  4÷5)

**Tabela 21.** Wyniki uzyskane trakcie badań procesu wzbogacania platyny z wykorzystaniem złoża modyfikowanego żelu krzemionkowego

Nr próbki	Charakterystyka próbki	Stężenie Pt w eluacie (wartość teoretyczna) [ng·l <sup>-1</sup> ]	Średnie stężenie Pt w eluacie (wartość oznaczona) [ng·l <sup>-1</sup> ]	Odzysk [%]	
1	Próbki roztworu wzorcowego o objętości 10 ml i stężeniu analitu 51 ng·l <sup>-1</sup> (0,51 ng Pt)	102	107	104,9 ± 8,1	
2					
3					
4		Próbki ślepe	-	19	-
5					
6					
7					
8					
9					
10					
11					
12					

Obliczając zawartość platyny w próbkach 1-9 od uzyskanego wyniku odjęto wartość tła (uśredniona zawartość Pt w próbkach ślepych).

### Doświadczenie nr 2

W analizie próbek wodnych z wykorzystaniem techniki ekstrakcji do fazy stałej kluczową rolę odgrywa objętość próbki przeznaczanej do badań. W tym celu zbadano wpływ objętości próbki wprowadzanej do kolumnienki ekstrakcyjnej na odzysk analitów. Ze względu na to, że w warunkach rzeczywistych etap wzbogacania będzie prowadzony z próbek wody o większej objętości (rzędu kilkuset mililitrów), zbadano efektywność procesu sorpcji platynowców stosując następujące próbki roztworów wzorcowych:

- próbki roztworu wzorcowego o objętości 10 ml i stężeniu analitu 50 ng·l<sup>-1</sup>;

- próbki roztworu wzorcowego o objętości 250 ml i stężeniu analitu  $2 \text{ ng}\cdot\text{l}^{-1}$  (co po przeliczeniu daje taką samą ilość analitu jak w 10 ml roztworu wzorca o stężeniu  $50 \text{ ng}\cdot\text{l}^{-1}$ , czyli  $0,5 \text{ ng Pt}$ ).
- próbki roztworu wzorcowego o objętości 250 ml i stężeniu analitu  $29,5 \text{ ng}\cdot\text{l}^{-1}$ .

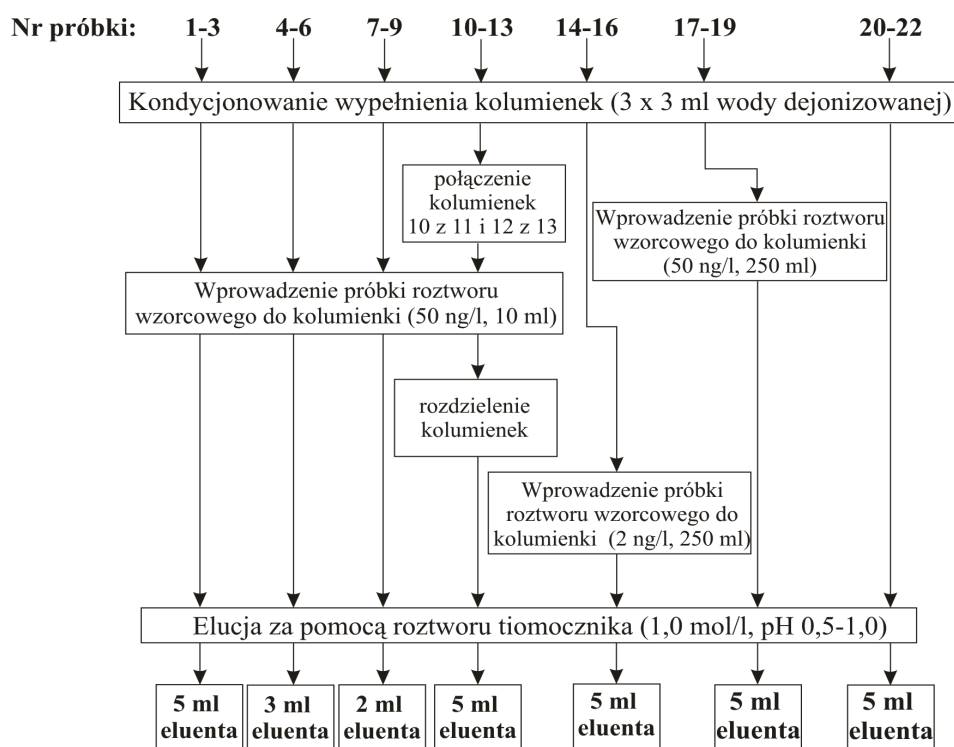
Zawartości platynowców w stosowanych roztworach wzorcowych, uzyskanych poprzez dodanie do próbki wody opadowej znanych ilości analitu, sprawdzane były z wykorzystaniem techniki ICP-MS.

Kolejnym etapem optymalizacji było sprawdzenie powtarzalności przebiegu procesu wzbogacania analitów. W tym celu powtórzono doświadczenie nr 1, stosując roztwory eluenta o tej samej objętości. Ponadto sprawdzono objętość przebiecia stosowanych kolumniek. Na rysunku 26 przedstawiono schematycznie poszczególne etapy procedury, natomiast w tabeli 22 zestawiono otrzymane wyniki. Na podstawie ich analizy stwierdzono, że powtarzalne wyniki zapewnia stosowanie roztworów eluenta o objętości powyżej 2 ml (3 ml, 5 ml). Ponadto w badanym zakresie stężeń nie zaobserwowano zjawiska przebiecia złoża stosowanych kolumniek ekstrakcyjnych.

**Tabela 22.** Wyniki uzyskane w trakcie badań procesu wzbogacania platyny z wykorzystaniem złoża modyfikowanego żelu krzemionkowego

Nr próbki	Charakterystyka próbki	Stężenie Pt w eluacie (wartość teoretyczna) [ $\text{ng}\cdot\text{l}^{-1}$ ]	Średnie stężenie Pt w eluacie (wartość oznaczona) [ $\text{ng}\cdot\text{l}^{-1}$ ]	Wartość współczynnika wzbogacenia	Odzysk [%]
1					
2		59	57	2	$97 \pm 16$
3					
4	Próbki roztworu wzorcowego o objętości 10 ml i stężeniu analitu $29,5 \text{ ng}\cdot\text{l}^{-1}$	97	101	3,3	$103,8 \pm 4,4$
5					
6					
7					
8					
9					
10		59	62	2	$105 \pm 12$
12					
9	Próbki roztworu wzorcowego umożliwiające sprawdzenie objętości przebiecia	-	16	-	-
13					
14	Próbki roztworu wzorcowego o objętości 250 ml i stężeniu analitu $2 \text{ ng}\cdot\text{l}^{-1}$	100	80	50	$80 \pm 11$
15					
16					
17	Próbki roztworu wzorcowego o objętości 250 ml i stężeniu analitu $50 \text{ ng}\cdot\text{l}^{-1}$	2500	2030	50	$81 \pm 7,6$
18					
19					
20					
21	Próbki ślepe	-	29	-	-
22					

Obliczając zawartość platyny w próbkach od 1-12, 14-19 od uzyskanego wyniku odjęto wartość tła (uśredniona zawartość Pt w próbkach ślepych).



**Rysunek 26.** Schemat operacji wzbogacania Pt i Pd na złożu modyfikowanego żelu krzemionkowego (przy  $\text{pH} \approx 4\div 5$ )

Ze względu na brak odpowiednich materiałów odniesienia uzyskane wyniki posłużyły do oszacowania precyzji oznaczeń. Na rysunku 27 przedstawiono odzyski analitów z poszczególnych próbek roztworów wzorcowych z podaniem wartości rozszerzonej niepewności. Przedstawione wyniki stanowią średnią arytmetyczną z przynajmniej trzech powtórzeń dla każdego ze sprawdzanych parametrów. Wartość rozszerzonej niepewności obliczono na podstawie następujących wzorów:

$$u(R) = \frac{\sqrt{M}}{N} \cdot 2 \quad (3)$$

$$M = \left( \frac{s}{\sqrt{n}} \right)^2 + u(x_{CRM})^2 \quad (4)$$

$$N = \frac{\left( \bar{x}_s + x_m \right)}{2} \quad (5)$$

$$u(x_{CRM}) = \frac{u(x_m)}{\sqrt{3}} \quad (6)$$

gdzie:

$s$ - odchylenie standardowe serii wyników oznaczeń stężenia platyny w ekstraktach,

$n$ - liczba próbek poddanych ekstrakcji,

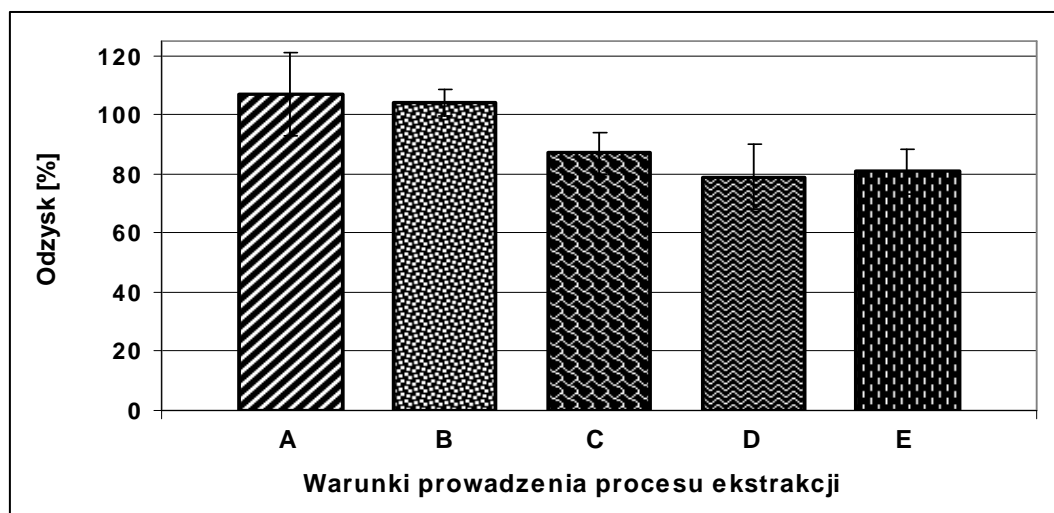
$\bar{x}_s$  - uzyskane średnie stężenie Pt w ekstrakcie

$x_m$  - oczekiwane stężenie Pt w ekstrakcie



Wartość niepewności wyznaczenia oczekiwanego stężenia platyny w ekstrakcie ( $u(x_m)$ ) obliczono w sposób uproszczony, przyjmując że wartość ta wynosi 0,5 % (tyle samo ile wynosi niepewność wyznaczenia stężenia platyny w pierwotnym roztworze wzorcowym, podana przez producenta)

Stwierdzono, że zastosowanie próbek o większej objętości wpływa na zmniejszenie odzysku, aczkolwiek nadal są to wartości wystarczająco wysokie dla przeprowadzenia procesu wzbogacania. Na rysunku 22 przedstawiono odzysk analitu ze złoża sorpcyjnego dla różnych warunków prowadzenia procesu wzbogacania.



**Rysunek 27.** Odzysk platyny na złożu modyfikowanego żelu krzemionkowego

**A-** 10 ml próbki ( $29,5 \text{ ng Pt}\cdot\text{l}^{-1}$ , pH 4-5), 5 ml eluenta; **B-** 10 ml próbki ( $29,5 \text{ ng Pt}\cdot\text{l}^{-1}$ , pH 4-5), 3 ml eluenta; **C-** 10 ml próbki ( $29,5 \text{ ng Pt}\cdot\text{l}^{-1}$ , pH 4-5), 2 ml eluenta; **D-** 250 ml próbki ( $2 \text{ ng Pt}\cdot\text{l}^{-1}$ , pH 4-5), 5 ml eluenta; **E-** 250 ml próbki ( $50 \text{ ng Pt}\cdot\text{l}^{-1}$ , pH 4-5), 5 ml eluenta.

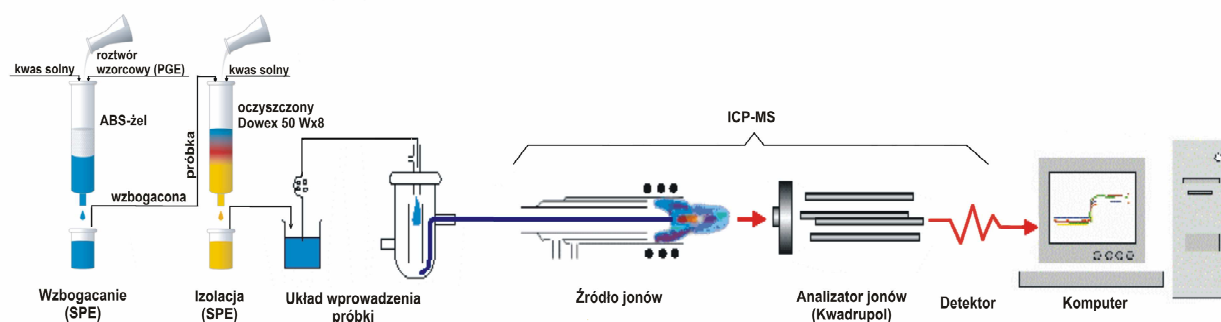
W trakcie prowadzonych doświadczeń sprawdzano również wpływ potencjalnych interferentów (w szczególności  $\text{Hf}^{4+}$ ) na wynik oznaczenia platyny. Ze względu na bardzo niskie stężenie hafnu w badanych nie było potrzeby zastosowania równań korekcyjnych. Z kolei przeprowadzenie precyzyjnych oznaczeń palladu w eluacie było niemożliwe, ze względu na obecność zbyt dużej ilości substancji przeszkadzających.

### 2.3.6. Optymalizacja procedury izolacji i wzbogacania platynowców w próbkach wody

Wykorzystanie techniki ICP-MS w analityce platynowców może prowadzić do uzyskania zawyżonych wyników stężeń tych metali, na skutek wpływu jonów interferujących, pochodzących od składników matrycy. Korekcja matematyczna, polegająca na oszacowaniu udziału sygnału danego jonu interferującego w wielkości sygnału analitycznego, może być z sukcesem stosowana do eliminacji interferencji podczas oznaczania platyny z wykorzystaniem techniki ICP-MS, jednakże najczęściej jest niewystarczająca podczas oznaczania palladu. Z tego względu zdecydowano się na zmodyfikowanie opracowanej procedury poprzez uzupełnienie jej o dodatkowy etap izolacji analitów. W tym celu

wykorzystano i porównano dwie żywice polistyrenowe, których powierzchnie były zmodyfikowane za pomocą kwasu sulfonowego - Dowex 50 Wx8 oraz SCX. Jako eluent wykorzystano 0,5 mol/l kwas solny o najwyższej czystości. Zastosowanie kationitu Dowex 50 Wx8 lub kationitu SCX na etapie izolacji analitów od jonów przeszkadzających wymagało przeprowadzenia platynowców w formę chlorokompleksów, przed ich wprowadzeniem na złożę sorpcyjne w kolumnie. Z tego względu na etapie wzbogacania roztwór tiomocznika zastąpiono kwasem solnym ( $3,0 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ). Stężenia wyjściowe stosowanych roztworów wzorcowych uzyskanych poprzez dodanie do próbki wody opadowej znanych ilości analitu, a także czystość stosowanych odczynników sprawdzane były z wykorzystaniem techniki ICP-MS.

Schemat procesu wzbogacania i izolacji analitów (po modyfikacji) przedstawiono na rysunku 28.



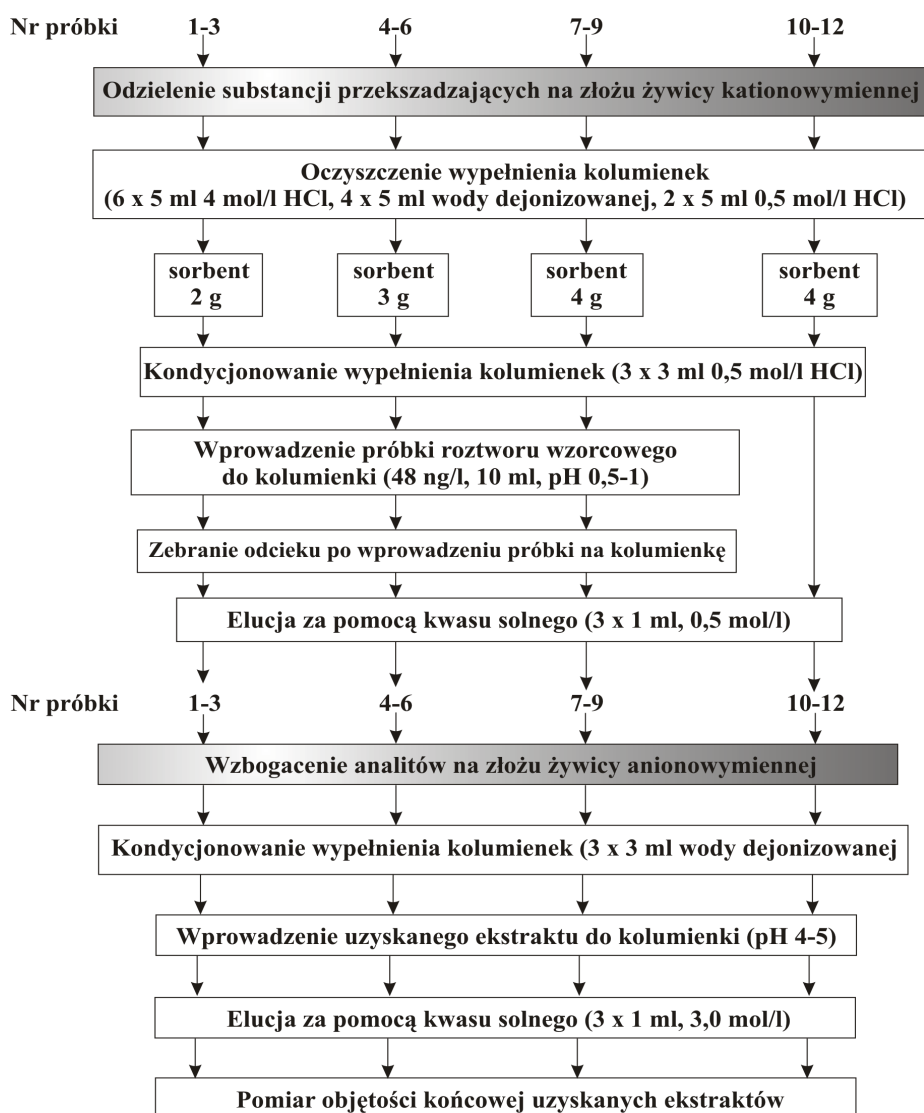
**Rysunek 28.** Schemat procedury oznaczania metali z grupy platynowców z wykorzystaniem techniki *SPE* na etapie izolacji i wzbogacania analitów

### **Doświadczenie nr 3 i 4**

W doświadczeniu nr 3 i 4 na etapie elucji platynowców z kolumniek wypełnionych żywicą anionowymienną zastosowano roztwór kwasu solnego. Umożliwiło to przeprowadzenie platynowców w formę chlorokompleksu, przez co nie ulegały one późniejszej sorpcji na powierzchni kationitu. Sprawdzone dwa warianty prowadzenia procesu:

- 1) etap izolacji substancji przeszkadzających poprzedza etap wzbogacania analitów,
- 2) etap wzbogacania analitów poprzedza etap izolacji substancji przeszkadzających.

Przeprowadzenie etapu izolacji i wzbogacania według schematu postępowania zastosowanego w doświadczeniu 3 (rysunek 29) umożliwia izolację analitów od substancji przeszkadzających (ulegają one zatrzymaniu na kationicie), przed przeprowadzeniem etapu wzbogacania i ma zastosowanie dla próbek o małej objętości (np. ekstraktów po mineralizacji). W tabeli 23 przedstawiono wyniki oznaczeń stężenia platyny w otrzymanych próbkach ekstraktów.



**Rysunek 29.** Schemat procesu wzbogacania Pt i Pd na złożu modyfikowanego żelu krzemionkowego ze wcześniejszym oddzieleniem pozostałych składników matrycy próbki na złożu żywicy kationowymiennej (Dowex 50 Wx8)

Uzyskanie wysokiego stopnia wzbogacenia analitów w wyniku ekstrakcji próbek wody z wykorzystaniem techniki *SPE* wiąże się zwykle z zastosowaniem próbek o dużej objętości (rzędu kilkuset mililitrów), dlatego też opracowano schemat prowadzenia procesu ekstrakcji przedstawiony schematycznie na rysunku 30. Składa się on z następujących etapów:

- 1) Kondycjonowanie kolumniek wypełnionych złożem żelu krzemionkowego modyfikowanego grupami aminopropylowymi
  - 2) Wprowadzenie do kolumniki ekstrakcyjnej badanej próbki
  - 3) Elucja analitów z wykorzystaniem roztworu kwasu solnego ( $3,0 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ )
  - 4) Oczyszczenie kolumniek wypełnionych kationitem
  - 5) Wprowadzenie uzyskanego ekstraktu na złożę kationitu i jednoczesne zbieranie odcieku
  - 6) Odmycie zaadsorbowanych analitów z wykorzystaniem roztworu kwasu solnego ( $0,5 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ )
- Wzbogacenie analitów** (bracketed next to steps 1-3)  
**Isolacja analitów od substancji przeszkadzających** (bracketed next to steps 4-6)

**Tabela 23.** Wyniki uzyskane w trakcie badań procesu izolacji i wzbogacania platyny z wykorzystaniem żywic jonowymiennych

Nr próbki	Charakterystyka próbki	Stężenie Pt w eluacie (wartość teoretyczna) [ng·l <sup>-1</sup> ]	Średnie stężenie Pt w eluacie (wartość oznaczona) [ng·l <sup>-1</sup> ]	Odzysk [%]
1	Próbki roztworu wzorcowego o objętości 10 ml i stężeniu analitu 48 ng·l <sup>-1</sup> , (2g kationitu)	158,4	154,4	97,5 ± 8,5
2				
3				
3	Próbki roztworu wzorcowego o objętości 10 ml i stężeniu analitu 48 ng·l <sup>-1</sup> , (3g kationitu)	158,4	141,1	89,1 ± 5,5
5				
6				
7	Próbki roztworu wzorcowego o objętości 10 ml i stężeniu analitu 48 ng·l <sup>-1</sup> , (4g kationitu)	158,4	117,6	74 ± 4,4
8				
9				
10	Próbki ślepe (4g kationitu)	-	31,5	-
11				
12				

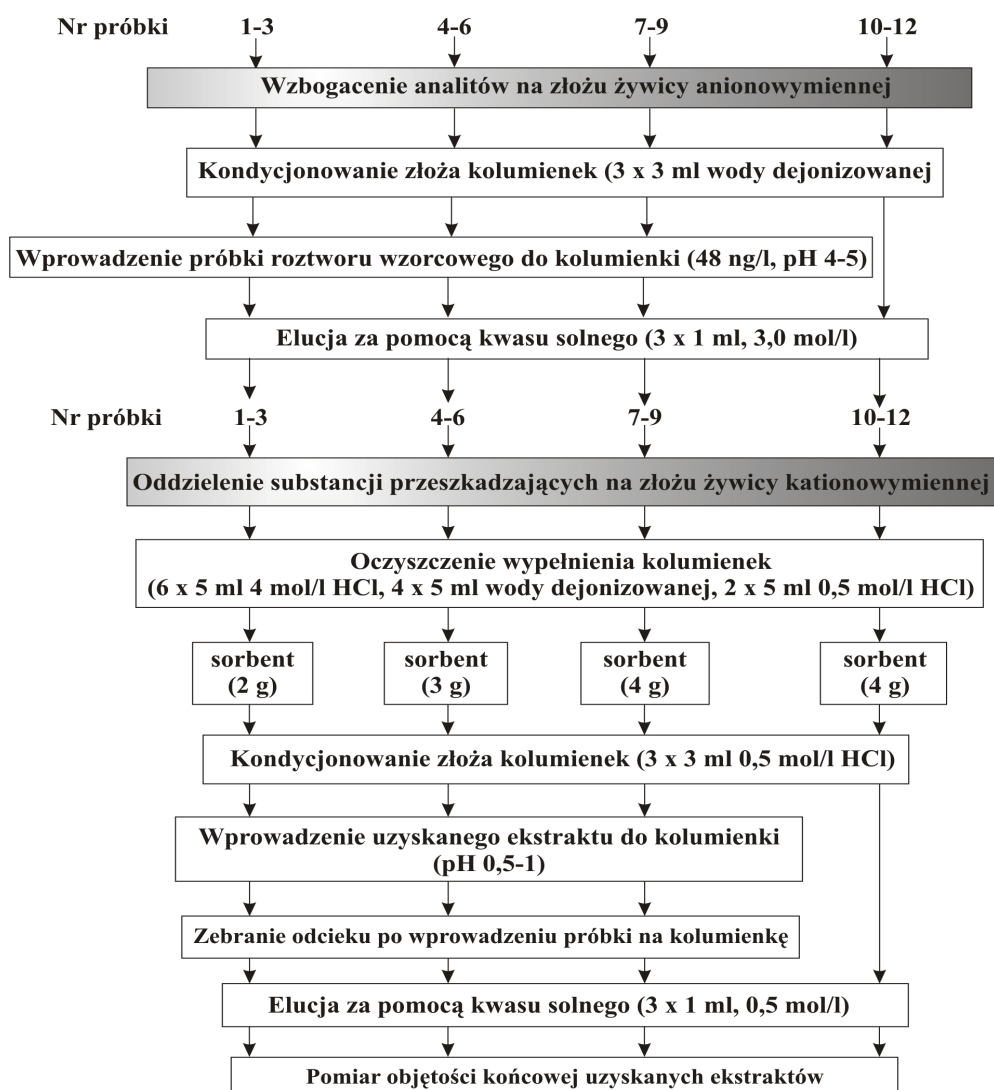
Obliczając zawartość platyny w próbkach od 1-9 od uzyskanego wyniku odjęto wartość tła (uśredniona zawartość Pt w próbkach ślepych).

W wyniku zastosowania opisanej procedury uzyskano odzysk platyny rzędu 56 % i 68 %. Wyniki oznaczeń analitu uzyskane na podstawie przeprowadzonego doświadczenia przedstawiono w tabeli 24. Wyniki oznaczeń palladu nie zostały tutaj zamieszczone ze względu na ich niepowtarzalność, wynikającą prawdopodobnie z niewystarczającej czystości stosowanych eluentów (*Suprapur, Merck*) oraz niewłaściwie dobranych parametrów procesu izolacji i wzbogacania (*objętość roztworów wykorzystywanych na etapie elucji, pH próbki*).

**Tabela 24.** Wyniki uzyskane w trakcie badań procesu wzbogacania i izolacji platyny z wykorzystaniem żywic jonowymiennych

Nr próbki	Charakterystyka próbki	Stężenie Pt w eluacie (wartość teoretyczna) [ng·l <sup>-1</sup> ]	Średnie stężenie Pt w eluacie (wartość oznaczona) [ng·l <sup>-1</sup> ]	Odzysk [%]
1	Próbki roztworu wzorcowego o objętości 10 ml i stężeniu 48 ng·l <sup>-1</sup> (2g kationitu)	62,4	34,7	55,6 ± 7,1
2				
3				
4	Próbki roztworu wzorcowego o objętości 10 ml i stężeniu 48 ng·l <sup>-1</sup> (3g kationitu)	60,0	40,8	68,0 ± 11,8
5				
6				
7	Próbki roztworu wzorcowego o objętości 10 ml i stężeniu 48 ng·l <sup>-1</sup> (4g kationitu)	59	37,5	63,6 ± 10,2
8				
9				
10	próbki ślepe (4g kationitu)	-	25	-
11				
12				

Obliczając zawartość platyny w próbkach od 1-9 od uzyskanego wyniku odjęto wartość tła (uśredniona zawartość Pt w próbkach ślepych).



**Rysunek 30.** Schemat procesu wzbogacania Pt i Pd na złożu modyfikowanego żelu krzemionkowego i oddzielenia pozostałych składników matrycy na złożu żywicy kationowymiennej (Dowex 50 Wx8)

### Doświadczenie nr 5

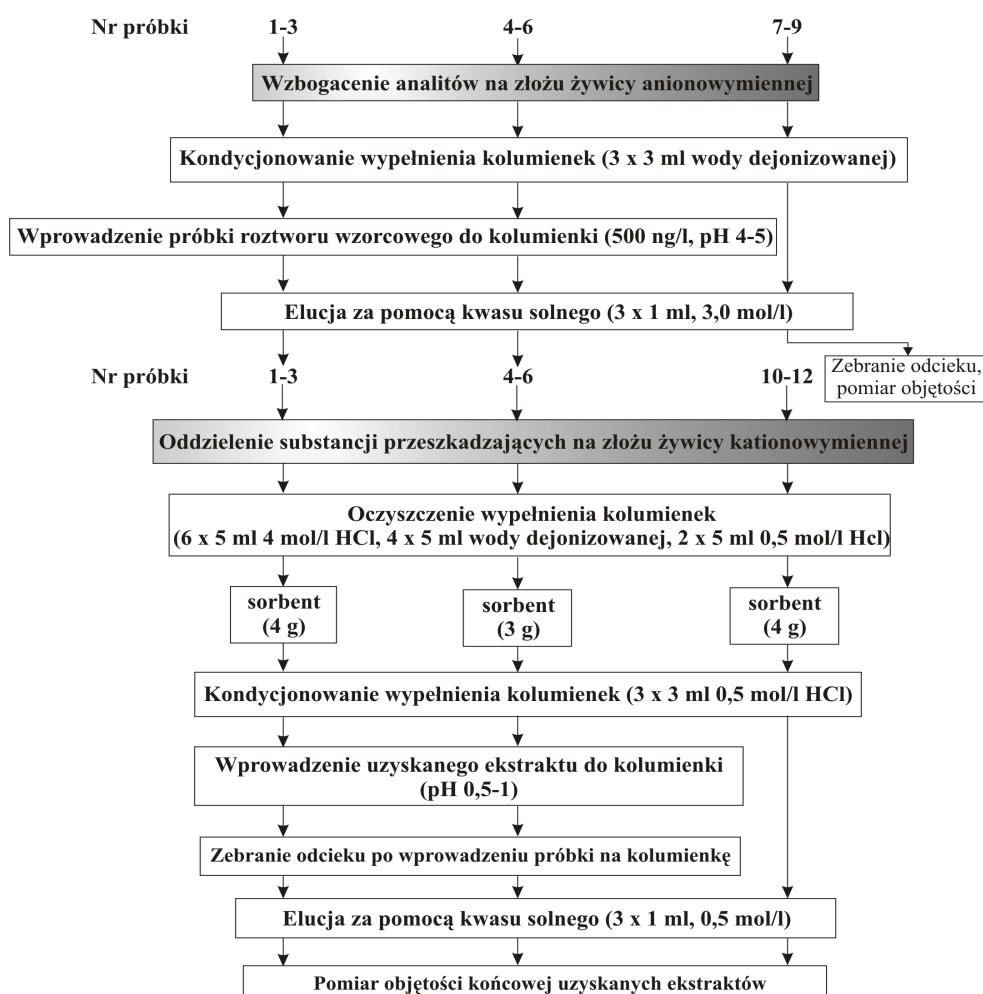
W doświadczeniu nr 5 powtórzono proces wzbogacania i izolacji platyny i palladu z wykorzystaniem próbek roztworów wzorcowych zawierających anality na poziomie zawartości rzędu  $500 \text{ ng} \cdot \text{l}^{-1}$ . Ponadto zbadano zawartość tych metali w ekstraktach uzyskanych poprzez przepuszczenie odpowiednich eluentów przez złożę żelu krzemionkowego oraz Dowexu 50 Wx8 (zbadano wartość tła dla obu sorbentów). W celu zapewnienia możliwości oznaczania palladu do przygotowania eluentów zastosowano ultraczysty kwas solny. Schemat procedury przedstawiono na rysunku 31. W tabeli 25 zestawiono wyniki oznaczeń platyny uzyskane po przeprowadzeniu omawianego doświadczenia.

Dobre warunki prowadzenia procesu wzbogacania i izolacji analitów umożliwiły efektywne usunięcie substancji przeszkadzających. Równolegle do oznaczania zawartości platyny prowadzono również oznaczenia zawartości palladu. Na obecnym etapie zaawansowania prac optymalizacyjnych oznaczenie palladu z dużą precyzją nie było możliwe.

**Tabela 25.** Wyniki uzyskane w trakcie badań procesu wzbogacania i izolacji platyny z wykorzystaniem żywic jonowymiennych

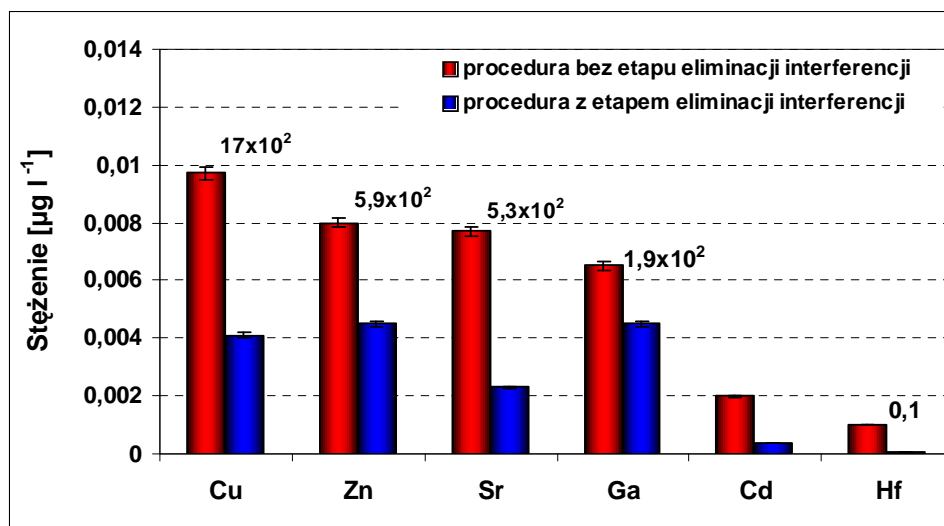
Nr próbki	Charakterystyka próbki	Stężenie Pt w eluacie (wartość teoretyczna) [ng·l <sup>-1</sup> ]	Średnie stężenie Pt w eluacie (wartość oznaczona) [ng·l <sup>-1</sup> ]	Odzysk [%]
1 2 3	Próbki roztworu wzorcowego o objętości 20 ml i stężeniu analitu 500 ng·l <sup>-1</sup> (4g kationitu)	1065	840	79,0 ± 8,5
4 5 6	Próbki roztworu wzorcowego o objętości 20 ml i stężeniu analitu 500 ng·l <sup>-1</sup> (3g kationitu)	1030	800	78,0 ± 18,4
7 8 9	próbki ślepe z anionitu	-	66	-
10 11 12	próbki ślepe z kationitu (4g kationitu)	-	7	-

Obliczając zawartość platyny w próbkach od 1-6 od uzyskanego wyniku odjęto wartość tła (zsumowana i uśredniona zawartość Pt w próbkach ślepych)

**Rysunek 31.** Schemat wzbogacania Pt i Pd na złożu modyfikowanego żelu krzemionkowego i oddzielenia pozostałych składników matrycy próbki na złożu żywicy kationowymiennej (Dowex 50 Wx8)

Efektywność usuwania substancji przeszkadzających z wykorzystaniem złoża kationitu Dowex 50 Wx8 (3 g sorbenta).

Na rysunku 32 przedstawiono efektywność usuwania wybranych metali. Zastosowanie dodatkowego etapu izolacji pozwoliło na zmniejszenie zawartości jonów przeszkadzających o 99 %.



Rysunek 32. Efektywność usuwania substancji interferujących na złożu kationitu Dowex 50 Wx8

### Doświadczenie nr 6

W doświadczeniu nr 6 zbadano wpływ pH próbki wprowadzanej do kolumny ekstrakcyjnej oraz objętości eluenta na odzysk platynowców (rys. 33, 34 i 35) Podczas optymalizacji warunków zatrzymywania substancji interferujących na złożu żywic kationowymiennych sprawdzono przydatność opracowanej procedury do oznaczania pozostałych metali z grupy PGE tj. Rh, Ru i Ir. Na rysunkach 36-37 przedstawiono wyniki uzyskane w trakcie przeprowadzonego doświadczenia. Wnioski sformułowane w oparciu o uzyskane wyniki oznaczeń platynowców w badanych próbkach zestawiono w tabeli 26.

Tabela 26. Wnioski uzyskane na podstawie doświadczenia nr 6

Rodzaj sorbenta	Uzyskane wnioski
1	2
Dowex 50 Wx8 oraz SCX	<ul style="list-style-type: none"> <li>optymalnym pH próbki roztworu wzorcowego wprowadzanego do kolumny ekstrakcyjnej jest wartość rzędu 0,75 (w przypadku platyny oraz irydu);</li> <li>najwyższy odzysk palladu i rutenu uzyskano dla pH <math>\approx</math> 1,9 (dla obu sorbentów kationowymiennych);</li> <li>w badanym zakresie pH rod ulegał sorpcji na powierzchni kationitu;</li> <li>optymalna objętość eluenta dla Pt, Pd oraz Ir wynosi 5 ml;</li> <li>w przypadku rutenu zastosowanie większej objętości eluenta pozwoliło na zwiększenie odzysku o 13 % (Dowex 50 Wx8) oraz 16 % (SCX).</li> </ul>

Tabela 26. *ciąg dalszy*

1	2
Żel krzemionkowy modyfikowany grupami aminopropylowymi	<ul style="list-style-type: none"> <li>wysoki odzysk platyny, palladu, rutenu i irydu, odpowiednio 68 %, 104 %, 86 % i 82 %, zanotowano dla próbek roztworów wzorcowych o pH&gt;6 (przy zastosowaniu sorbentu Dowex 50 Wx8 na etapie usuwania jonów interferujących);</li> <li>najwyższy odzysk palladu uzyskano dla pH&gt;6 (w przypadku zastosowania kationitu SCX (47 %));</li> <li>odzysk rutenu istotnie spadał w zakresie pH 4-6, bez względu na rodzaj sorbentu stosowanego na etapie izolacji substancji przeszkadzających;</li> <li>optymalna objętość eluenta dla platyny i rutenu wynosiła 5 ml;</li> <li>odzysk palladu i irydu wzrastał odpowiednio o 14 % (Dowex 50 Wx8) i 63 % (SCX) oraz o 36 % (Dowex 50 Wx8) i 11 % (SCX) przy zastosowaniu większej objętości eluenta (7 ml).</li> </ul>

## 2.4. Walidacja procedury oznaczania metali z grupy platynowców

Walidacja procedur analitycznych odgrywa kluczową rolę dla zagwarantowania odpowiedniego poziomu kontroli i zapewnienia jakości uzyskiwanych wyników analitycznych tak, aby stanowiły one źródło wiarygodnych informacji [246]. Zakres prac obejmował przeprowadzenie procesu walidacji metodyki jednoczesnego oznaczania wybranych metali z grupy platynowców (platyny, palladu, rutenu oraz irydu) w zebranych próbkach wód atmosferycznych, śniegu oraz wód powierzchniowych z wykorzystaniem techniki *SPE-ICP-MS*. Ogólny schemat procedury oznaczania zawartości platynowców w próbkach wody i śniegu, która została poddana procesowi walidacji przedstawiono na rysunku 38.

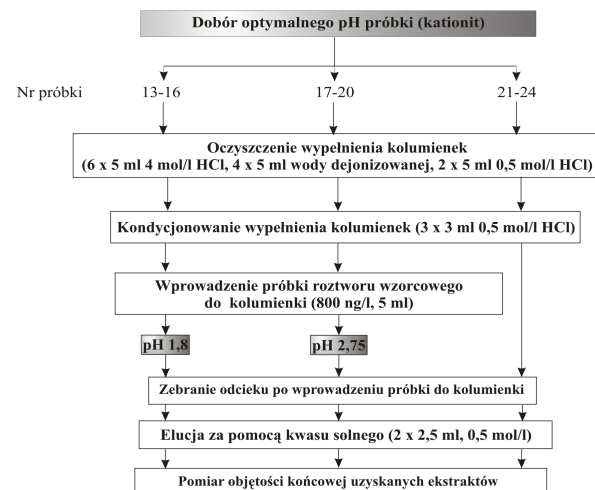
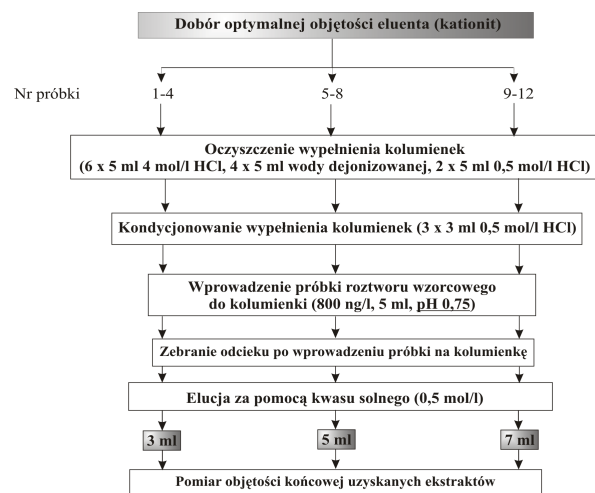
### 2.4.1. Stopień wzbogacenia oraz odzysk analitów

W przypadku technik ekstrakcyjnych niezwykle ważnym parametrem jest stopień wzbogacenia analitu. Współczynnik wzbogacenia platynowców (*EF*) obliczono zgodnie ze wzorem podanym w punkcie 2.3.4. Wyznaczoną wartość liczbową stopnia wzbogacenia platynowców, obecnych w badanych próbkach wody, wraz z wartością względnego odchylenia standardowego zestawiono w tabeli 27. W tabeli zawarto również wartości liczbowe odzysków poszczególnych platynowców, uzyskane w przypadku procedury przedstawionej schematycznie na rysunku 38 (rozdział 2.4.).

**Tabela 27.** Obliczona wartość liczbowa stopnia wzbogacenia (*EF*) metali z grupy *PGE* wraz z wartością względnego odchylenia standardowego

Analit	Odzysk	EF	RSD
Pt	0,75	6,62	0,18
Pd	0,82	6,96	0,14
Ru	0,70	6,53	0,19
Ir	0,90	5,72	0,18

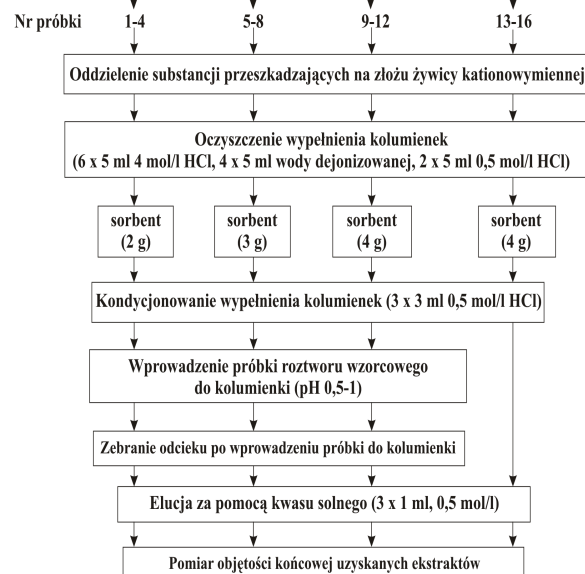
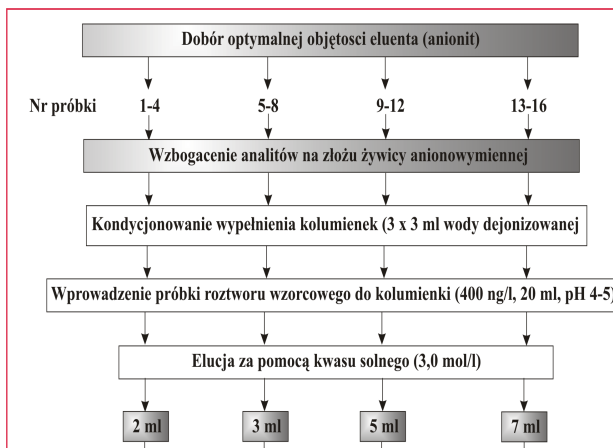




Rysunek 33. Schemat badań procesu optymalizacji objętości eluenta oraz pH próbki wprowadzanej na złożo kationitu Dowex 50 Wx8 lub SCX

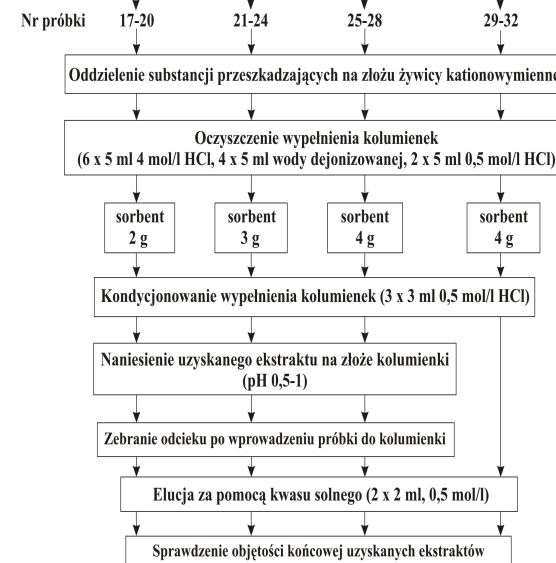
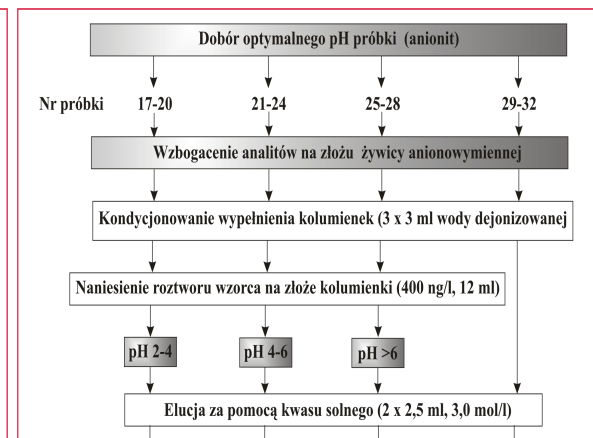
\* próbki ślepe- 21, 22 (Dowex 50 WX 8), 23, 24 (SCX)

\*\* w przypadku kolumnienek nr 3, 4, 7, 8, 11, 12, 15, 16, 19, 20 zastosowano 2 g kationitu SCX, pozostałe kolumnienki wypełnione zostały 4 g kationitu Dowex 50 WX 8



Rysunek 34. Schemat badań procesu optymalizacji objętości rozpuszczalnika wykorzystywanego na etapie elucji ze złoża modyfikowanego żelu krzemionkowego

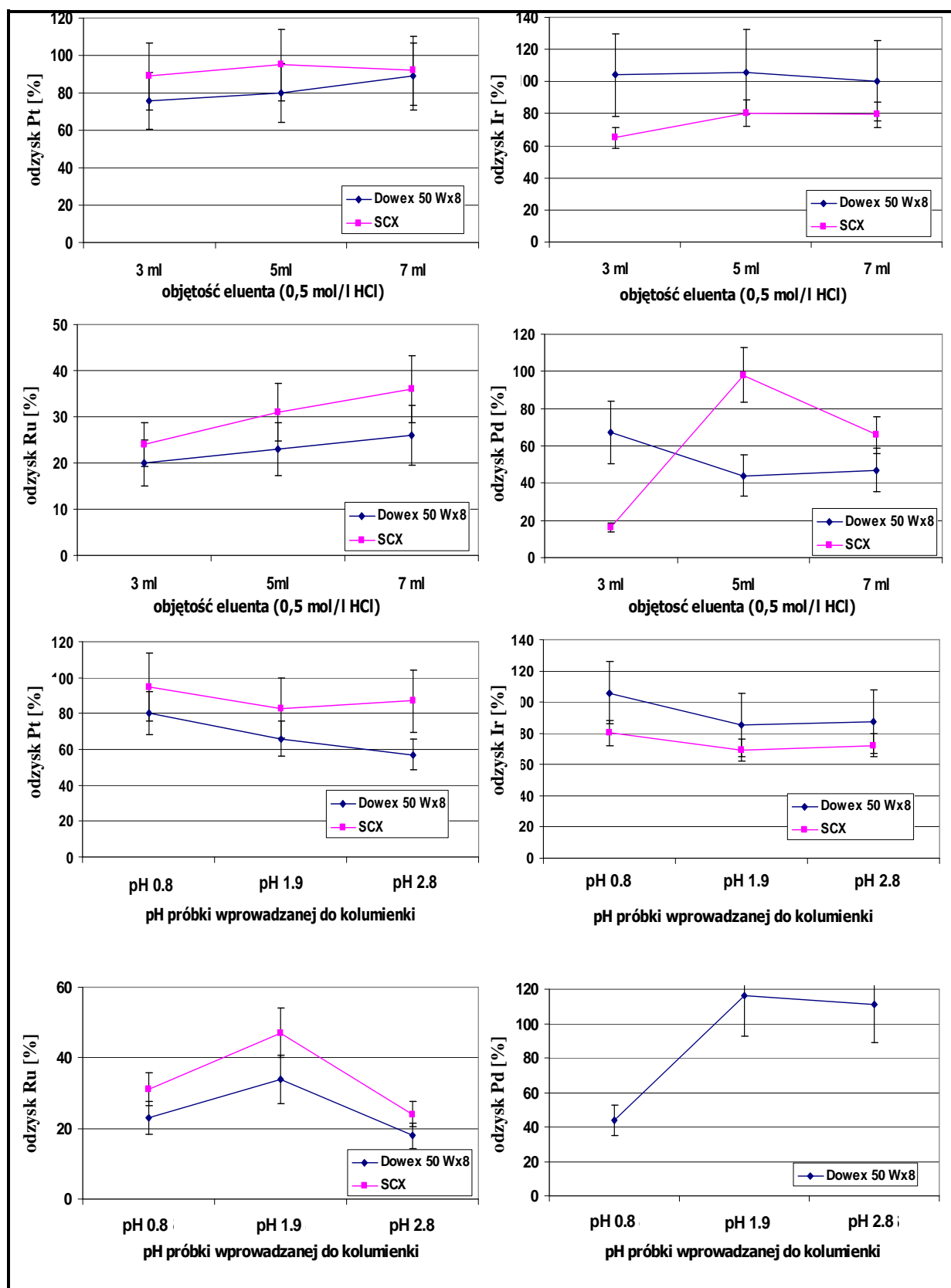
\* w przypadku kolumnienek nr 3, 4, 7, 8, 11, 12, 15, 16 zastosowano 2 g kationitu SCX, pozostałe kolumnienki wypełnione zostały kationitem Dowex 50 Wx8



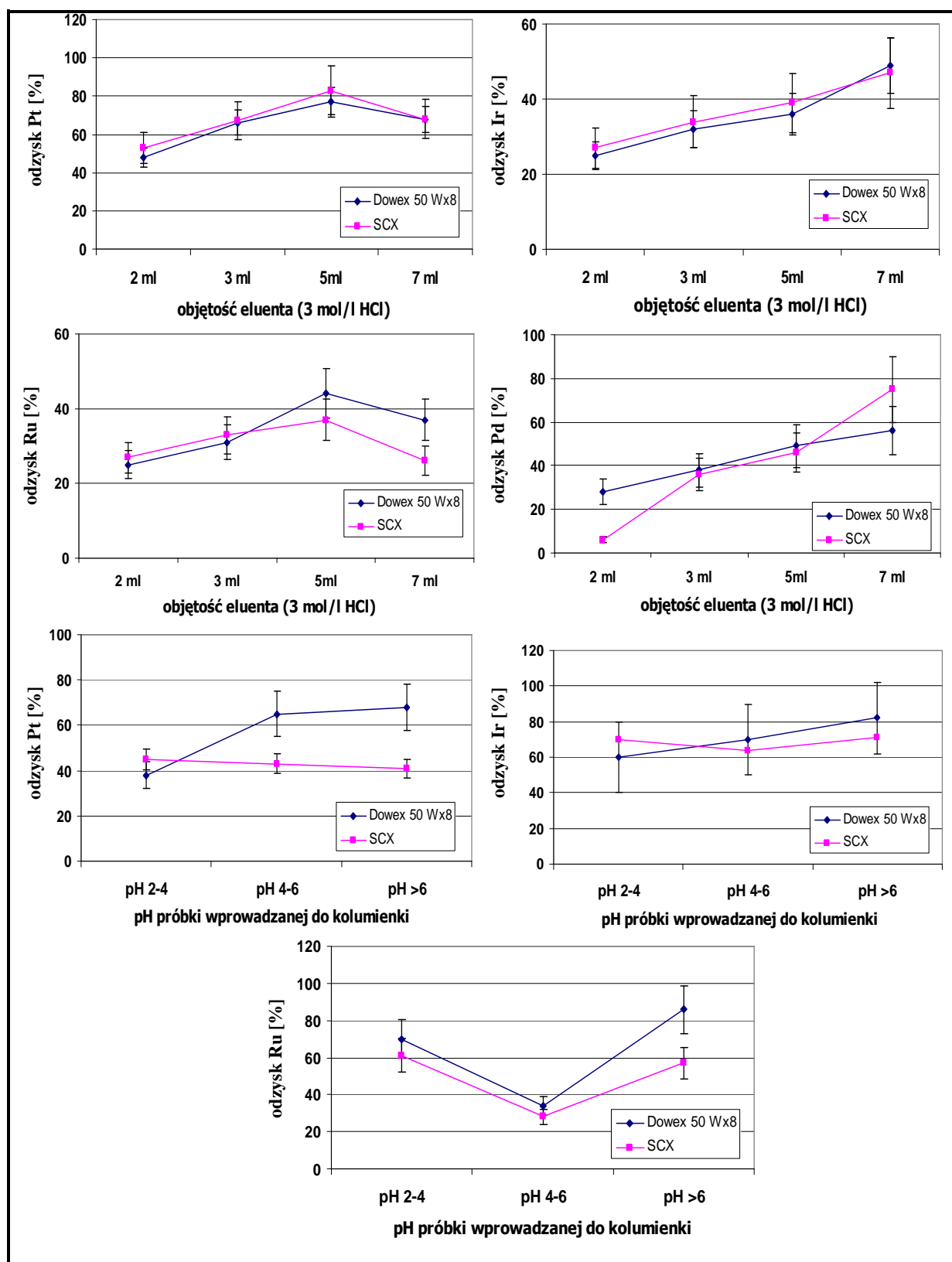
Rysunek 35. Schemat badań procesu optymalizacji pH próbki wprowadzanej na złożo modyfikowanego żelu krzemionkowego

\* próbki ślepe- 29, 30 (Dowex 50 WX 8), 31, 32 (SCX)

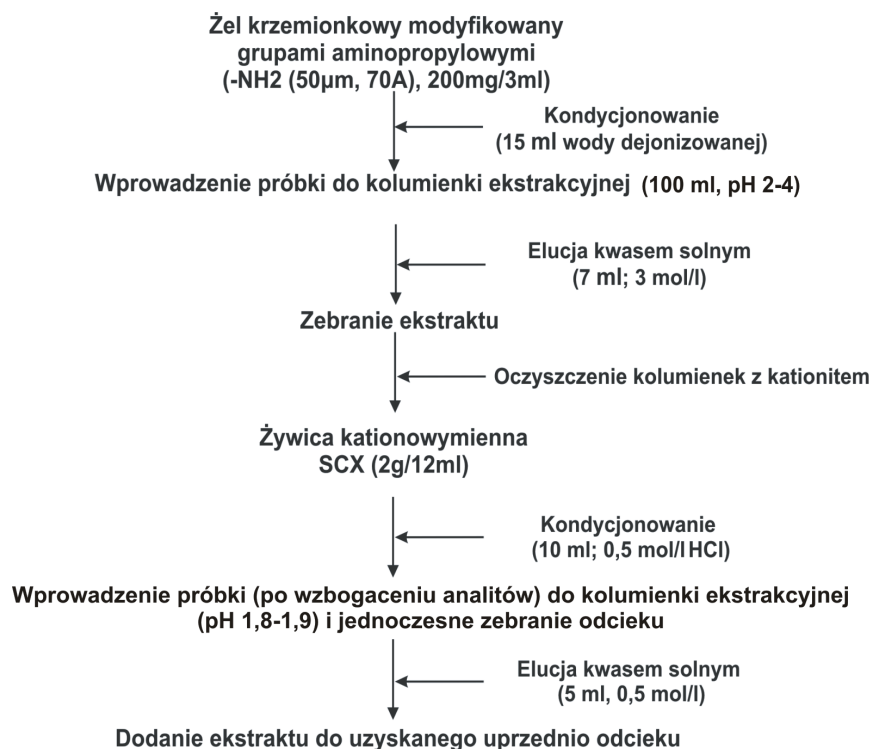
\*\* w przypadku kolumnienek nr 19, 20, 23, 24, 27, 28 zastosowano 2 g kationitu SCX, pozostałe kolumnienki wypełnione zostały kationitem Dowex 50 Wx8



Rysunek 36. Odzysk wybranych metali z grupy PGE w zależności od objętości eluenta oraz pH próbki wprowadzanej do kolumny ekstrakcyjnej wypełnionej kationitem



**Rysunek 37.** Odzysk wybranych metali z grupy *PGE* w zależności od objętości eluenta oraz pH próbki wprowadzanej do kolumny ekstrakcyjnej wypełnionej złożem modyfikowanego żelu krzemionkowego



**Rysunek 38.** Schemat procedury oznaczania metali z grupy *PGE* poddanej procesowi walidacji

#### 2.4.2. Wyznaczenie podstawowych parametrów walidacyjnych

Celem procesu walidacji opracowanej procedury było dostarczenie dowodu, że umożliwi ona oznaczanie w sposób odtwarzalny zawartości platynowców w próbkach środowiskowych charakteryzujących się złożonym składem matrycy np. opadzie atmosferycznym, wodach spływających z ulic, wodach spływających z koron drzew, wodach powierzchniowych.

W trakcie procesu walidacji, wykorzystując:

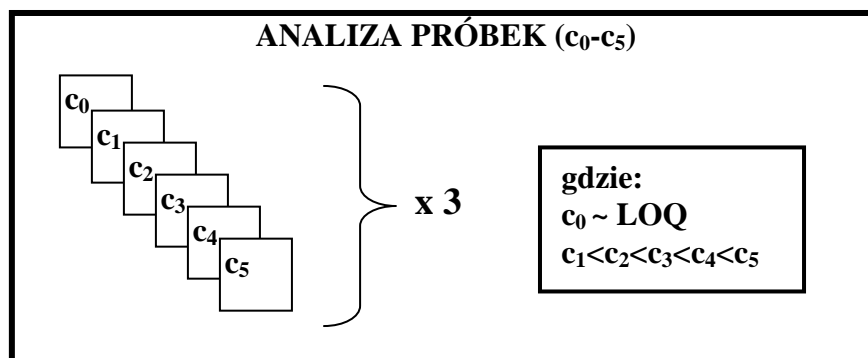
- ✓ opisaną powyżej aparaturę (patrz rozdział 1);
- ✓ opracowaną procedurę (patrz rozdział 2.4.);
- ✓ certyfikowane roztwory wzorcowe analitów;

wyznaczono podstawowe parametry walidacyjne procedury, m.in.:

- ✓ liniowość;
- ✓ granicę wykrywalności i oznaczalności;
- ✓ powtarzalność;
- ✓ precyzję pośrednią;
- ✓ niepewność.

**Liniowość**

Wyznaczono liniowość dla metodyki oznaczania zawartości metali z grupy *PGE* (**Pt, Pd, Ru, Ir**) z zastosowaniem ekstrakcji do fazy stałej (*SPE*) w połączeniu z spektrometrią mas z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (*ICP-MS*) na etapie oznaczeń końcowych. Sporządzono serię roztworów wzorcowych zawierających metale z grupy platynowców w wodzie opadowej o niewielkiej zawartości analitów (badany zakres stężeń 5-50 ng·l<sup>-1</sup>, rys. 39).



**Rysunek 39.** Schemat postępowania analitycznego podczas wyznaczania liniowości opracowanej procedury, wykorzystywanej do oznaczania zawartości platynowców w próbkach wody

Dla każdego stężenia roztworu wzorcowego przeprowadzono po trzy niezależne równoległe oznaczenia, a na podstawie uzyskanych wyników obliczono wartość średnią. W oparciu o wyniki pomiarów wykreślono odpowiednie krzywe kalibracyjne, będące graficznym obrazem zależności wartości uzyskanych sygnałów analitycznych od stężenia roztworów wzorcowych. Charakterystyczne parametry otrzymanych krzywych kalibracyjnych przedstawiono w tabeli 28.

**Tabela 28.** Współczynniki regresji krzywych kalibracyjnych dla poszczególnych analitów (Pt, Pd, Ru, Ir)

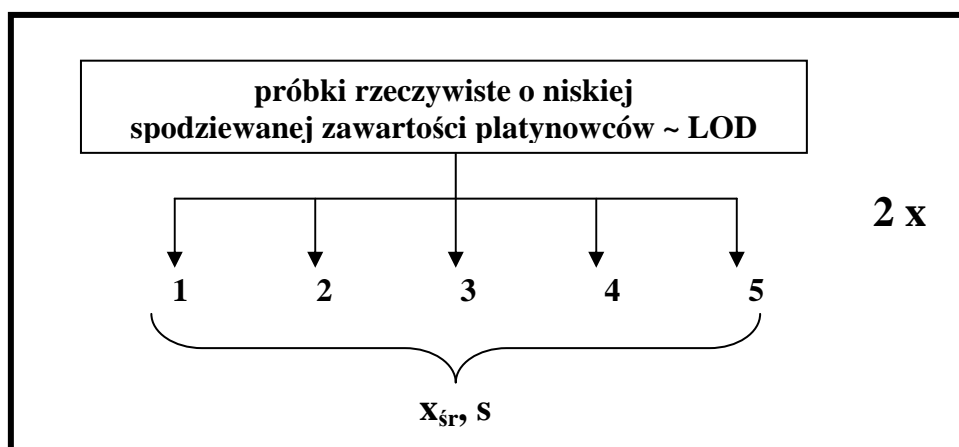
ANALIT	RÓWNANIE KRZYWEJ KALIBRACYJNEJ	WSPÓŁCZYNNIK REGRESJI (r)	ZAKRES STĘŻEŃ ANALITÓW [ng·l <sup>-1</sup> ]
<b>Pt</b>	$y = 0,8837x - 2,4683$	0,9877	5-50
<b>Pd</b>	$y = 0,9253x - 1,9205$	0,9856	
<b>Ru</b>	$y = 0,6800x - 0,1740$	0,9874	
<b>Ir</b>	$y = 0,7961x + 1,7438$	0,9882	

Wysokie wartości liczbowe współczynników regresji dla poszczególnych metali mogą świadczyć o liniowości pomiarów w całym badanym zakresie stężeń.

**Granica wykrywalności i oznaczalności opracowanej procedury**

Pojęcie granicy wykrywalności związane jest ściśle z określoną procedurą analityczną, ponieważ jej wartość liczbową zależy nie tylko od poziomu zawartości oznaczanego składnika, ale również od obecności innych składników występujących w analizowanej próbce. Jest to najmniejsze stężenie, przy którym istnieje pewność obecności analitu w próbce. Granice wykrywalności (*LOD*) i oznaczalności (*LOQ*) obliczono na podstawie wyników analiz serii próbek rzeczywistych, w których poziom zawartości metali z grupy

*PGE* był bliski spodziewanej granicy wykrywalności. Próbki te sporządzono poprzez dodanie do próbki rzeczywistej (woda opadowa) znanej ilości analitów (ang. *spiked samples*) (rys. 40).



**Rysunek 40.** Schemat postępowania analitycznego podczas wyznaczania granic wykrywalności i oznaczalności opracowanej procedury

W przypadku opisywanej procedury analitycznej, wartość liczbową granicy wykrywalności ocenianej metodyki (*MDL*) obliczono na podstawie poniższych zależności:

$$\text{LOD} = 0 + 3s \quad (7)$$

$$\text{MDL} = \frac{\text{LOD}}{\text{EF}} \quad (8)$$

gdzie:

*s* – odchylenie standardowe serii wyników oznaczeń zawartości analitu;

*EF* – stopień wzbogacenia analitu.

Natomiast wartości liczbowe granic oznaczalności procedury (*MQL*) obliczono na podstawie kolejnych zależności:

$$\text{LOQ} = 3 \cdot \text{LOD} \quad (9)$$

$$\text{MQL} = \frac{\text{LOQ}}{\text{EF}} \quad (10)$$

Dane pomiarowe, na podstawie których wykonano obliczenia wartości granicy wykrywalności i oznaczalności opracowanej metodyki analitycznej (*MDL*, *MQL*) zestawiono w tabeli 29.

**Tabela 29.** Dane pomiarowe, na podstawie których wyznaczono wartości *MDL* i *MQL* dla opracowanej procedury przeznaczonej do oznaczania platynowców w próbkach wody i śniegu.

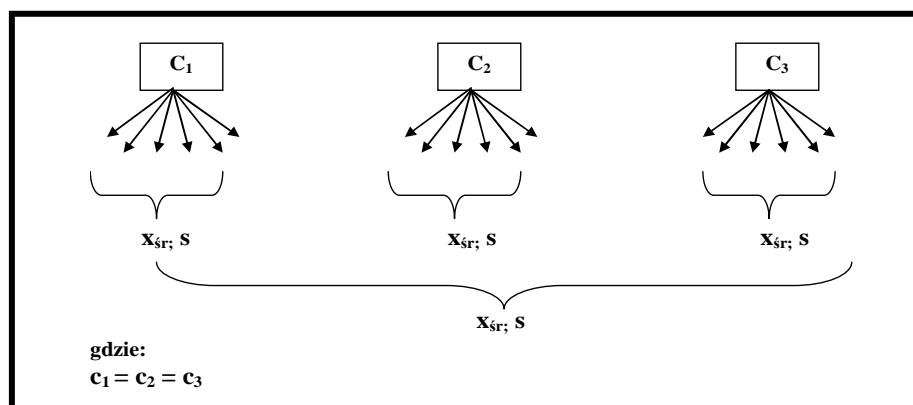
Analit	Średnie stężenie analitu w ekstrakcie [ng·l <sup>-1</sup> ]	Odchylenie standardowe dla serii wyników	( $\bar{x}/s$ ) *	LOD [ng·l <sup>-1</sup> ]	LOQ [ng·l <sup>-1</sup> ]	MDL** [ng·l <sup>-1</sup> ]	MQL** [ng·l <sup>-1</sup> ]
Pt	31,3	4,0	7,9	11,9	35,8	<b>1,8</b>	<b>5,5</b>
Pd	24,2	4,4	5,5	16,6	49,8	<b>2,6</b>	<b>7,6</b>
Ru	30,7	3,0	10,0	9,0	26,9	<b>1,4</b>	<b>4,1</b>
Ir	28,3	2,8	10,0	8,3	25,0	<b>1,3</b>	<b>3,8</b>

\*  $\bar{x}/s$  c (3-10)

\*\* *EF*=6,5

### Powtarzalność i precyzja pośrednia

**Powtarzalność** służy do określenia precyzji wyników uzyskanych w tych samych warunkach pomiarowych (dane laboratorium, analityk, instrument pomiarowy, odczynnik). Powtarzalność opracowanej metodyki wyznaczono w oparciu o obliczone wartości współczynników zmienności ( $CV$ ) dla trzech serii próbek roztworów rzeczywistych z dodatkiem określonej ilości wzorców (w stężeniach odpowiadającym poziomowi stężeń analitów w próbkach rzeczywistych). Każda seria składała się z 6 niezależnie przygotowanych próbek, które analizowano w ciągu jednego dnia (rys. 41).



**Rysunek 41.** Schemat postępowania analitycznego podczas wyznaczania powtarzalności i precyzji pośredniej dla opracowanej procedury

Wartość współczynnika zmienności wyznaczono korzystając z równania:

$$CV = RSD \times 100\% \quad (11)$$

gdzie  $RSD = s/x_{sr}$

Jako **precyzję pośrednią** rozumie się długoterminowe odchylenie procesu pomiarowego, do którego wyznaczenia wykorzystuje się na przykład odchylenie standardowe serii pomiarów uzyskanych w danym laboratorium w kilkutygodniowym okresie czasu.

Wielkość precyzji pośredniej obliczono jako całkowity współczynnik zmienności ( $CV_{cat.}$ ) dla wszystkich wyników (3 serie po 6 wyników). W tabeli 29 przedstawiono wyniki oznaczeń zawartości metali z grupy *PGE* w roztworach próbek rzeczywistych z dodatkiem znanej ilości analitów. Na podstawie danych zawartych w w/w tabeli, można wyciągnąć wniosek, że powtarzalność pomiarów stanowi główny składnik precyzji pośredniej, ponieważ wartości współczynników zmienności dla poszczególnych serii (powtarzalność) i dla wszystkich trzech serii razem (precyzja pośrednia) są na tym samym poziomie.

### Niepewność

Rozszerzona niepewność jest to wielkość określająca przedział wokół uzyskanego wyniku analizy, w którym można, na określonym poziomie istotności (prawdopodobieństwa) oczekiwać wystąpienia wartości oczekiwanej [10]. Niepewność wyników obliczono korzystając z zależności:

$$U_r = k \cdot \sqrt{u_r(V_{próbk})^2 + u_r(cal)^2 + \frac{(CV_{EF})^2}{n} + \frac{(CV_{wyników})^2}{n} + u_r(MDL)^2} \quad (12)$$

**Tabela 29.** Uzyskane wyniki oznaczeń zawartości metali z grupy *PGE* w próbkach rzeczywistych (woda opadowa) z dodatkiem określonych ilości analitów

<b>ROZTWORY RZECZYWISTE Z DODATKIEM ANALITU</b>												
<b>Analit</b>	<b>Pt</b>			<b>Pd</b>			<b>Ru</b>			<b>Ir</b>		
<b>Seria</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>
<b>Otrzymany sygnał (po przeliczeniu na stężenie) [ng·l<sup>-1</sup>]</b>	8,2	7,6	6,9	8,8	8,8	6,6	8,1	5,6	5,9	9,8	8,3	6,4
	6,0	6,2	6,2	6,7	7,0	7,2	9,2	5,1	6,2	8,9	7,8	9,8
	7,2	5,9	5,8	8,3	6,1	6,1	5,8	5,5	7,1	7,8	6,6	9,6
	6,8	4,7	4,5	8,8	7,0	8,7	7,2	5,4	8,8	7,7	7,0	6,2
	5,9	5,7	5,0	6,1	8,1	8,4	7,9	6,6	6,4	7,6	7,8	8,1
	8,2	5,8	6,6	7,6	6,7	8,6	7,0	4,8	7,8	9,8	6,2	7,4
<b>x<sub>śr</sub> [ng·l<sup>-1</sup>]</b>	<b>7,0</b>	<b>6,0</b>	<b>5,8</b>	<b>7,7</b>	<b>7,3</b>	<b>7,6</b>	<b>7,5</b>	<b>5,5</b>	<b>7,1</b>	<b>8,6</b>	<b>7,3</b>	<b>7,9</b>
<b>s</b>	1,0	0,95	0,93	1,12	0,97	1,08	1,2	0,60	1,1	1,0	0,79	1,5
<b>CV [%]</b>	14,4	15,9	15,9	14,5	13,3	14,3	15,3	10,9	15,6	11,9	10,9	19,5
<b>x<sub>śr cat.</sub> [ng·l<sup>-1</sup>]</b>		6,28			7,5			6,7			7,9	
<b>S<sub>cat</sub></b>		1,1			1,01			1,3			1,2	
<b>CV<sub>cat</sub> [%]</b>		<b>16,9</b>			<b>13,5</b>			<b>19,1</b>			<b>15,5</b>	



gdzie:

$U_r$ - całkowita rozszerzona niepewność [%];

$k$ - współczynnik rozszerzenia ( $k=2$ );

$u_r(V_{próbk})$ - niepewność związana z wyznaczeniem objętości próbki przeznaczony do przeprowadzenia procesu ekstrakcji za pomocą cylindra miarowego [%],

$$u_r(V_{próbk}) = \frac{\frac{1}{\sqrt{3}} \text{podziałki}}{V_{próbk}} \quad (13)$$

$u_r(\text{cal})$ - niepewność związana z etapem kalibracji [%],

$$u_r(\text{cal}) = \frac{s_{xy}}{b} \sqrt{\frac{1}{p} + \frac{1}{n} + \frac{(x_{pr} - x_{\text{sr}})^2}{\sum_{i=1}^n (x_i - x_{\text{sr}})^2}}; \quad (14)$$

$CV_{EF}$  – współczynnik zmienności związany z wyznaczeniem stopnia wzbogacenia [%],

$$CV_{EF} = RSD_{EF} \cdot 100\%; \quad (15)$$

$CV_{\text{wyników}}$  - współczynnik zmienności uzyskanych wyników analitycznych [%],

$$CV_{\text{wyników}} = RSD_{\text{wyników}} \cdot 100\%; \quad (16)$$

$u(\text{MDL})$ - niepewność związana z wyznaczeniem stężenia analitu dla ślepej próbki [%],

$$u(\text{MDL}) = \frac{\text{MDL}}{c}; \quad (17)$$

$n$  - liczba pomiarów.

W tabeli 30 przedstawiono dane wykorzystane do obliczenia niepewności oznaczenia stężenia platynowców w analizowanych próbkach wody, z wykorzystaniem opracowanej procedury.

**Tabela 30** Zestaw danych pomiarowych wykorzystanych do obliczenia niepewności oznaczania stężenia platynowców w analizowanych próbkach ciekłych, przy zastosowaniu opracowanej procedury

ANALIT	PRZEDZIAŁ		NIEPEWNOŚĆ				
	STĘŻENIE [ng·l <sup>-1</sup> ]	u(cal) [%]	CV <sub>EF</sub> [%]	u(MDL) [%]	CV <sub>wyników</sub> [%]	u(V <sub>próbk</sub> ) [%]	U(k=2) [%]
Platyna	3-5			61			1,3·10 <sup>2</sup>
	5-10			37			87
	10-20	22	18	18	17	0,14	58
	20-40			9,2			49
	>40			4,6			46
Pallad	3-5			85			1,8·10 <sup>2</sup>
	5-10			51			1,1·10 <sup>2</sup>
	10-20	23	14	26	14	0,14	70
	20-40			13			54
	>40			6,4			49
Ruten	3-5			46			1,1·10 <sup>2</sup>
	5-10			28			77
	10-20	26	19	14	19	0,14	60
	20-40			6,9			55
	>40			3,4			54
Iryd	3-5			43			97
	5-10			26			69
	10-20	21	18	13	15	0,14	52
	20-40			6,4			47
	>40			3,2			46

### 3. Wyniki i ich omówienie

#### 3.1. Chemizm różnych form wód atmosferycznych, wód powierzchniowych oraz śniegu

Przebadano 523 próbek wód i śniegu, w tym 107 próbek **na zawartość metali z grupy platynowców**, w wyniku czego otrzymano zbiór danych pomiarowych, dotyczących zawartości wybranych analitów w próbkach wód opadowych, spływających z ulic, spływających z koron drzew oraz śniegu pobranych na obszarze aglomeracji trójmiejskiej oraz wzdłuż dróg o dużym (Obwodnica Trójmiejska) oraz stosunkowo małym (droga krajowa nr 20) natężeniu ruchu. Analiza statystyczna została przeprowadzona w oparciu o wyniki oznaczeń, *które znajdowały się powyżej wartości granicy oznaczalności danej procedury (MQL)*<sup>1</sup>.

Przy obliczeniach hydrochemicznych z zakresu chemii atmosfery powszechnie przyjęto wyrażać zawartości jonów w formie równoważnikowej, a więc w miligramorównoważnikach ( $\text{mval}\cdot\text{l}^{-1}$ ) [247-250]. Stąd też stężenia poszczególnych anionów i kationów w badanych próbkach wód oraz śniegu wyrażono stosując jednostkę  $\text{mval}\cdot\text{l}^{-1}$  (miligramorównoważnik na litr próbki), mimo że nie jest to jednostka zgodna z obowiązującym układem SI<sup>2</sup>. Przekształcenie to pozwoliło na dokładniejsze poznanie chemizmu próbek wód atmosferycznych, wód powierzchniowych oraz śniegu, poprzez wyznaczenie następujących parametrów:

- **procentowa różnica bilansu jonowego** - PDI [251-253]

$$PDI = \frac{\sum_{\text{kationy}} - \sum_{\text{aniony}}}{\sum_{\text{kationy}} + \sum_{\text{aniony}}} \cdot 100, \text{ dopuszczalna wartość } PDI \leq 20\% \quad (18)$$

- **całkowita zawartość głównych jonów nieorganicznych** – TIC\* [254]

$$TIC^* = \sum(SO_4^{2-}, NO_3^-, Cl^-, H^+, NH_4^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Na^+, K^+) \quad (19)$$

- **potencjał kwasowości** - AP [255, 256], gdzie  $AP = [nssSO_4^{2-}] + [NO_3^-]$  (20)

- **potencjał neutralizacji** - NP [255, 256], gdzie  $NP = [NH_4^+] + [nssCa^{2+}]$  (21)

- **hipotetyczne pH opadu atmosferycznego** -  $pAi$  [255, 257, 258]

$$pAi = -\log([nssSO_4^{2-}] + [NO_3^-]) \quad (22)$$

- **stężenie jonów siarczanowych nie pochodzących z wody morskiej** -  $nss SO_4^{2-}$

$$nssSO_4^{2-} = [SO_4^{2-}] - \left( \frac{[SO_4^{2-}]}{[Na^+]} \right)_{\text{woda morska}} \cdot [Na^+], \quad (23)$$

gdzie  $\left( \frac{[SO_4^{2-}]}{[Na^+]} \right)_{\text{woda morska}}$  to stosunek stężenia jonów siarczanowych do stężenia jonów

sodowych w wodzie morskiej, który wynosi 0,12 [259]

<sup>1</sup> W przypadku metali z grupy platynowców w obliczeniach statystycznych uwzględniono wyniki znajdujące się powyżej granicy wykrywalności metody (MDL)

<sup>2</sup> Zawartość równoważnikową danego jonu w jednostce  $[\text{mval}\cdot\text{l}^{-1}]$  otrzymuje się dzieląc jego stężenie analityczne w  $\text{mg/l}$  przez masę molową jonu i mnożąc przez jego wartościowość

- *stężenie jonów wapniowych nie pochodzących z wody morskiej* - nss  $\text{Ca}^{2+}$

$$\text{nssCa}^{2+} = [\text{Ca}^{2+}] - \left( \frac{[\text{Ca}^{2+}]}{[\text{Na}^+]} \right)_{\text{woda morska}} \cdot [\text{Na}^+], \quad (24)$$

gdzie  $\left( \frac{[\text{Ca}^{2+}]}{[\text{Na}^+]} \right)_{\text{woda morska}}$  to stosunek stężenia jonów wapniowych do stężenia jonów sodowych w wodzie morskiej, który wynosi 0,044 [259]

- *stężenie ubytku magnezu* - loss  $\text{Mg}^{2+}$

$$\text{lossMg}^{2+} = \left( \frac{[\text{Mg}^{2+}]}{[\text{Na}^+]} \right)_{\text{woda morska}} \cdot [\text{Na}^+] - [\text{Mg}^{2+}], \quad [25]$$

gdzie  $\left( \frac{[\text{Mg}^{2+}]}{[\text{Na}^+]} \right)_{\text{woda morska}}$  to stosunek stężenia jonów magnezowych do stężenia jonów sodowych w wodzie morskiej, który wynosi 0,23 [260]

### 3.1.1 Skład chemiczny zebranych próbek wody opadowej

Próbki opadu atmosferycznego zbierano w trzech punktach pomiarowych:

- OP1- na terenie niezurbanizowanym, będącym w zasięgu oddziaływania arterii o dużym natężeniu ruchu- Obwodnicy Trójmiejskiej (próbnik otwarty);
- OP3- na terenie niezurbanizowanym, będącym w zasięgu oddziaływania arterii o dużym natężeniu ruchu- Obwodnicy Trójmiejskiej (próbnik automatyczny, cykl miesięczny);
- OP4- na obszarze miejskim (próbnik otwarty).

W tabeli 31 przedstawiono uzyskane wyniki oznaczeń zawartości poszczególnych analitów w zebranych próbkach wody opadowej. W poniższym zestawieniu wyników pomiarowych uwzględniono wartość minimalną, maksymalną, średnią oraz medianę, a także ilość próbek ( $n$ ), częstość występowania danego składnika w próbce ( $f$ - wyrażona w procentach), stosunki stężeń wybranych analitów oraz wartości liczbowe parametrów chemicznych wyznaczonych dla tych próbek.

Struktura jonowa zebranych próbek wód opadowych była zbliżona we wszystkich punktach pomiarowych (rysunek 42).

Odnotowana wysoka procentowa zawartość jonów  $\text{Cl}^-$  w próbkach opadu wynikała z położenia miejsc pobierania próbek w pobliżu linii brzegowej Bałtyku. Ponadto wyższe stężenie tych jonów było konsekwencją stosowania soli chemicznych służących do odładzania zmarzliny śniegowej i lodowej z nawierzchni dróg w okresie zimowym.

**Tabela 31.** Wyniki oznaczeń zawartości poszczególnych analitów i wartości liczbowych parametrów fizykochemicznych w zebranych próbkach wody opadowej

Analit / parametr	Podstawowe parametry statystyczne	Teren zlokalizowany w zasięgu oddziaływania Obwodnicy Trójmiejskiej		Teren aglomeracji trójmiejskiej
		OP1	OP3	OP4
		1	2	3
<b>przewodnictwo</b> [mS/cm]	max	0,726	0,294	0,045
	średnia	0,093	0,046	0,037
	mediana	0,041	0,030	-
	min	0,010	0,014	0,029
	f (%)	100 (69)	100 (20)	100 (2)
<b>pH</b>	max	9,650	6,440	6,92
	średnia	5,608	5,073	6,54
	mediana	5,550	4,880	-
	min	3,970	4,243	6,16
	f (%)	100 (69)	100 (20)	100 (2)
<b>H<sup>+</sup></b> [mval/l]	max	$1,1 \cdot 10^{-1}$	0,057	$6,9 \cdot 10^{-4}$
	średnia	$2,4 \cdot 10^{-3}$	0,016	$4,1 \cdot 10^{-4}$
	mediana	$2,8 \cdot 10^{-3}$	0,013	-
	min	$2,2 \cdot 10^{-7}$	$3,6 \cdot 10^{-4}$	$1,2 \cdot 10^{-4}$
	f (%)	100 (69)	100 (20)	100 (2)
<b>Na<sup>+</sup></b> [mval/l]	max	0,835	0,290	0,051
	średnia	0,095	0,083	0,045
	mediana	0,055	0,042	-
	min	0,010	0,012	0,038
	f (%)	100 (69)	100 (20)	100 (2)
<b>NH<sub>4</sub><sup>+</sup></b> [mval/l]	max	0,594	0,229	0,059
	średnia	0,191	0,131	0,046
	mediana	0,201	0,133	-
	min	0,041	0,039	0,033
	f (%)	99 (69)	95 (20)	100 (2)
<b>K<sup>+</sup></b> [mval/l]	max	0,197	0,157	0,016
	średnia	0,046	0,040	0,014
	mediana	0,036	0,029	-
	min	0,003	0,008	0,013
	f (%)	99 (69)	100 (20)	100 (2)
<b>Mg<sup>2+</sup></b> [mval/l]	max	0,317	0,049	n.w.
	średnia	0,043	0,018	
	mediana	0,019	0,013	
	min	0,002	0,001	
	f (%)	93 (69)	80 (20)	
<b>Ca<sup>2+</sup></b> [mval/l]	max	0,935	0,647	0,266
	średnia	0,128	0,106	0,169
	mediana	0,097	0,062	-
	min	0,017	0,012	0,072
	f (%)	99 (69)	100 (20)	100 (2)
<b>F<sup>-</sup></b> [mval/l]	max	0,140	0,048	n.w.
	średnia	0,018	0,018	
	mediana	0,008	0,014	
	min	$4,4 \cdot 10^{-4}$	$1,6 \cdot 10^{-3}$	
	f (%)	87 (69)	90 (20)	
<b>Cl<sup>-</sup></b> [mval/l]	max	1,101	1,130	0,142
	średnia	0,164	0,202	0,101
	mediana	0,124	0,123	-
	min	0,016	0,034	0,060
	f (%)	100 (69)	100 (20)	100 (2)

Tabela 31. ciąg dalszy

1	2	3	4	5
$\text{NO}_2^-$ [mval/l]	max	0,300	0,0198	0,006
	średnia	0,023	0,0074	0,004
	mediana	0,0039	0,0050	-
	min	0,0013	0,0015	0,002
	f (%)	33 (69)	45 (20)	100 (2)
$\text{NO}_3^-$ [mval/l]	max	0,771	0,081	0,052
	średnia	0,078	0,042	0,044
	mediana	0,049	0,042	-
	min	0,0044	0,016	0,036
	f (%)	99 (69)	100 (20)	100 (2)
$\text{PO}_4^{3-}$ [mval/l]	max	0,127	0,030	-
	średnia	0,037	0,021	0,025
	mediana	0,023	0,023	-
	min	0,0073	0,012	-
	f (%)	29 (69)	35 (20)	50 (2)
$\text{SO}_4^{2-}$ [mval/l]	max	1,001	0,220	0,098
	średnia	0,188	0,118	0,066
	mediana	0,150	0,112	-
	min	0,027	0,028	0,034
	f (%)	100 (69)	100 (20)	100 (2)
$\text{SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^-$ [mval/l]	max	1,135	0,285	0,150
	średnia	0,265	0,160	0,110
	mediana	0,230	0,154	-
	min	0,035	0,051	0,070
$\text{NH}_4^+ + \text{H}^+$ [mval/l]	max	0,595	0,231	0,059
	średnia	0,200	0,141	0,046
	mediana	0,207	0,151	-
	min	0,0025	0,019	0,033
$\text{Cl}^-/\text{Na}^+$	max	9,256	9,596	2,762
	średnia	2,511	3,434	2,161
	mediana	1,872	2,787	-
	min	0,195	0,651	1,561
$\text{SO}_4^{2-}/\text{Na}^+$	max	10,76	7,200	1,909
	średnia	3,146	2,691	1,395
	mediana	2,326	2,307	-
	min	0,436	0,551	0,882
$\text{K}^+/\text{Na}^+$	max	2,902	9,787	0,416
	średnia	0,863	1,506	0,333
	mediana	0,661	0,653	-
	min	0,049	0,107	0,250
$\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+$	max	11,682	3,680	5,175
	średnia	2,025	1,541	3,528
	mediana	1,587	1,249	-
	min	0,182	0,305	1,882
$\text{Mg}^{2+}/\text{Na}^+$	max	2,710	1,614	-
	średnia	0,607	0,327	-
	mediana	0,398	0,159	-
	min	0,022	0,035	-
$\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$	max	10,00	1,335	1,075
	średnia	0,820	0,442	0,801
	mediana	0,379	0,378	-
	min	0,022	0,075	0,527
$\text{NH}_4^+ / (\text{NO}_3^- + \text{SO}_4^{2-})$	max	2,078	1,683	0,468
	średnia	0,831	0,877	0,431
	mediana	0,761	0,765	-
	min	0,196	0,484	0,394

Tabela 31. ciąg dalszy

1	2	3	4	5
<b>Σ kationów</b> [mval/l]	max	2,867	1,131	0,389
	średnia	0,504	0,367	0,274
	mediana	0,431	0,311	-
	min	0,113	0,157	0,159
<b>Σ anionów</b> [mval/l]	max	2,237	1,333	0,323
	średnia	0,464	0,389	0,227
	mediana	0,421	0,333	-
	min	0,100	0,137	0,131
<b>Σanionów/Σkationów</b>	max	1,293	1,245	0,831
	średnia	0,935	1,052	0,829
	mediana	0,884	1,072	-
	min	0,768	0,822	0,827
<b>TIC*</b> [mval/l]	max	5,003	2,455	0,680
	średnia	0,936	0,744	0,485
	mediana	0,842	0,626	-
	min	0,216	0,319	0,289
<b>PDI</b> [%]	max	13,152	10,920	9,447
	średnia	7,101	7,064	9,351
	mediana	7,531	8,066	-
	min	0,230	0,574	9,254
<b>pAi</b>	max	1,483	1,326	1,184
	średnia	0,692	0,855	1,014
	mediana	0,662	0,824	-
	min	0,0096	0,581	0,844
<b>AP</b> [mval/l]	max	1,035	0,262	0,143
	średnia	0,253	0,150	0,104
	mediana	0,218	0,150	-
	min	0,033	0,047	0,065
<b>NP</b> [mval/l]	max	1,493	0,868	0,322
	średnia	0,311	0,227	0,213
	mediana	0,300	0,165	-
	min	0,048	0,097	0,103
<b>NP/AP</b>	max	3,248	5,123	2,247
	średnia	1,367	1,585	1,911
	mediana	1,325	1,132	-
	min	0,361	0,755	1,575
<b>loss Mg<sup>2+</sup></b> [mval/l]	max	0,120	0,032	0,012
	średnia	0,023	0,012	0,010
	mediana	0,013	0,0087	-
	min	6,3·10 <sup>-4</sup>	9,0·10 <sup>-4</sup>	0,009
<b>nss SO<sub>4</sub><sup>2-</sup></b> [mval/l]	max	0,952	0,197	0,092
	średnia	0,176	0,108	0,060
	mediana	0,143	0,109	-
	min	0,022	0,024	0,029
<b>nss Ca<sup>2+</sup></b> [mval/l]	max	0,898	0,639	0,263
	średnia	0,122	0,102	0,167
	mediana	0,087	0,059	-
	min	0,004	0,011	0,070
<b>NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/nss Ca<sup>2+</sup></b>	max	19,138	8,474	0,466
	średnia	2,876	3,124	0,345
	mediana	1,812	1,673	-
	min	0,283	0,358	0,224
<b>nss SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/nss Ca<sup>2+</sup></b>	max	17,79	7,970	0,415
	średnia	2,471	2,428	0,382
	mediana	1,513	1,504	-
	min	0,128	0,226	0,349

Tabela 31. ciąg dalszy

1	2	3	4	5
<b>NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/nss SO<sub>4</sub><sup>2-</sup></b>	max	11,66	1,456	1,245
	średnia	0,927	0,478	0,904
	mediana	0,417	0,412	-
	min	0,023	0,080	0,562
<b>NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/nss SO<sub>4</sub><sup>2-</sup></b>	max	8,576	4,285	1,124
	średnia	1,577	1,400	0,883
	mediana	1,312	1,283	-
	min	0,243	0,554	0,642
<b>TC [mgC/l]</b>	max	95,52	66,05	n.b.
	średnia	39,83	29,42	
	mediana	34,06	24,96	
	min	10,06	2,51	
	f (%)	100 (50)	100 (12)	
<b>TIC [mgC/l]</b>	max	16,99	16,92	n.b.
	średnia	7,11	6,63	
	mediana	6,44	5,29	
	min	1,71	0,97	
	f (%)	100 (50)	100 (12)	
<b>TOC [mgC/l]</b>	max	44,59	60,71	n.b.
	średnia	16,72	21,78	
	mediana	16,19	20,54	
	min	0,96	1,540	
	f (%)	100 (69)	100 (20)	
<b>HCHO [mg/l]</b>	max	0,500	0,190	n.b.
	średnia	0,090	0,071	
	mediana	0,060	0,050	
	min	0,020	0,020	
	f (%)	64 (69)	70 (20)	
<b>suma fenoli [mg/l]</b>	max	1,360	0,810	n.b.
	średnia	0,287	0,305	
	mediana	0,195	0,186	
	min	0,047	0,040	
	f (%)	87 (69)	65 (20)	
<b>Pt [ng/l]</b>	max	9,71	5,24	2,6
	średnia	4,75	2,82	2,2
	mediana	4,87	2,10	-
	min	2,42	1,83	1,9
	f (%)	100 (6)	57 (7)	100 (2)
<b>Pd [ng/l]</b>	max	-	n.w.	n.w.
	średnia	2,60		
	mediana	-		
	f (%)	17 (6)		
<b>Ru [ng/l]</b>	max	11,9	5,91	n.w.
	średnia	5,33	4,08	
	mediana	5,76	3,74	
	min	1,74	2,52	
	f (%)	100 (6)	100 (7)	
<b>Ir [ng/l]</b>	max	10,8	-	-
	średnia	4,08	3,0	3,1
	mediana	3,29	-	-
	min	1,45	-	-
	f (%)	83 (6)	14 (7)	50 (2)



Tabela 31. *ciąg dalszy*

Analit	Podstawowe parametry statystyczne	OP1	Analit	Podstawowe parametry statystyczne	OP1	Analit	Podstawowe parametry statystyczne	OP1
1	2	3	1	2	3	1	2	3
<b>Pb</b> [μval/l]	max	0,072	<b>Al</b> [μval/l]	max	11	<b>Cd</b> [μval/l]	max	0,0046
	średnia	0,030		średnia	5,6		średnia	0,0030
	mediana	0,022		mediana	4,8		mediana	0,0028
	min	0,0059		min	3,0		min	0,0014
	f (%)	100 (7)		f (%)	100 (7)		f (%)	100 (7)
<b>Zn</b> [μval/l]	max	2,1	<b>Cr</b> [μval/l]	max	0,16	<b>Co</b> [μval/l]	max	0,011
	średnia	1,2		średnia	0,098		średnia	0,0054
	mediana	1,4		mediana	0,11		mediana	0,0044
	min	0,32		min	0,023		min	0,0024
	f (%)	100 (7)		f (%)	100 (7)		f (%)	100 (7)
<b>Fe</b> [μval/l]	max	6,0	<b>Mn</b> [μval/l]	max	0,66	<b>V</b> [μval/l]	max	0,24
	średnia	3,4		średnia	0,34		średnia	0,16
	mediana	3,7		mediana	0,33		mediana	0,14
	min	0,43		min	0,036		min	0,088
	f (%)	100 (7)		f (%)	100 (7)		f (%)	100 (7)
<b>Cu</b> [μval/l]	max	0,57	<b>Ni</b> [μval/l]	max	0,065	<b>Mo</b> [μval/l]	max	0,021
	średnia	0,25		średnia	0,052		średnia	0,012
	mediana	0,15		mediana	0,054		mediana	0,012
	min	0,098		min	0,034		min	0,0044
	f (%)	100 (7)		f (%)	100 (7)		f (%)	100 (7)

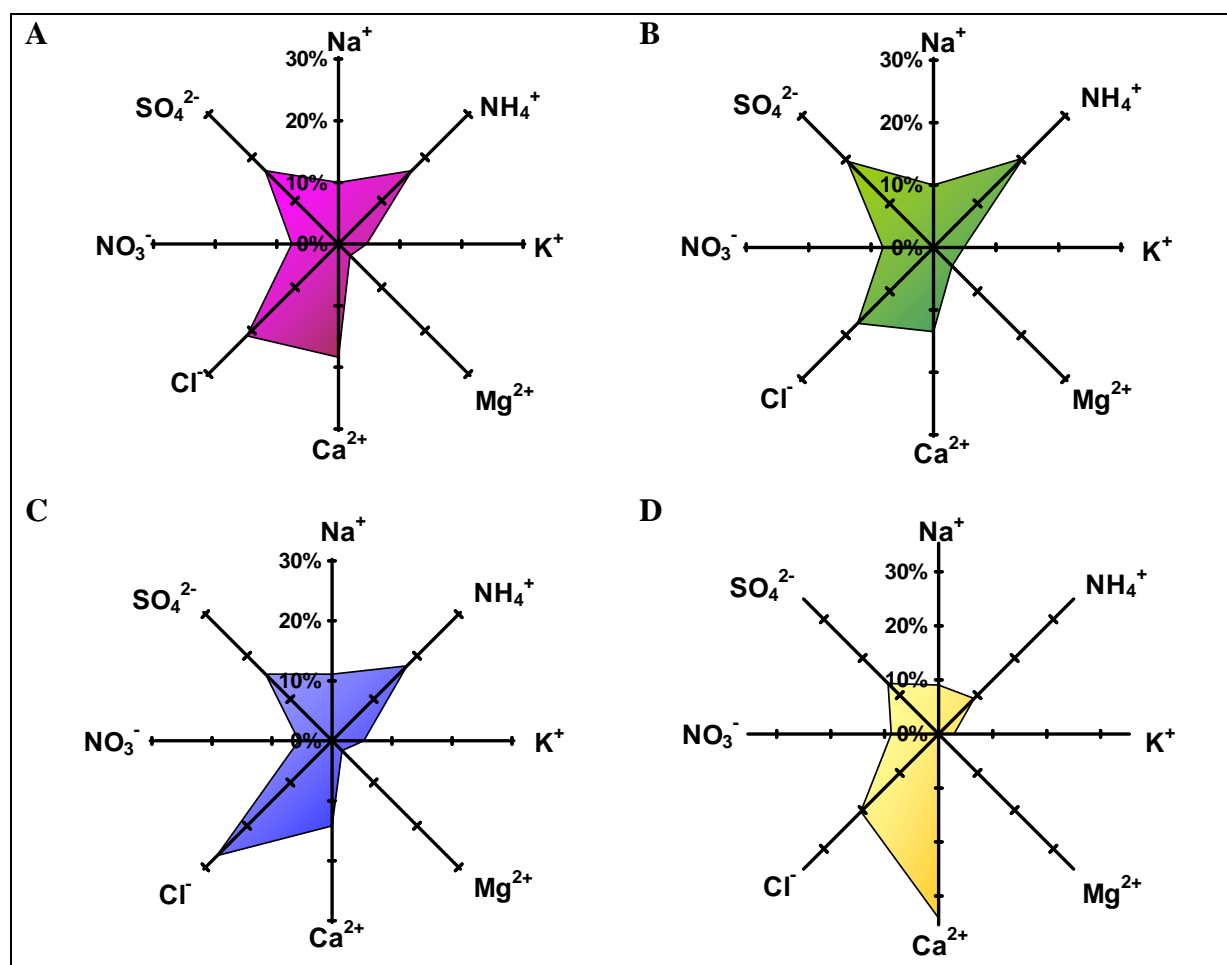
- w nawiasach ( ) podano liczbę próbek, które poddano analizie
- n.w. - nie wykryto (< MDL)
- n.b. – nie badano

Charakterystyczny był także wysoki udział jonów wapniowych w strukturze jonowej opadu atmosferycznego, zaobserwowany w szczególności w przypadku próbek zebranych na terenie aglomeracji trójmiejskiej. Podstawowym źródłem wapnia w próbkach depozycji mokrej jest pył unoszący się z placów budowy, cementowni, a także zużywających się betonowych elementów chodników i jezdni.

We wszystkich próbkach opadu zanotowano wysoki udział jonów siarczanowych i amonowych w strukturze jonowej. Należy to tłumaczyć znacznym wpływem transportu drogowego na stopień zanieczyszczenia terenów, z których pobrano próbki (tereny miejskie, obszary zlokalizowane wzdłuż arterii komunikacyjnych o dużym natężeniu ruchu pojazdów mechanicznych), co przekłada się na wielkość depozycji tych zanieczyszczeń (proces spalania paliw, emisja pyłów, stosowanie amoniaku w procesach redukcji tlenków azotu w konwerterach gazów spalinowych).

Na rysunku 43 przedstawiono wartości stężeń jonów oznaczonych w zebranych próbkach opadu atmosferycznego pobranych wzdłuż arterii komunikacyjnych, które porównano z zawartościami tych analitów w próbkach wód opadowych zebranych w różnych regionach geograficznych.

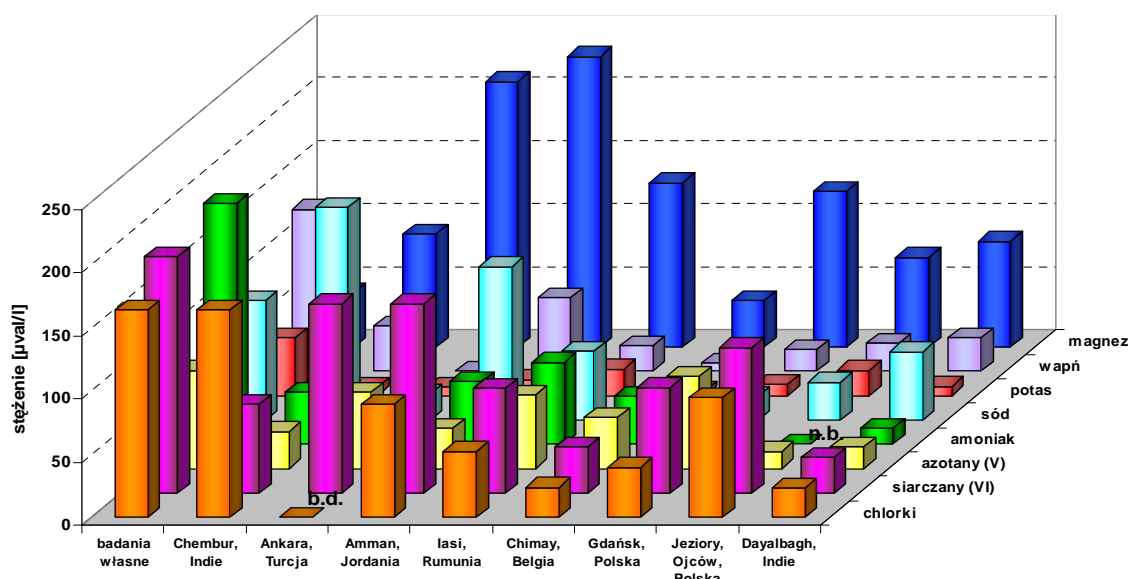
Informacje uzyskane na podstawie porównania chemizmu próbek ciekłego opadu atmosferycznego zebranych z różnych miejsc pozwalają na stwierdzenie, że średnie wartości



**Rysunek 42.** Udział wybranych jonów w całkowitej zawartości jonów obecnych w badanych próbkach opadu atmosferycznego: A- wszystkie stacje pomiarowe, B- teren będący w zasięgu oddziaływania Obwodnicy Trójmiejskiej (próbnik otwarty), C- teren będący w zasięgu oddziaływania Obwodnicy Trójmiejskiej (próbnik automatyczny), D- teren aglomeracji trójmiejskiej

stężeń analityków oznaczonych w próbkach wody opadowej zebranych wzdłuż arterii komunikacyjnych (badania własne) były podobne do uzyskanych w innych krajach. Wyjątek stanowiły jony  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  oraz  $\text{K}^+$ , których poziomy stężenie wielokrotnie przewyższały zawartości oznaczone w próbkach opadu zebranych na terenie innych regionów geograficznych, co można tłumaczyć specyfiką położenia miejsc zbierania próbek wód opadowych (intensywny wpływ transportu drogowego, a także działalności rolniczej i budowlanej).

Średnie wartości liczbowe parametru  $TIC^*$  wyznaczone dla próbek opadu atmosferycznego zebranych na terenie niezurbanizowanym, będącym w zasięgu oddziaływania arterii o dużym natężeniu ruchu (próbnik otwarty), terenie niezurbanizowanym, będącym w zasięgu oddziaływania arterii o dużym natężeniu ruchu (próbnik automatyczny, cykl miesięczny) oraz na obszarze miejskim wynosiły odpowiednio:  $0,94 \text{ mval}\cdot\text{l}^{-1}$ ,  $0,74 \text{ mval}\cdot\text{l}^{-1}$ ,  $0,50 \text{ mval}\cdot\text{l}^{-1}$ . Podobne wyniki ( $0,93 \text{ mval}\cdot\text{l}^{-1}$ ) uzyskano podczas badań próbek wody opadowej zebranych w Ammanie (teren charakteryzujący się stosunkowo małym natężeniem ruchu pojazdów



**Rysunek 43.** Średnie wartości stężeń wybranych jonów w próbkach wód opadowych zebranych na terenie różnych regionów geograficznych [261-267]

mechanicznych oraz wysokim stopniem zużycia oleju opałowego wykorzystywanego do celów grzewczych) [263].

Odczyn wody opadowej jest uzależniony od stanu czystości atmosfery. Opad niezanieczyszczony powinien charakteryzować się wartością pH rzędu  $5,0 \div 5,6$ , co wynika z rozpuszczania się w nim pewnej ilości ditlenku węgla oraz obecności niewielkich ilości jonów siarczanowych pochodzenia naturalnego [268]. Na zakwaszenie wody deszczowej może wpływać również występowanie w powietrzu małowcząsteczkowych kwasów organicznych [269] oraz jonów azotanowych.

Oznaczone wartości pH próbek wody opadowej zebranych w punktach zlokalizowanych na terenach o różnej charakterystyce oraz z wykorzystaniem próbników o zróżnicowanym stopniu automatyzacji wynosiły odpowiednio:

- teren niezurbanizowany, będący w zasięgu oddziaływania arterii o dużym natężeniu ruchu (próbnik otwarty): od 3,97 do 9,65 (wartość średnia 5,61);
- teren niezurbanizowany, będący w zasięgu oddziaływania arterii o dużym natężeniu ruchu (próbnik automatyczny, cykl miesięczny): od 4,24 do 6,44 (wartość średnia 5,07);
- obszar miejski (próbnik otwarty): od 6,16 do 6,92 (wartość średnia 6,16).

Kwaśny charakter próbek opadu atmosferycznego ( $\text{pH} < 5,0$ ) zaobserwowano w przypadku 40 % zebranych próbek. Silnie kwaśny charakter próbek wody opadowej ( $\text{pH} < 4,0$ ) zanotowano dla jednej próbki pobranej 27.03.2006 ( $\text{pH} = 3,97$ ) z wykorzystaniem próbnika otwartego, na terenie zlokalizowanym w pobliżu Obwodnicy Trójmiejskiej. Dla niewielkiej części zebranych próbek (5 %) stwierdzono wartości  $\text{pH} > 7$ . Natomiast większość wartości pH zebranych próbek wody opadowej (54 %) była rzędu  $6 \div 7$ .

Wartość pH definiuje relację (równowagę) pomiędzy składnikiem kwaśnym a obojętnym. Z kolei parametr  $pA_i$  (hipotetyczne pH wody atmosferycznej, jeśli nie zachodził proces neutralizacji kwasu siarkowego i azotowego) określa zawartość tylko kwaśnego składnika [257;270]. Wartości liczbowe parametru  $pA_i$  były na poziomie:

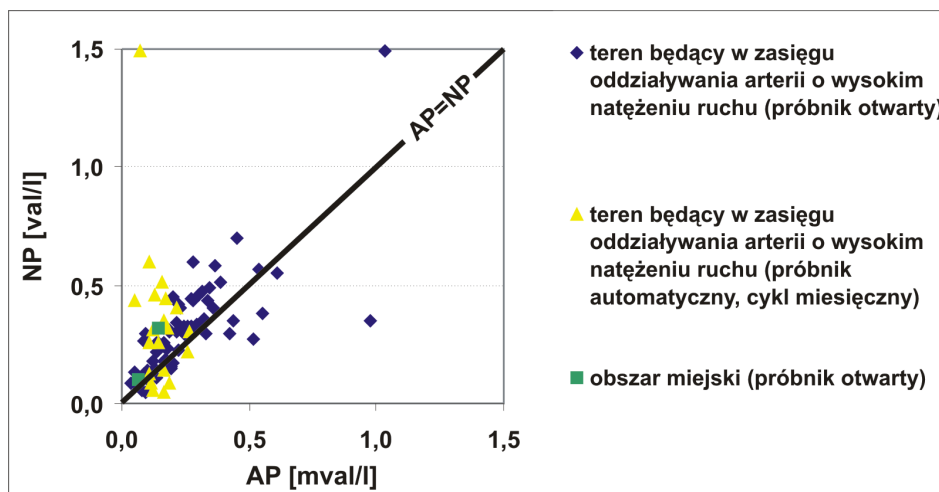
- teren niezurbanizowany, będący w zasięgu oddziaływania arterii o dużym natężeniu ruchu (próbnik otwarty): od 0,033 do 1,04 (wartość średnia 0,25);
- teren niezurbanizowany, będący w zasięgu oddziaływania arterii o dużym natężeniu ruchu (próbnik automatyczny, cykl miesięczny): od 0,58 do 1,33 (wartość średnia 0,86);
- obszar miejski (próbnik otwarty): 0,84 do 1,18 (wartość średnia 1,01).

Proces zakwaszania opadu atmosferycznego można również zobrazować z wykorzystaniem zależności pomiędzy wartościami liczbowymi parametrów  $AP$  i  $NP$  [257]. Na rysunku 44 przedstawiono relację pomiędzy wartościami parametrów  $AP$  i  $NP$  wyznaczonymi na podstawie wyników analiz próbek wody opadowej, z uwzględnieniem charakterystyki miejsc pobierania próbek. Na wykresie zaznaczono również prostą teoretyczną, obrazującą warunki, gdy wartości liczbowe parametrów  $AP$  i  $NP$  są sobie równe. Równania opisujące zależność  $NP = f(AP)$  przyjęły następującą postać:

- teren niezurbanizowany, będący w zasięgu oddziaływania arterii o dużym natężeniu ruchu (próbnik otwarty):  $y = 0,85x + 0,09$  ( $r = 0,76$ );
- teren niezurbanizowany, będący w zasięgu oddziaływania arterii o dużym natężeniu ruchu (próbnik automatyczny, cykl miesięczny):  $y = 0,82x + 0,10$  ( $r = 0,26$ );
- obszar miejski (próbnik otwarty):  $y = 0,21x + 0,035$ .

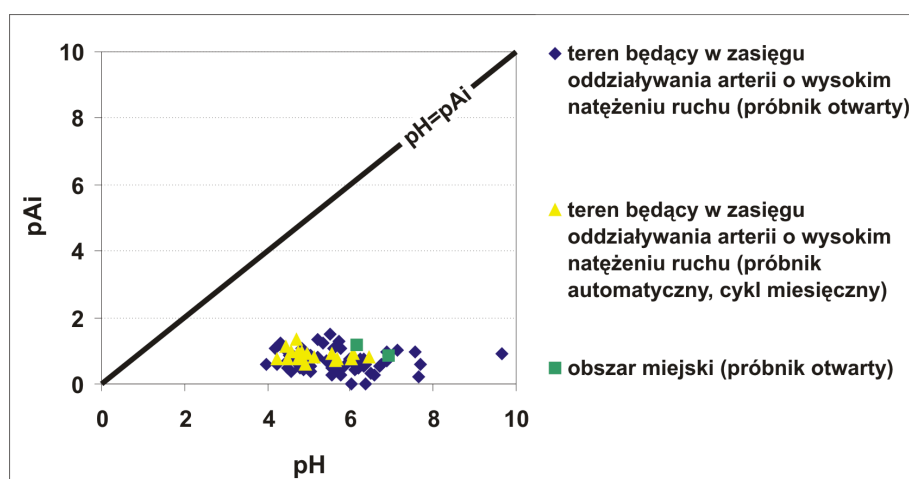
Dla zdecydowanej większości zebranych próbek opadu atmosferycznego stwierdzono, że występuje zależność  $NP > AP$ . Zależność typu  $AP > NP$  (kwaśny deszcz) dotyczyła 22 % całej populacji wyników badań próbek wód opadowych.

Proces zakwaszania wód atmosferycznych można także wyjaśnić za pomocą relacji pomiędzy wartością liczbową  $pH$  i  $pAi$  [257]. Na rysunku 45 przedstawiono zależność pomiędzy wartościami parametrów  $pH$  i  $pAi$  wyznaczonymi na podstawie wyników analiz próbek wody opadowej, z uwzględnieniem charakterystyki miejsc pobierania próbek.



**Rysunek 44.** Zależność pomiędzy wartościami liczbowymi parametrów  $AP$  i  $NP$  wyznaczonymi na podstawie wyników analiz próbek wód opadowych zebranych w różnych miejscach

Na wykresie zaznaczono również prostą teoretyczną, obrazującą warunki, gdy wartości liczbowe parametrów pH i  $pA_i$  są sobie równe, czyli, innymi słowy, gdy wartość liczbowa pH jest uzależniona wyłącznie od zawartości anionów zakwaszających:  $SO_4^{2-}$  i  $NO_3^-$  w danej próbce. Na podstawie analizy wykresu, uzyskanego w oparciu o wyniki badań wody opadowej, można stwierdzić, że im bardziej dane pomiarowe są oddalone od linii  $pH = pA_i$ , tym wyższy stopień procesu neutralizacji badanych próbek opadu.



**Rysunek 45.** Zależność między wartościami liczbowymi parametrów pH i  $pA_i$  wyznaczonymi na podstawie wyników analiz próbek opadu atmosferycznego zebranych w różnych miejscach

Niezwykle ważnym celem badań jest poszukiwanie korelacji między zmiennymi. Miarą zależności pomiędzy zmiennymi jest wartość współczynnika korelacji ( $r$ ), która może wahać się w granicach od -1 do +1. Im wartość bezwzględna współczynnika korelacji jest bliższa jedności, tym zależność korelacyjna między badanymi zmiennymi jest silniejsza, przy czym  $r = 1$  oznacza zależność liniową proporcjonalną, dla  $r = -1$  relacja między zmiennymi jest liniowa, odwrotnie proporcjonalna, natomiast dla  $r \approx 0$  wielkości obu zmiennych nie są ze sobą skorelowane. Zależność liniową pomiędzy zmiennymi można uznać za statystycznie istotną, gdy wartość bezwzględna obliczonego współczynnika korelacji jest większa od pewnej wartości krytycznej  $r(p,f)$  dla  $f = n - 2$  stopni swobody (gdzie  $n$  - liczba próbek) i przyjętego z góry poziomu ufności  $p$  [271]. W tabeli 31 przedstawiono uzyskane wartości liczbowe współczynników korelacji pomiędzy analitami i parametrami fizykochemicznymi oznaczanymi w zebranych próbkach wody opadowej. Zależnie od typu korelacji zastosowano następujące formatowanie:

- *kursywa*- zależność statystycznie istotna o ujemnym współczynniku korelacji;
- **czcionka pogrubiona**- zależność statystycznie istotna o dodatnim współczynniku korelacji;
- **kolor czerwony**- zależność o współczynniku korelacji  $r \geq 0,90$ .

Analizując dane przedstawione w tabeli 32 stwierdzono występowanie następujących zależności, pomiędzy analitami oznaczonymi w próbkach depozycji mokrej, zebranymi z

wykorzystaniem próbników o różnym stopniu automatyzacji na obszarze będącym w zasięgu oddziaływania Obwodnicy Trójmiejskiej:

- silnej korelacji pomiędzy zawartością jonów chlorkowych i sodowych, co jest naturalną konsekwencją położenia miejsc pobierania próbek w pobliżu linii brzegowej Bałtyku;
- szeregu zależności pomiędzy zawartością jonów siarczanowych i amonowych oraz wartością liczbową parametru *TIC\** a zawartością jonów wapniowych i siarczanowych nie pochodzących z wody morskiej, co może świadczyć o dużym stopniu zanieczyszczenia atmosfery tymi jonami;
- silnych korelacji pomiędzy sumaryczną zawartością kationów, anionów oraz wartością liczbową parametru *TIC\** a wartością parametru *NP*;
- silnych współzależności pomiędzy sumaryczną zawartością kationów a sumaryczną zawartością anionów;
- szeregu istotnych korelacji pomiędzy wartością przewodnictwa próbek wód zebranych z wykorzystaniem próbника otwartego a sumaryczną zawartością kationów, sumaryczną zawartością anionów oraz stężeniem jonów wapniowych nie pochodzących z wody morskiej (brak ostatniej z wymienionych zależności w przypadku zamkniętego próbника automatycznego może świadczyć o tym, że największy udział w przenoszeniu jonów wapniowych mają pyły z placów budowy).

Ze względu na niewielką ilość zebranych próbek wody opadowej ( $n=2$ ), nie wykonano analizy statystycznej dla obszaru miejskiego.

### 3.1.2. Skład chemiczny zebranych próbek wody spływnej z arterii komunikacyjnych

Próbki wody spływnej z ulic zbierano na terenie dziewięciu stacji pomiarowych. W zależności od położenia miejsc zbierania próbek oraz charakteru tła emisji zanieczyszczeń dokonano podziału na stacje:

- teren niezurbanizowany, będący w zasięgu oddziaływania arterii o dużym natężeniu ruchu- Obwodnicy Trójmiejskiej (pięć punktów pomiarowych);
- teren miejski (dziesięć punktów pomiarowych).

W tabeli 33 przedstawiono uzyskane wyniki oznaczeń zawartości poszczególnych analitów w zebranych próbkach wody spływnej z arterii komunikacyjnych. W poniższym zestawieniu wyników pomiarowych uwzględniono wartość minimalną, maksymalną, średnią oraz medianę, a także ilość próbek ( $n$ ), częstość występowania danego składnika w próbce ( $f$ -wyrażona w procentach), stosunki stężeń wybranych analitów oraz wartości liczbowe parametrów chemicznych wyznaczonych dla tych próbek. Na rysunku 46 przedstawiono procentowy udział poszczególnych jonów w całkowitej zawartości jonów obecnych w badanych próbkach wód spływnych z arterii komunikacyjnych zebranych na terenie

**Tabela 32.** Obliczone wartości liczbowe współczynników korelacji pomiędzy stężeniami poszczególnych analitów oraz oszacowanymi wartościami liczbowymi parametrów charakteryzujących chemizm zebranych próbek depozycji mokrej

	F <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	H <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Cl <sup>-</sup> / Na <sup>+</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> / Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup> /Na <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup> /Na <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup> /Na <sup>+</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> / +NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> / H <sup>+</sup>
<b>teren niezurbanizowany, będący w zasięgu oddziaływania arterii o dużym natężeniu ruchu (próbnik otwarty)</b>																			
F <sup>-</sup>	1,00																		
Cl <sup>-</sup>	-0,67	1,00																	
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	0,72	-0,12	1,00																
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0,37	0,16	0,86	1,00															
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	0,18	-0,40	0,24	-0,04	1,00														
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	-0,49	0,38	-0,28	-0,41	0,54	1,00													
H <sup>+</sup>	-0,24	-0,18	-0,24	0,15	-0,30	-0,60	1,00												
Na <sup>+</sup>	-0,32	<b>0,92</b>	0,20	0,34	-0,39	0,28	-0,41	1,00											
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	-0,38	0,45	0,13	0,09	0,64	0,86	-0,45	0,39	1,00										
K <sup>+</sup>	0,33	0,28	0,81	0,65	0,40	0,30	-0,61	0,54	0,62	1,00									
Mg <sup>2+</sup>	-0,51	<b>0,95</b>	-0,08	0,07	-0,42	0,42	-0,43	<b>0,96</b>	0,39	0,35	1,00								
Ca <sup>2+</sup>	0,47	0,14	<b>0,92</b>	<b>0,98</b>	-0,00	-0,37	-0,00	0,38	0,10	0,73	0,10	1,00							
Cl <sup>-</sup> /Na <sup>+</sup>	-0,85	0,38	-0,51	-0,09	0,00	0,24	0,61	0,00	0,32	-0,35	0,10	-0,25	1,00						
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> / Na <sup>+</sup>	-0,08	-0,41	-0,31	-0,61	0,82	0,67	-0,31	-	0,52	0,46	-0,07	-0,37	-0,57	0,07	1,00				
K <sup>+</sup> /Na <sup>+</sup>	0,29	-0,48	0,20	-0,18	<b>0,97</b>	0,55	-0,44	-	0,43	0,54	0,35	-0,43	-0,11	-0,18	0,87	1,00			
Ca <sup>2+</sup> /Na <sup>+</sup>	0,50	-0,20	0,81	<b>0,92</b>	0,10	-0,57	0,37	-	0,05	-0,08	0,44	-0,32	<b>0,89</b>	-0,08	-0,45	-0,04	1,00		
Mg <sup>2+</sup> /Na <sup>+</sup>	-0,74	0,74	-0,63	-0,53	-0,36	0,58	-0,34	0,60	0,28	-0,15	0,80	-0,52	0,27	0,01	-0,31	-0,80	1,00		
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> / +NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-0,10	0,50	0,55	0,56	0,46	0,52	-0,40	0,57	0,86	<b>0,88</b>	0,44	0,58	0,13	0,04	0,33	0,34	0,03	1,00	
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> +H <sup>+</sup>	-0,44	0,45	0,10	0,12	0,63	0,82	-0,32	0,35	<b>0,99</b>	0,56	0,35	0,11	0,43	0,44	0,51	-0,03	0,24	<b>0,85</b>	1,00



Tabela 32. ciąg dalszy

	F <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	H <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Cl <sup>-</sup> / Na <sup>+</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> / Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup> /Na <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup> /Na <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup> /Na <sup>+</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> / +NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> / H <sup>+</sup>	
teren niezurbanizowany, będący w zasięgu oddziaływania arterii o dużym natężeniu ruchu (próbnik automatyczny, cykl miesięczny)																			
F <sup>-</sup>	1,00																		
Cl <sup>-</sup>	-0,34	1,00																	
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	<b>0,90</b>	-0,01	1,00																
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-0,51	0,78	-0,16	1,00															
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	-0,21	<b>0,96</b>	0,14	<b>0,83</b>	1,00														
H <sup>+</sup>	-0,48	-0,23	-0,71	-0,33	-0,48	1,00													
Na <sup>+</sup>	-0,48	<b>0,98</b>	-0,14	<b>0,85</b>	<b>0,95</b>	-0,20	1,00												
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	-0,04	<b>0,90</b>	0,30	<b>0,81</b>	<b>0,96</b>	-0,52	<b>0,87</b>	1,00											
K <sup>+</sup>	0,55	-0,05	0,66	-0,35	0,02	-0,52	-0,15	-0,04	1,00										
Mg <sup>2+</sup>	-0,62	0,39	-0,60	0,11	0,26	0,31	0,43	0,01	0,01	1,00									
Ca <sup>2+</sup>	-0,93	0,33	-0,76	0,50	0,18	0,44	0,45	0,03	-0,39	0,47	1,00								
Cl <sup>-</sup> /Na <sup>+</sup>	0,55	-0,42	0,32	-0,87	-0,55	0,36	-0,56	-0,50	0,43	-0,08	-0,47	1,00							
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> / Na <sup>+</sup>	0,75	-0,76	0,51	-0,90	-0,74	-0,01	-0,86	-0,66	0,57	-0,41	-0,63	0,80	1,00						
K <sup>+</sup> /Na <sup>+</sup>	0,67	-0,41	0,62	-0,69	-0,39	-0,25	-0,52	-0,39	<b>0,90</b>	-0,17	-0,49	0,71	<b>0,86</b>	1,00					
Ca <sup>2+</sup> /Na <sup>+</sup>	-0,31	-0,67	-0,56	-0,57	-0,83	0,78	-0,62	-0,88	-0,21	0,09	0,37	0,37	0,36	0,12	1,00				
Mg <sup>2+</sup> /Na <sup>+</sup>	-0,23	-0,28	-0,51	-0,60	-0,44	0,63	-0,28	-0,61	0,03	0,70	0,08	0,50	0,23	0,17	0,56	1,00			
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> / +NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-0,31	<b>0,93</b>	0,05	<b>0,92</b>	<b>0,98</b>	-0,45	<b>0,95</b>	0,95	-0,12	0,22	0,27	-0,67	-0,82	-0,51	-0,79	-0,51	1,00		
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> +H <sup>+</sup>	-0,17	<b>0,92</b>	0,14	<b>0,82</b>	<b>0,92</b>	-0,31	<b>0,90</b>	0,97	-0,23	0,05	0,15	-0,48	-0,74	-0,53	-0,77	-0,54	<b>0,93</b>	1,00	

Tabela 32. ciąg dalszy

	pH	przewodnictwo	Σkationów	Σanionów	Σanionów/Σkationów	TIC	PDI	nssSO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	nssCa <sup>2+</sup>	pAi	AP	NP
teren niezurbanizowany, będący w zasięgu oddziaływania arterii o dużym natężeniu ruchu (próbnik otwarty)												
pH	1,00											
przewodnictwo	-0,11	1,00										
Σkationów	0,19	<b>0,35</b>	1,00									
Σanionów	0,21	<b>0,32</b>	<b>0,96</b>	1,00								
Σanionów/Σkationów	0,17	-0,05	-0,14	0,09	1,00							
TIC*	0,17	<b>0,37</b>	<b>0,98</b>	<b>0,98</b>	-0,03	1,00						
PDI	0,12	0,17	0,21	0,18	-0,13	0,20	1,00					
nssSO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0,24	-0,02	<b>0,46</b>	<b>0,58</b>	0,24	<b>0,54</b>	0,05	1,00				
nssCa <sup>2+</sup>	0,09	<b>0,28</b>	<b>0,86</b>	<b>0,83</b>	-0,10	<b>0,84</b>	0,14	<b>0,25</b>	1,00			
pAi	-0,15	-0,09	-0,71	-0,77	-0,17	-0,74	0,02	-0,74	-0,56	1,00		
AP	0,18	0,18	<b>0,82</b>	<b>0,88</b>	0,17	<b>0,87</b>	0,09	<b>0,80</b>	<b>0,65</b>	-0,88	1,00	
NP	0,17	<b>0,27</b>	<b>0,93</b>	<b>0,91</b>	-0,08	<b>0,92</b>	0,09	<b>0,39</b>	<b>0,89</b>	-0,72	<b>0,76</b>	1,00
teren niezurbanizowany, będący w zasięgu oddziaływania arterii o dużym natężeniu ruchu (próbnik automatyczny, cykl miesięczny)												
pH	1,00											
przewodnictwo	<b>0,57</b>	1,00										
Σkationów	0,42	0,26	1,00									
Σanionów	<b>0,49</b>	0,34	<b>0,97</b>	1,00								
Σanionów/Σkationów	0,38	0,38	0,07	0,26	1,00							
TIC*	0,43	0,30	<b>0,99</b>	<b>0,99</b>	0,14	1,00						
PDI	-0,38	-0,38	-0,07	-0,27	-1,00	-0,15	1,00					
nssSO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0,38	0,18	<b>0,54</b>	<b>0,47</b>	-0,01	<b>0,49</b>	0,01	1,00				
nssCa <sup>2+</sup>	0,38	0,16	<b>0,92</b>	<b>0,93</b>	0,09	<b>0,93</b>	-0,10	0,28	1,00			
pAi	-0,26	-0,18	-0,47	-0,41	-0,03	-0,43	0,02	-0,91	-0,18	1,00		
AP	0,20	0,12	<b>0,47</b>	0,38	-0,06	0,42	0,07	<b>0,94</b>	0,15	-0,96	1,00	
NP	0,43	0,15	<b>0,92</b>	<b>0,94</b>	0,16	<b>0,94</b>	-0,17	0,36	<b>0,95</b>	-0,30	0,26	1,00

**Tabela 33.** Wyniki oznaczeń zawartości poszczególnych analitów i wartości liczbowych parametrów fizykochemicznych w zebranych próbkach wody spływnej z ulic

Analit / parametr	Podstawowe parametry statystyczne	Teren zlokalizowany w zasięgu oddziaływania Obwodnicy Trójmiejskiej	Teren aglomeracji trójmiejskiej
1	2	3	4
<b>przewodnictwo</b> [mS/cm]	max	37,20	10,700
	średnia	3,028	2,380
	mediana	1,407	0,680
	min	0,016	0,263
	f (%)	100 (130)	100 (20)
<b>pH</b>	max	11,40	8,210
	średnia	7,721	7,706
	mediana	7,500	7,785
	min	4,520	6,630
	f (%)	100 (130)	100 (20)
<b>H<sup>+</sup></b> [mval/l]	max	0,030	23·10 <sup>-5</sup>
	średnia	33·10 <sup>-5</sup>	3,1·10 <sup>-5</sup>
	mediana	3,2·10 <sup>-5</sup>	1,6·10 <sup>-5</sup>
	min	4,0·10 <sup>-9</sup>	0,62·10 <sup>-5</sup>
	f (%)	100 (130)	100 (20)
<b>Na<sup>+</sup></b> [mval/l]	max	96,29	135,9
	średnia	11,97	23,65
	mediana	4,609	2,865
	min	0,040	1,089
	f (%)	100 (130)	100 (20)
<b>NH<sub>4</sub><sup>+</sup></b> [mval/l]	max	281,93	0,327
	średnia	17,961	0,310
	mediana	0,261	0,310
	min	0,029	0,294
	f (%)	33 (130)	100 (20)
<b>K<sup>+</sup></b> [mval/l]	max	1,540	0,437
	średnia	0,216	0,173
	mediana	0,157	0,129
	min	0,009	0,074
	f (%)	100 (130)	100 (20)
<b>Mg<sup>2+</sup></b> [mval/l]	max	4,230	0,219
	średnia	0,329	0,072
	mediana	0,180	0,046
	min	0,007	3,3·10 <sup>-3</sup>
	f (%)	96 (130)	100 (20)
<b>Ca<sup>2+</sup></b> [mval/l]	max	16,21	3,691
	średnia	3,011	1,440
	mediana	2,052	0,939
	min	0,062	0,269
	f (%)	100 (130)	100 (20)
<b>F<sup>-</sup></b> [mval/l]	max	5,526	0,079
	średnia	0,132	0,017
	mediana	0,012	8,4·10 <sup>-3</sup>
	min	0,001	0,53·10 <sup>-3</sup>
	f (%)	82 (130)	85 (20)
<b>Cl<sup>-</sup></b> [mval/l]	max	261,1	124,9
	średnia	20,41	24,10
	mediana	6,336	3,596
	min	0,130	1,935
	f (%)	99 (130)	100 (20)

Tabela 33. *ciąg dalszy*

1	2	3	4
$\text{NO}_2^-$ [mval/l]	max	1,022	-
	średnia	0,342	0,099
	mediana	0,154	-
	min	0,005	-
	f (%)	6 (130)	5 (20)
$\text{NO}_3^-$ [mval/l]	max	4,823	2,210
	średnia	0,182	0,165
	mediana	0,073	0,056
	min	$8,1 \cdot 10^{-4}$	0,013
	f (%)	13 (130)	100 (20)
$\text{PO}_4^{3-}$ [mval/l]	max	3,656	-
	średnia	0,338	0,121
	mediana	0,049	-
	min	0,010	-
	f (%)	13 (130)	5 (20)
$\text{SO}_4^{2-}$ [mval/l]	max	9,780	2,188
	średnia	1,562	0,477
	mediana	0,862	0,416
	min	0,110	0,052
	f (%)	100 (130)	100 (20)
$\text{SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^-$ [mval/l]	max	9,910	4,397
	średnia	1,737	0,642
	mediana	0,960	0,486
	min	0,113	0,073
$\text{NH}_4^+ + \text{H}^+$ [mval/l]	max	281,9	0,327
	średnia	5,941	0,031
	mediana	$6,5 \cdot 10^{-5}$	$1,6 \cdot 10^{-5}$
	min	$4,0 \cdot 10^{-9}$	$0,62 \cdot 10^{-5}$
$\text{Cl}/\text{Na}^+$	max	8,495	1,777
	średnia	1,571	1,258
	mediana	1,380	1,250
	min	0,455	0,908
$\text{SO}_4^{2-}/\text{Na}^+$	max	4,802	0,211
	średnia	0,369	0,101
	mediana	0,168	0,099
	min	0,019	$1,4 \cdot 10^{-3}$
$\text{K}^+/\text{Na}^+$	max	1,883	0,112
	średnia	0,088	0,033
	mediana	0,031	0,030
	min	$1,1 \cdot 10^{-3}$	$3,2 \cdot 10^{-3}$
$\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+$	max	17,52	0,483
	średnia	0,727	0,219
	mediana	0,357	0,253
	min	0,041	0,027
$\text{Mg}^{2+}/\text{Na}^+$	max	2,435	0,0202
	średnia	0,114	0,0084
	mediana	0,027	0,0063
	min	$1,2 \cdot 10^{-3}$	0,0012
$\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$	max	2,333	1,128
	średnia	0,216	0,243
	mediana	0,073	0,152
	min	$8,6 \cdot 10^{-4}$	0,036
$\text{NH}_4^+ / (\text{NO}_3^- + \text{SO}_4^{2-})$	max	69,45	1,221
	średnia	4,583	1,021
	mediana	0,409	1,021
	min	0,013	0,820

Tabela 33. ciąg dalszy

1	2	3	4
<b>Σ kationów</b> [mval/l]	max	288,8	140,2
	średnia	21,04	25,36
	mediana	7,987	3,957
	min	0,471	1,810
<b>Σ anionów</b> [mval/l]	max	265,4	129,3
	średnia	22,16	24,77
	mediana	9,164	4,129
	min	0,428	2,204
<b>Σanionów/Σkationów</b>	max	1,288	1,226
	średnia	1,081	1,064
	mediana	1,134	1,107
	min	0,772	0,869
<b>TIC*</b> [mval/l]	max	554,1	269,5
	średnia	42,98	50,11
	mediana	16,33	8,069
	min	0,900	4,012
<b>PDI</b> [%]	max	12,87	10,17
	średnia	7,876	5,230
	mediana	8,464	5,746
	min	0,254	0,014
<b>pAi</b>	max	3,093	1,724
	średnia	0,624	0,994
	mediana	0,500	0,871
	min	0,027	0,658
<b>AP</b> [mval/l]	max	7,410	2,210
	średnia	0,885	0,229
	mediana	0,342	0,136
	min	0,001	0,019
<b>NP</b> [mval/l]	max	288,0	1,579
	średnia	8,512	0,756
	mediana	1,550	0,674
	min	0,055	0,421
<b>NP/AP</b>	max	1091,942	27,87
	średnia	38,802	9,127
	mediana	5,535	4,315
	min	0,288	2,803
<b>loss Mg<sup>2+</sup></b> [mval/l]	max	21,46	31,09
	średnia	2,770	5,367
	mediana	0,942	0,615
	min	7,9·10 <sup>-4</sup>	0,247
<b>nss SO<sub>4</sub><sup>2-</sup></b> [mval/l]	max	7,190	0,170
	średnia	1,104	0,128
	mediana	0,503	0,132
	min	0,017	0,099
<b>nss Ca<sup>2+</sup></b> [mval/l]	max	16,21	1,579
	średnia	2,526	0,718
	mediana	1,413	0,647
	min	0,055	0,221
<b>NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/nss Ca<sup>2+</sup></b>	max	46,29	1,478
	średnia	2,801	1,104
	mediana	0,345	1,104
	min	0,011	0,731
<b>nss SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/nss Ca<sup>2+</sup></b>	max	4,297	0,447
	średnia	0,667	0,221
	mediana	0,434	0,175
	min	0,017	0,156

Tabela 33. ciąg dalszy

1	2	3	4
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /nss SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	max	3,440	0,562
	średnia	0,372	0,408
	mediana	0,136	0,420
	min	1,0·10 <sup>-3</sup>	0,103
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> /nss SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	max	70,82	3,303
	średnia	5,984	2,857
	mediana	0,743	2,857
	min	0,023	2,411
TC [mgC/l]	max	147,500	n.b.
	średnia	62,190	
	mediana	56,100	
	min	16,010	
	f (%)	100 (105)	
TIC [mgC/l]	max	64,790	n.b.
	średnia	16,322	
	mediana	14,840	
	min	0,790	
	f (%)	100 (105)	
TOC [mgC/l]	max	117,00	n.b.
	średnia	45,575	
	mediana	39,110	
	min	5,770	
	f (%)	100 (130)	
HCHO [mg/l]	max	1,920	n.b.
	średnia	0,169	
	mediana	0,120	
	min	0,020	
	f (%)	98 (130)	
suma fenoli [mg/l]	max	6,910	n.b.
	średnia	0,661	
	mediana	0,400	
	min	0,073	
	f (%)	97 (130)	
Pt [ng/l]	max	24,9	17,882
	średnia	10,5	10,151
	mediana	8,7	9,426
	min	3,5	6,110
	f (%)	100 (11)	95 (20)
Pd [ng/l]	max	18,2	n.w.
	średnia	11,4	
	mediana	13,1	
	min	2,9	
	f (%)	27 (11)	
Ru [ng/l]	max	8,4	5,482
	średnia	4,9	3,190
	mediana	4,6	2,729
	min	1,7	1,674
	f (%)	100 (11)	40 (20)
Ir [ng/l]	max	8,1	8,654
	średnia	5,0	5,304
	mediana	5,3	5,063
	min	2,2	2,675
	f (%)	81 (11)	100 (20)

Tabela 33. ciąg dalszy

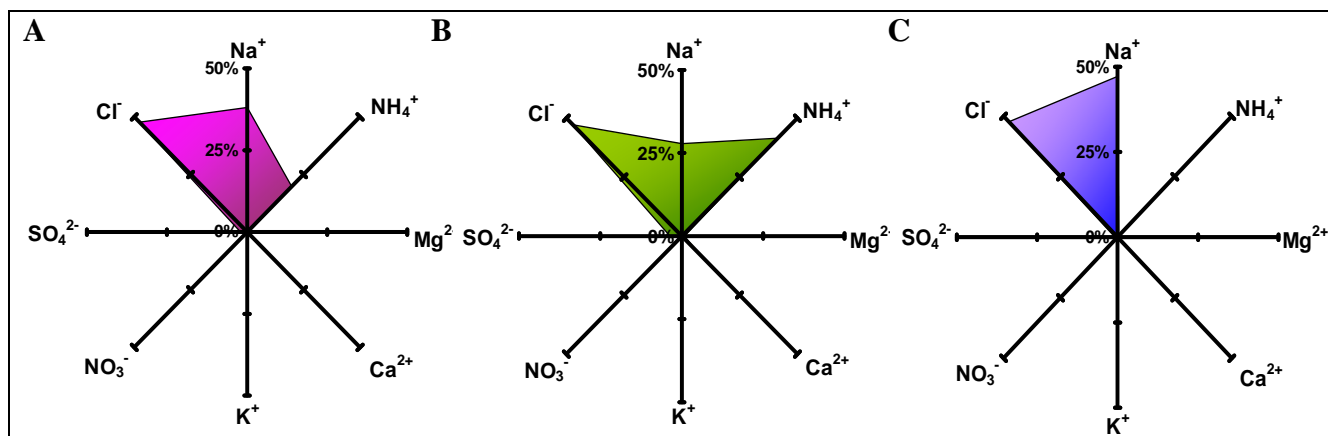
Analit	Podstawowe parametry statystyczne	Teren zlokalizowany w zasięgu oddziaływania Obwodnicy Trójmiejskiej		Analit	Podstawowe parametry statystyczne	Teren zlokalizowany w zasięgu oddziaływania Obwodnicy Trójmiejskiej	
		1	2			1	2
<b>Pb</b> [μval/l]	max		0,096	<b>Mn</b> [μval/l]	max		23
	średnia		0,020		średnia		6,0
	mediana		0,010		mediana		2,9
	min		0,29·10 <sup>-3</sup>		min		0,036
	f (%)		80 (46)		f (%)		98 (46)
<b>Zn</b> [μval/l]	max		25	<b>Ni</b> [μval/l]	max		0,20
	średnia		7,0		średnia		0,089
	mediana		4,5		mediana		0,085
	min		0,25		min		0,01
	f (%)		98 (46)		f (%)		93 (46)
<b>Fe</b> [μval/l]	max		24	<b>Cd</b> [μval/l]	max		0,081
	średnia		6,4		średnia		0,016
	mediana		3,9		mediana		0,0080
	min		0,32		min		0,0010
	f (%)		70 (46)		f (%)		98 (46)
<b>Cu</b> [μval/l]	max		1,6	<b>Co</b> [μval/l]	max		0,084
	średnia		0,59		średnia		0,027
	mediana		0,47		mediana		0,019
	min		0,19		min		0,20·10 <sup>-2</sup>
	f (%)		98 (46)		f (%)		83 (46)
<b>Al</b> [μval/l]	max		55	<b>V</b> [μval/l]	max		0,36
	średnia		7,8		średnia		0,15
	mediana		3,9		mediana		0,17
	min		0,22		min		0,010
	f (%)		96 (46)		f (%)		72 (46)
<b>Cr</b> [μval/l]	max		0,77	<b>Mo</b> [μval/l]	max		0,44
	średnia		0,26		średnia		0,20
	mediana		0,20		mediana		0,19
	min		0,012		min		0,034
	f (%)		76 (46)		f (%)		98 (46)

- w nawiasach ( ) podano liczbę próbek, które poddano analizie
- n.w. - nie wykryto
- n.b. – nie badano

nieurbanizowanym, narażonym na działanie drogi o dużym natężeniu ruchu pojazdów mechanicznych (Obwodnica Trójmiejska) oraz na obszarze aglomeracji trójmiejskiej.

Chemizm próbek wód spływających z ulic ściśle jest związany z charakterem otoczenia stanowisk pomiarowych (*stanowisk zbierania próbek*). Wszystkie stacje zbierania próbek wód spływających z arterii komunikacyjnych charakteryzował bardzo wysoki udział jonów chlorkowych oraz sodowych. Wynika to z faktu, iż jony te są głównymi składnikami soli morskiej. Podwyższona zawartość tych jonów w próbkach wód spływających z arterii komunikacyjnych pobranych w okresie zimowym wynikała prawdopodobnie ze stosowania soli służących do odładzania zmarzliny śniegowej i lodowej pokrywającej nawierzchnię dróg. Próbkę pobrane ze stacji pomiarowych zlokalizowanych na terenie aglomeracji trójmiejskiej





**Rysunek 46.** Udział wybranych jonów w całkowitej zawartości jonów obecnych w badanych próbkach wód spływających z ulic: A- wszystkie stacje pomiarowe, B- teren niezurbanizowany, będący w zasięgu oddziaływania Obwodnicy Trójmiejskiej, C - teren aglomeracji trójmiejskiej

charakteryzowała wyższa, w porównaniu z terenem niezurbanizowanym, średnia zawartość jonów sodowych i chlorkowych, odpowiednio o 20 % i 97 %, co może być spowodowane tym, iż stacje te usytuowane są bliżej linii brzegowej Bałtyku.

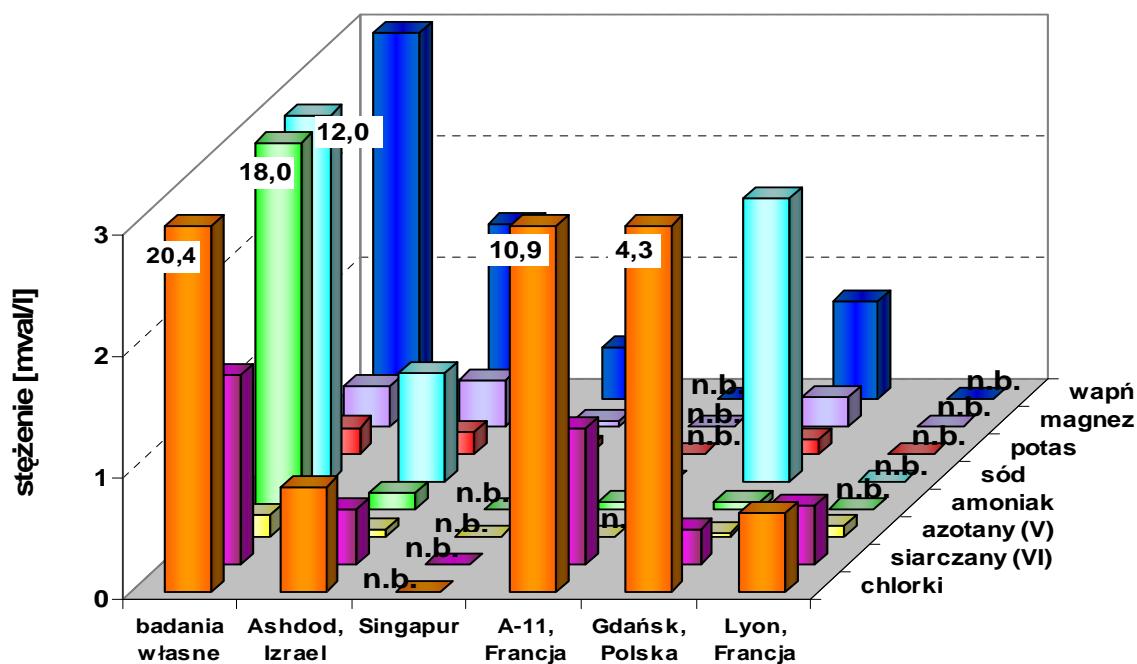
Wysoki udział jonów  $\text{NH}_4^+$  w strukturze jonowej próbek zebranych na terenie zlokalizowanym wzdłuż Obwodnicy Trójmiejskiej może być konsekwencją stosowania amoniaku w procesach redukcji tlenków azotu w konwerterach gazów spalinowych, a także wynikać z działalności rolniczej, która przekłada się na znacznie większą niż w miastach emisję tego jonu (stosowanie nawozów mineralnych).

Trzykrotnie wyższy udział procentowy jonów  $\text{SO}_4^{2-}$  (przy jednoczesnym mniejszym udziale jonów sodowych i chlorkowych) w całkowitej zawartości jonów zaobserwowano w próbkach zebranych na terenie będącym w zasięgu oddziaływania Obwodnicy Trójmiejskiej (w porównaniu z próbkami zebranymi na obszarze miejskim), co podobnie jak w przypadku jonów amonowych można tłumaczyć wpływem transportu drogowego.

Niezależnie od charakteru miejsc zbierania próbek udział jonu  $\text{Ca}^{2+}$  w strukturze jonowej był wyższy od udziału procentowego jonów  $\text{SO}_4^{2-}$  i  $\text{NO}_3^-$ . Dość wysoki udział tego jonu (rzędu 3 ÷ 7 %) związany jest, między innymi, z częstą obecnością jonu  $\text{Ca}^{2+}$  w kurzu z placów budowy, cementowni oraz eksploatacją betonowych elementów jezdni i chodników. Czynniki te mogą przyczyniać się do wzrostu pH badanych próbek.

Na rysunku 47 przedstawiono wartości stężeń jonów oznaczonych w zebranych próbkach wód spływających z arterii komunikacyjnych, które porównano z zawartościami tych analitów w próbkach zebranych w różnych regionach geograficznych.

Informacje uzyskane na podstawie porównania chemizmu próbek wód spływających z ulic zebranych z różnych miejsc pozwalają na stwierdzenie, że średnie wartości stężeń analitów oznaczonych w próbkach wody spływającej, zebranych wzdłuż Obwodnicy Trójmiejskiej (badania własne), były od kilku do kilkudziesięciu razy większe od uzyskanych w innych krajach (za wyjątkiem jonu  $\text{Mg}^{2+}$ ). Świadczy to o wysokim stopniu zanieczyszczenia zebranych próbek wód spływających z arterii komunikacyjnych, głównie na skutek dużej aktywności sektora transportu drogowego oraz rozwiniętej działalności rolniczej.



**Rysunek 47.** Średnie wartości stężeń wybranych jonów w próbkach wód spływnych z arterii komunikacyjnych zebranych na terenie różnych regionów geograficznych [272-276]

Oznaczone wartości pH badanych próbek wód spływnych z arterii komunikacyjnych zebranych w punktach pomiarowych o różnej charakterystyce były odpowiednio na poziomie:

- teren niezurbanizowany, będący w zasięgu oddziaływania arterii o dużym natężeniu ruchu: od 4,52 do 11,4 (wartość średnia 7,72);
- obszar miejski: od 6,63 do 8,21 (wartość średnia 7,71).

Kwaśny charakter próbek wód spływnych z ulic ( $\text{pH} < 5$ ) zaobserwowano w przypadku tylko jednej (na ogółem 150 wszystkich próbek wód spływnych z ulic) próbki zebranej na terenie będącym w zasięgu oddziaływania arterii komunikacyjnej o dużym natężeniu ruchu pojazdów mechanicznych (Obwodnicy Trójmiejskiej), natomiast silnie kwaśnego charakteru próbek wód spływnych z ulic ( $\text{pH} < 4$ ) nie zanotowano. Dla większości zebranych próbek (rzędu 80 ÷ 95 %) stwierdzono wartości  $\text{pH} > 7$ .

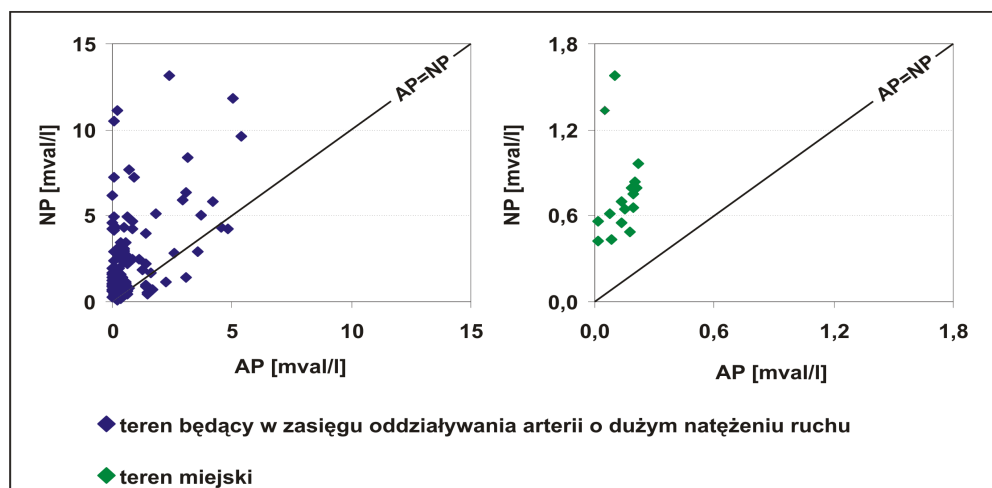
Wartości liczbowe parametru  $pA_i$  mieściły się odpowiednio w zakresie:

- teren niezurbanizowany, będący w zasięgu oddziaływania arterii o dużym natężeniu ruchu: od 0,5 do 3,1 (wartość średnia 0,62);
- obszar miejski: od 0,9 do 1,7 (wartość średnia 0,99).

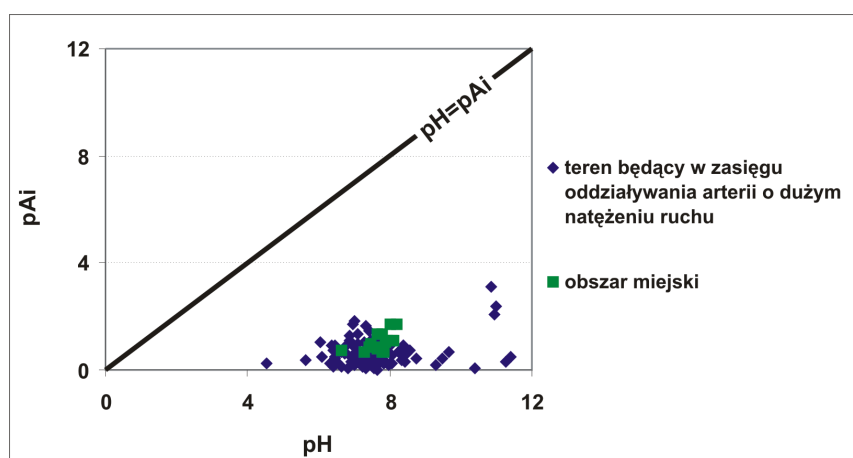
Na rysunku 48 pokazano zależność pomiędzy wartościami liczbowymi parametrów  $AP$  i  $NP$  wyznaczonymi na podstawie wyników analiz próbek wód spływnych z arterii komunikacyjnych zebranych w różnych miejscach. Zależność tą opisują następujące równania:

- teren niezurbanizowany, będący w zasięgu oddziaływania arterii o dużym natężeniu ruchu  $y = 12,7x - 2,7$  ( $r = 0,47$ );
- obszar miejski:  $y = 0,22x + 0,73$  ( $r = 0,047$ ).

Dla 86 % próbek wód spływnych z arterii komunikacyjnych zebranych na terenie niezurbanizowanym, będącym w zasięgu oddziaływania Obwodnicy Trójmiejskiej oraz dla wszystkich próbek zebranych na obszarze miejskim stwierdzono, że występuje zależność typu  $NP > AP$ .



**Rysunek 48.** Zależność pomiędzy wartościami liczbowymi parametrów AP i NP wyznaczonymi na podstawie wyników analiz próbek wód spływnych z ulic zebranych w różnych miejscach



**Rysunek 49.** Zależność między wartościami liczbowymi parametrów pH i  $pAi$  wyznaczonymi na podstawie wyników analiz próbek wód spływnych z ulic zebranych w różnych miejscach

Na podstawie analizy rysunku 49, można stwierdzić, że niezależnie od charakteru miejsc zbierania próbek wody spływne z ulic charakteryzowały się wysokim stopniem neutralizacji (dane pomiarowe są znacznie oddalone od linii  $pH = pAi$ ).

W tabeli 34 przedstawiono uzyskane wartości liczbowe współczynników korelacji pomiędzy oznaczonymi analitami i parametrami fizykochemicznymi w zebranych próbkach wód spływnych z arterii komunikacyjnych. Analizując dane przedstawione w tabeli 34 można stwierdzić występowanie następujących zależności, pomiędzy analitami oznaczonymi w

próbekach wód spływających z ulic zebranymi w punktach pomiarowych usytuowanych na terenach o różnym charakterze:

- szeregu zależności pomiędzy stężeniem jonów chlorkowych i sodowych, a także pomiędzy innymi jonami stanowiącymi skład chemiczny aerozoli morskich (Ca, Mg, K);
- szeregu istotnych korelacji pomiędzy wartością przewodnictwa próbek wód spływających z ulic zebranych na terenie miejskim oraz na obszarze będącym w zasięgu oddziaływania Obwodnicy Trójmiejskiej a sumaryczną zawartością kationów, sumaryczną zawartością anionów oraz stężeniem jonów wapniowych nie pochodzących z wody morskiej;
- silnych relacji pomiędzy sumaryczną zawartością kationów, sumaryczną zawartością anionów a wartością liczbową parametru *TIC\**;
- silnych współzależności pomiędzy sumaryczną zawartością kationów a sumaryczną zawartością anionów;
- wartości współczynników korelacji większych niż 0,90 dla wybranych jonów lub ich sum (dla 5 % badanych zależności), co może świadczyć o podobieństwach w źródłach ich emisji.

### 3.1.3. Skład chemiczny zebranych próbek wody spływającej z koron drzew (las bukowy)

Próbki wód spływających z koron drzew zbierano w punkcie pomiarowym zlokalizowanym na terenie niezurbanizowanym, będącym w zasięgu oddziaływania arterii o dużym natężeniu ruchu pojazdów mechanicznych- Obwodnicy Trójmiejskiej.

W tabeli 35 przedstawiono uzyskane wyniki oznaczeń zawartości poszczególnych analitów w zebranych próbkach wody podkoronowej. W poniższym zestawieniu wyników pomiarowych uwzględniono wartość minimalną, maksymalną, średnią oraz medianę, a także ilość próbek (*n*), częstość występowania danego składnika w próbce (*f*- wyrażona w procentach), stosunki stężeń wybranych analitów oraz wartości liczbowe parametrów chemicznych wyznaczonych dla tych próbek.

**Tabela 34.** Obliczone wartości liczbowe współczynników korelacji pomiędzy stężeniami poszczególnych analitów oraz oszacowanymi wartościami liczbowymi parametrów charakteryzujących chemizm zebranych próbek wód spływających z ulic

	F <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	H <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Cl <sup>-</sup> / Na <sup>+</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> / Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup> /Na <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup> /Na <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup> /Na <sup>+</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> / +NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> / H <sup>+</sup>
<b>teren niezurbanizowany, będący w zasięgu oddziaływania arterii o dużym natężeniu ruchu</b>																	
F <sup>-</sup>	1,00																
Cl <sup>-</sup>	-0,05	1,00															
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	<b>0,63</b>	-0,15	1,00														
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0,18	<b>0,54</b>	0,07	1,00													
H <sup>+</sup>	-0,04	-0,11	-0,08	-0,09	1,00												
Na <sup>+</sup>	0,04	<b>0,99</b>	-0,07	<b>0,54</b>	-0,11	1,00											
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	<b>0,89</b>	0,11	<b>0,70</b>	0,29	-0,05	0,16	1,00										
K <sup>+</sup>	<b>0,91</b>	0,03	<b>0,56</b>	0,35	-0,06	0,13	<b>0,75</b>	1,00									
Mg <sup>2+</sup>	<b>0,95</b>	0,04	<b>0,54</b>	<b>0,39</b>	-0,08	0,10	<b>0,87</b>	<b>0,91</b>	1,00								
Ca <sup>2+</sup>	0,18	<b>0,59</b>	-0,03	<b>0,76</b>	-0,17	<b>0,53</b>	0,32	0,21	<b>0,43</b>	1,00							
Cl <sup>-</sup> /Na <sup>+</sup>	-0,18	-0,11	-0,22	-0,22	-0,12	-0,17	-0,22	-0,24	-0,15	0,02	1,00						
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> / Na <sup>+</sup>	-0,06	-0,28	0,06	-0,11	<b>0,38</b>	-0,28	-0,14	-0,09	-0,10	-0,22	0,21	1,00					
K <sup>+</sup> /Na <sup>+</sup>	0,07	-0,31	0,11	-0,28	0,15	-0,28	-0,08	0,00	-0,02	-0,34	0,26	<b>0,91</b>	1,00				
Ca <sup>2+</sup> /Na <sup>+</sup>	-0,05	-0,20	0,02	-0,21	0,01	-0,21	-0,16	-0,13	-0,09	-0,13	<b>0,54</b>	<b>0,84</b>	<b>0,89</b>	1,00			
Mg <sup>2+</sup> /Na <sup>+</sup>	<b>0,50</b>	-0,30	0,24	-0,10	-0,04	-0,27	0,31	<b>0,40</b>	<b>0,50</b>	0,03	<b>0,63</b>	<b>0,44</b>	<b>0,56</b>	<b>0,61</b>	1,00		
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> / +NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0,35	<b>0,46</b>	<b>0,36</b>	<b>0,96</b>	-0,11	<b>0,48</b>	<b>0,48</b>	<b>0,49</b>	<b>0,53</b>	<b>0,70</b>	-0,27	-0,09	-0,23	-0,19	-0,02	1,00	
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> +H <sup>+</sup>	<b>0,90</b>	0,10	<b>0,70</b>	0,29	-0,04	0,15	<b>1,00</b>	<b>0,75</b>	<b>0,88</b>	0,32	-0,22	-0,14	-0,07	-0,16	0,31	<b>0,47</b>	1,00

Tabela 34. *ciąg dalszy*

	F <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	H <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Cl <sup>-</sup> / Na <sup>+</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> / Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup> /Na <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup> /Na <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup> /Na <sup>+</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> / +NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> / +H <sup>+</sup>
<b>teren miejski</b>																
F <sup>-</sup>	1,00															
Cl <sup>-</sup>	<b>0,70</b>	1,00														
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	<b>0,69</b>	<b>0,72</b>	1,00													
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	<b>0,81</b>	<b>0,73</b>	<b>0,93</b>	1,00												
H <sup>+</sup>	-0,14	-0,11	0,02	-0,03	1,00											
Na <sup>+</sup>	<b>0,71</b>	<b>1,00</b>	<b>0,75</b>	<b>0,74</b>	-0,10	1,00										
K <sup>+</sup>	<b>0,69</b>	<b>0,94</b>	<b>0,60</b>	<b>0,62</b>	-0,16	<b>0,94</b>	1,00									
Mg <sup>2+</sup>	<b>0,81</b>	<b>0,79</b>	0,43	<b>0,53</b>	-0,17	<b>0,79</b>	<b>0,86</b>	1,00								
Ca <sup>2+</sup>	<b>0,70</b>	<b>0,92</b>	<b>0,56</b>	<b>0,62</b>	-0,13	<b>0,91</b>	<b>0,95</b>	<b>0,92</b>	1,00							
Cl <sup>-</sup> /Na <sup>+</sup>	-0,51	-0,70	-0,35	-0,40	0,13	-0,70	-0,71	-0,78	-0,80	1,00						
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> / Na <sup>+</sup>	-0,52	-0,76	-0,31	-0,34	0,28	-0,74	-0,80	-0,81	-0,82	<b>0,86</b>	1,00					
K <sup>+</sup> /Na <sup>+</sup>	-0,48	-0,65	-0,29	-0,38	0,13	-0,63	-0,61	-0,76	-0,77	<b>0,90</b>	<b>0,85</b>	1,00				
Ca <sup>2+</sup> /Na <sup>+</sup>	-0,52	-0,75	-0,33	-0,35	0,32	-0,73	-0,81	-0,73	-0,74	<b>0,73</b>	<b>0,92</b>	<b>0,62</b>	1,00			
Mg <sup>2+</sup> /Na <sup>+</sup>	-0,38	-0,64	-0,30	-0,25	0,15	-0,63	-0,72	-0,50	-0,55	0,43	<b>0,72</b>	0,27	<b>0,87</b>	1,00		
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> / +NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	<b>0,76</b>	<b>0,74</b>	<b>0,99</b>	<b>0,98</b>	-0,01	<b>0,76</b>	<b>0,62</b>	<b>0,49</b>	<b>0,60</b>	-0,38	-0,33	-0,34	-0,35	-0,28	1,00	
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> +H <sup>+</sup>	-0,23	-0,23	-0,11	-0,18	-0,05	-0,23	-0,17	-0,35	-0,37	<b>0,57</b>	0,36	<b>0,70</b>	0,05	-0,17	-0,15	1,00

Tabela 34. ciąg dalszy

	pH	przewodnictwo	Σkationów	Σanionów	Σanionów/ Σkationów	TIC	PDI	nssSO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	nssCa <sup>2+</sup>	pAi	AP	NP
<b>teren niezurbanizowany, będący w zasięgu oddziaływania arterii o dużym natężeniu ruchu</b>												
pH	1,00											
przewodnictwo	0,15	1,00										
Σkationów	0,03	<b>0,49</b>	1,00									
Σanionów	0,03	<b>0,52</b>	<b>1,00</b>	1,00								
Σanionów/Σkationów	0,10	0,01	-0,17	-0,13	1,00							
TIC*	0,03	<b>0,51</b>	<b>1,00</b>	<b>1,00</b>	-0,15	1,00						
PDI	0,06	-0,02	-0,14	-0,12	<b>0,58</b>	-0,14	1,00					
nssSO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0,14	<b>0,51</b>	<b>0,57</b>	<b>0,58</b>	-0,03	<b>0,58</b>	-0,12	1,00				
nssCa <sup>2+</sup>	0,20	<b>0,38</b>	<b>0,55</b>	<b>0,57</b>	-0,07	<b>0,56</b>	-0,04	<b>0,74</b>	1,00			
pAi	-0,04	0,06	0,12	0,11	-0,28	0,12	-0,30	0,09	0,01	1,00		
AP	0,12	<b>0,48</b>	<b>0,55</b>	<b>0,56</b>	-0,02	<b>0,55</b>	-0,07	<b>0,98</b>	<b>0,71</b>	0,08	1,00	
NP	-0,00	<b>0,47</b>	<b>0,99</b>	<b>0,98</b>	-0,20	<b>0,98</b>	-0,17	<b>0,52</b>	<b>0,45</b>	0,13	<b>0,50</b>	1,00
<b>teren miejski</b>												
pH	1,00											
przewodnictwo	0,11	1,00										
Σkationów	0,18	<b>0,96</b>	1,00									
Σanionów	0,30	<b>0,92</b>	<b>0,95</b>	1,00								
Σanionów/Σkationów	0,16	-0,75	-0,82	-0,61	1,00							
TIC*	0,24	<b>0,95</b>	<b>0,99</b>	<b>0,98</b>	-0,74	1,00						
PDI	0,10	-0,71	-0,81	-0,62	<b>0,98</b>	-0,74	1,00					
nssSO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	-0,12	0,52	<b>0,67</b>	0,55	-0,78	0,62	-0,87	1,00				
nssCa <sup>2+</sup>	0,12	<b>0,64</b>	<b>0,81</b>	<b>0,76</b>	-0,73	<b>0,80</b>	-0,78	<b>0,80</b>	1,00			
pAi	0,06	-0,63	-0,77	-0,65	<b>0,85</b>	-0,74	<b>0,88</b>	-0,80	-0,90	1,00		
AP	-0,05	<b>0,64</b>	<b>0,79</b>	<b>0,66</b>	-0,87	<b>0,75</b>	-0,90	<b>0,83</b>	<b>0,90</b>	-1,00	1,00	
NP	0,20	<b>0,68</b>	<b>0,78</b>	<b>0,71</b>	-0,71	<b>0,75</b>	-0,77	<b>0,84</b>	<b>0,84</b>	-0,68	<b>0,71</b>	1,00



**Tabela 35.** Wyniki oznaczeń zawartości poszczególnych analitów i wartości liczbowych parametrów fizykochemicznych w zebranych próbkach wody spływnej z koron drzew

Analit	Podstawowe parametry statystyczne	wody spływne z koron drzew	Analit	Podstawowe parametry statystyczne	wody spływne z koron drzew
przewodnictwo [mS/cm]	max	3,630	pH	max	9,850
	średnia	0,255		średnia	5,468
	mediana	0,121		mediana	5,340
	min	0,020		min	3,830
	f (%)	100 (70)		f (%)	100 (70)
H <sup>+</sup> [mval/l]	max	0,148	Na <sup>+</sup> [mval/l]	max	2,180
	średnia	0,013		średnia	0,349
	mediana	0,46·10 <sup>-2</sup>		mediana	0,136
	min	0,14·10 <sup>-6</sup>		min	0,025
	f (%)	100 (70)		f (%)	100 (70)
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> [mval/l]	max	0,834	K <sup>+</sup> [mval/l]	max	1,529
	średnia	0,245		średnia	0,205
	mediana	0,222		mediana	0,131
	min	0,049		min	0,10·10 <sup>-2</sup>
	f (%)	87 (70)		f (%)	100 (70)
Mg <sup>2+</sup> [mval/l]	max	0,683	Ca <sup>2+</sup> [mval/l]	max	1,767
	średnia	0,121		średnia	0,303
	mediana	0,073		mediana	0,203
	min	0,50·10 <sup>-2</sup>		min	0,039
	f (%)	99 (70)		f (%)	100 (70)
F <sup>-</sup> [mval/l]	max	1,750	Cl <sup>-</sup> [mval/l]	max	2,530
	średnia	0,087		średnia	0,484
	mediana	0,018		mediana	0,274
	min	0,001		min	0,041
	f (%)	99 (100)		f (%)	99 (100)
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> [mval/l]	max	0,045	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> [mval/l]	max	2,310
	średnia	0,016		średnia	0,198
	mediana	0,80·10 <sup>-2</sup>		mediana	0,099
	min	0,28·10 <sup>-2</sup>		min	0,48·10 <sup>-3</sup>
	f (%)	23 (70)		f (%)	90 (70)
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> [mval/l]	max	1,105	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> [mval/l]	max	1,520
	średnia	0,171		średnia	0,339
	mediana	0,100		mediana	0,265
	min	0,70·10 <sup>-2</sup>		min	0,25·10 <sup>-2</sup>
	f (%)	69 (70)		f (%)	99 (70)
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> + NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> [mval/l]	max	3,756	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> + H <sup>+</sup> [mval/l]	max	0,907
	średnia	0,520		średnia	0,227
	mediana	0,380		mediana	0,216
	min	0,040		min	0,22·10 <sup>-3</sup>
Cl <sup>-</sup> /Na <sup>+</sup>	max	14,94	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /Na <sup>+</sup>	max	8,989
	średnia	2,361		średnia	2,151
	mediana	1,590		mediana	1,468
	min	0,385		min	0,094
K <sup>+</sup> /Na <sup>+</sup>	max	15,59	Ca <sup>2+</sup> /Na <sup>+</sup>	max	8,275
	średnia	1,577		średnia	1,669
	mediana	0,895		mediana	1,205
	min	0,017		min	0,181
Mg <sup>2+</sup> /Na <sup>+</sup>	max	4,726	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	max	28,39
	średnia	0,664		średnia	1,079
	mediana	0,416		mediana	0,389
	min	0,042		min	0,40·10 <sup>-2</sup>

Tabela 35. ciąg dalszy

1	2	3	1	2	3
$\text{NH}_4^+ / (\text{NO}_3^- + \text{SO}_4^{2-})$	max	6,508	$\Sigma$ kationów [mval/l]	max	4,387
	średnia	0,777		średnia	1,202
	mediana	0,592		mediana	0,907
	min	0,174		min	0,111
$\Sigma$ anionów [mval/l]	max	4,973	$\Sigma$ anionów/ $\Sigma$ kationów	max	1,296
	średnia	1,202		średnia	0,991
	mediana	0,879		mediana	0,941
	min	0,101		min	0,767
TIC* [mval/l]	max	8,714	PDI [%]	max	13,20
	średnia	2,193		średnia	7,275
	mediana	1,726		mediana	7,548
	min	0,238		min	0,207
pAi	max	1,589	AP [mval/l]	max	3,727
	średnia	0,533		średnia	0,479
	mediana	0,451		mediana	0,367
	min	$0,87 \cdot 10^{-2}$		min	0,026
NP [mval/l]	max	2,590	NP/AP	max	24,55
	średnia	0,501		średnia	1,726
	mediana	0,438		mediana	1,111
	min	0,038		min	0,313
loss $\text{Mg}^{2+}$ [mval/l]	max	0,410	nss $\text{SO}_4^{2-}$ [mval/l]	max	1,417
	średnia	0,094		średnia	0,302
	mediana	0,030		mediana	0,208
	min	$0,20 \cdot 10^{-2}$		min	$0,68 \cdot 10^{-2}$
nss $\text{Ca}^{2+}$ [mval/l]	max	1,756	$\text{NH}_4^+ / \text{nss Ca}^{2+}$	max	7,445
	średnia	0,287		średnia	1,434
	mediana	0,193		mediana	1,234
	min	0,034		min	0,233
nss $\text{SO}_4^{2-} / \text{nss Ca}^{2+}$	max	7,203	$\text{NO}_3^- / \text{nss SO}_4^{2-}$	max	9,466
	średnia	1,469		średnia	0,846
	mediana	1,138		mediana	0,401
	min	0,072		min	$0,45 \cdot 10^{-2}$
$\text{NH}_4^+ / \text{nss SO}_4^{2-}$	max	10,641	TC [mgC/l]	max	314,0
	średnia	1,310		średnia	52,27
	mediana	0,983		mediana	45,87
	min	0,223		min	6,720
TIC [mgC/l]	max	42,07	TOC [mgC/l]	f (%)	100 (51)
	średnia	9,169		max	271,9
	mediana	6,900		średnia	38,72
	min	1,900		mediana	33,36
	f (%)	100 (51)		min	0,140
HCHO [mg/l]	max	0,880	suma fenoli [mg/l]	f (%)	100 (70)
	średnia	0,197		max	4,440
	mediana	0,135		średnia	0,646
	min	0,030		mediana	0,405
	f (%)	84 (70)		min	0,060
Pt [ng/l]	max	9,5	Pd [ng/l]	f (%)	93 (70)
	średnia	6,3		max	-
	mediana	7,2		średnia	3,7
	min	2,0		mediana	-
	f (%)	100 (6)		min	-
			f (%)	17 (6)	

Tabela 35. ciąg dalszy

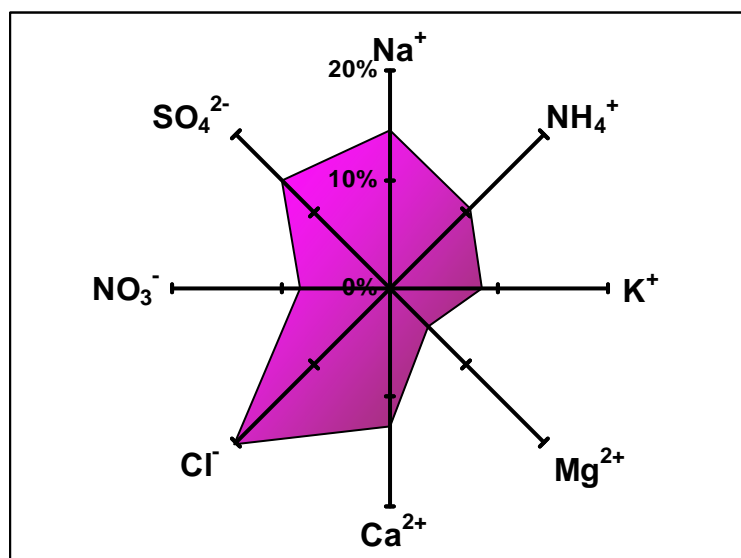
1	2	3	1	2	3
<b>Ru</b> [ng/l]	max	15,7	<b>Ir</b> [ng/l]	max	9,3
	średnia	7,5		średnia	4,8
	mediana	6,5		mediana	3,8
	min	3,5		min	1,4
	f (%)	100 (6)		f (%)	93 (6)
<b>Pb</b> [μval/l]	max	0,053	<b>Mn</b> [μval/l]	max	45
	średnia	0,044		średnia	27
	mediana	0,045		mediana	26
	min	0,035		min	15
	f (%)	100 (7)		f (%)	100 (7)
<b>Zn</b> [μval/l]	max	4,4	<b>Ni</b> [μval/l]	max	0,17
	średnia	2,4		średnia	0,10
	mediana	1,8		mediana	0,099
	min	1,4		min	0,055
	f (%)	100 (7)		f (%)	100 (7)
<b>Fe</b> [μval/l]	max	8,7	<b>Cd</b> [μval/l]	max	0,014
	średnia	4,6		średnia	$0,67 \cdot 10^{-2}$
	mediana	5,0		mediana	$0,43 \cdot 10^{-2}$
	min	0,75		min	$0,16 \cdot 10^{-2}$
	f (%)	100 (7)		f (%)	100 (7)
<b>Cu</b> [μval/l]	max	1,2	<b>Co</b> [μval/l]	max	0,034
	średnia	0,53		średnia	0,017
	mediana	0,49		mediana	0,011
	min	0,26		min	0,010
	f (%)	100 (7)		f (%)	100 (7)
<b>Al</b> [μval/l]	max	25	<b>V</b> [μval/l]	max	0,33
	średnia	13		średnia	0,23
	mediana	9,2		mediana	0,22
	min	6,3		min	0,17
	f (%)	100 (7)		f (%)	100 (7)
<b>Cr</b> [μval/l]	max	0,20	<b>Mo</b> [μval/l]	max	0,015
	średnia	0,13		średnia	0,011
	mediana	0,14		mediana	0,011
	min	0,046		min	$0,69 \cdot 10^{-2}$
	f (%)	100 (7)		f (%)	100 (7)

- w nawiasach ( ) podano liczbę próbek, które poddano analizie
- n.w. - nie wykryto
- n.b. – nie badano

Na rysunku 50 przedstawiono procentowy udział poszczególnych jonów w całkowitej zawartości jonów obecnych w badanych próbkach wód spływających z koron drzew. Wody opadowe po przejściu przez warstwę koron drzew ulegają przekształceniom, które zależą od wielkości opadu atmosferycznego, długości jego trwania, stopnia zanieczyszczenia badanego obszaru, składu gatunkowego drzew, zwarcia koron i stanu zdrowotnego drzew [277]. W badanym przypadku wynikiem tych przekształceń był wzrost stężenia jonów oznaczonych w próbkach opadu podkoronowego pobranych na terenie będącym w zasięgu oddziaływania Obwodnicy Trójmiejskiej (średnio o 200 %) w porównaniu z zebranymi na tym obszarze próbkami opadu otwartego (punkty pomiarowe OP1 i OP3).

Największym udziałem w strukturze jonowej zebranych próbek wody podkoronowej charakteryzowały się jony  $\text{Cl}^-$  i  $\text{Na}^+$ , co należy tłumaczyć niewielką odległością stacji pomiarowej od linii brzegowej Bałtyku.

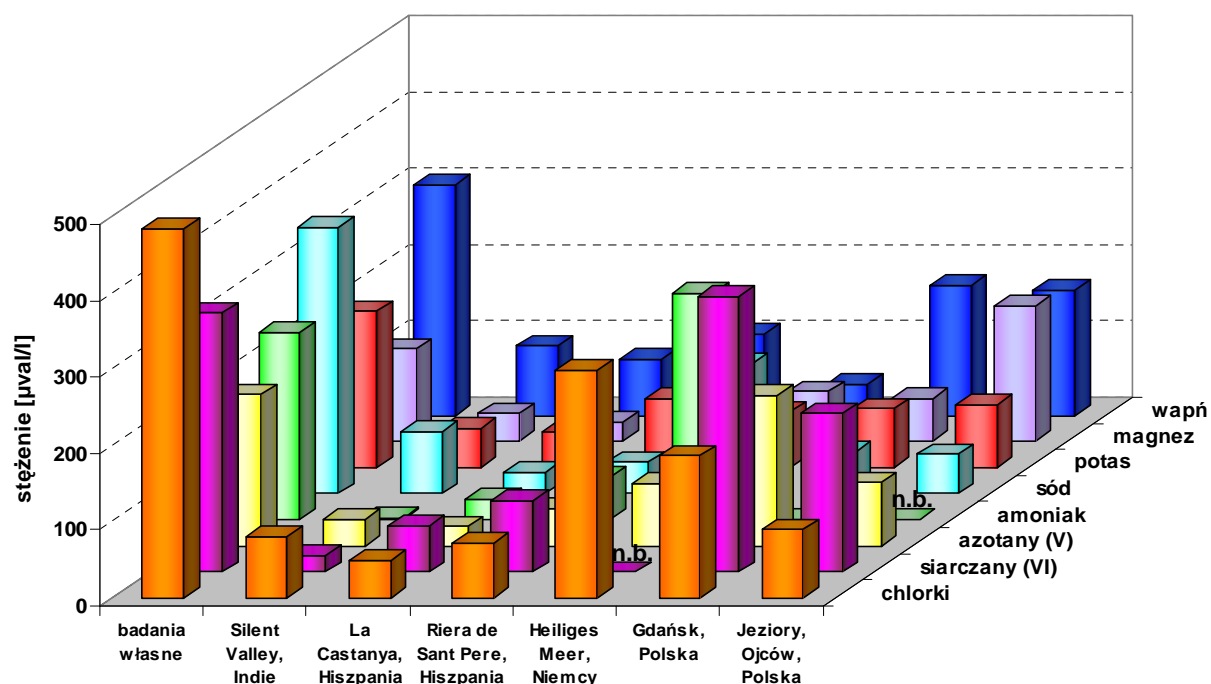
Skład chemiczny próbek wody spływnej z koron drzew odbiegał od chemizmu próbek zebranych w innych regionach świata. Średnie wartości liczbowe parametru TIC wyznaczone dla próbek wody podkoronowej zebranych na terenie będącym w zasięgu oddziaływania Obwodnicy Trójmiejskiej, obszarze miejskim (*Mt. Rokko, Japonia*) oraz terenie uprzemysłowionym (*Mt. Awaga, Japonia*) wynosiły odpowiednio:  $2,19 \text{ mval}\cdot\text{l}^{-1}$ ,  $0,83 \text{ mval}\cdot\text{l}^{-1}$  i  $0,51 \text{ mval}\cdot\text{l}^{-1}$  [278], co może świadczyć o wysokim stopniu zanieczyszczenia zebranych próbek wody podkoronowej.



**Rysunek 50.** Udział wybranych jonów w całkowitej zawartości jonów obecnych w badanych próbkach wód spływnych z ulic

Na rysunku 51 przedstawiono wartości stężeń jonów oznaczonych w zebranych próbkach wód spływnych z koron drzew, które porównano z zawartościami tych analitów w próbkach zebranych w różnych regionach geograficznych.

Informacje uzyskane na podstawie porównania chemizmu próbek wód spływnych z koron drzew z różnych miejsc pozwalają na stwierdzenie, że średnie wartości stężeń analitów oznaczonych w próbkach wody podkoronowej, zebranych na terenie będącym w zasięgu oddziaływania Obwodnicy Trójmiejskiej (badania własne), były, podobnie jak w przypadku próbek wód spływnych z ulic, od kilku do kilkudziesięciu razy większe od uzyskanych w innych krajach. Świadczy to o wysokim stopniu zanieczyszczenia zebranych próbek wód podkoronowych, głównie na skutek wpływu motoryzacji oraz rozwiniętej działalności rolniczej.

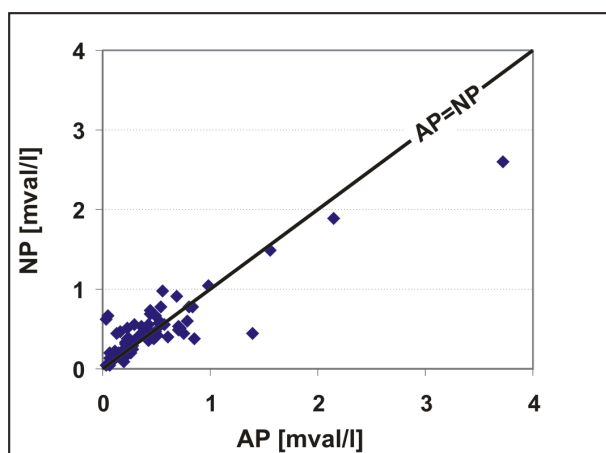


**Rysunek 51.** Średnie wartości stężeń wybranych jonów w próbkach wód podkoronowych zebranych na terenie różnych regionów geograficznych [266, 279-281]

Dotychczasowe badania naukowe nie potwierdzają jednoznacznie, czy opad podkoronowy charakteryzuje się niższą wartością pH w stosunku do opadu zebranego na terenie otwartym [278, 280, 282]. Procesy zakwaszania wód opadowych w strefie koron drzew są efektem depozycji zanieczyszczeń atmosferycznych (związki siarki, azotu) oraz procesów wymywania z roślin słabych kwasów organicznych. Natomiast w pobliżu lokalnych źródeł emisji zanieczyszczeń alkalicznych (np. przemysł cementowo-wapienniczy, zużywanie się betonowych elementów nawierzchni dróg i chodników) obserwowany jest wzrost pH wód spływających z koron drzew. Jednocześnie same rośliny, na drodze reakcji jonowymiennych, zachodzących między opadem atmosferycznym a komórkami roślinnymi, mogą podnosić wartość pH wód opadowych poprzez pobieranie jonów  $H^+$  i wprowadzanie jonów  $Ca^{2+}$  i  $K^+$ .

Oznaczone wartości pH badanych próbek wód spływających z koron drzew zebranych w punkcie pomiarowym zlokalizowanym na terenie będącym w zasięgu oddziaływania arterii komunikacyjnej o dużym natężeniu ruchu pojazdów mechanicznych były na poziomie od 5,3 do 9,8. Średnia wartość pH opadu podkoronowego była zbliżona do wartości pH opadu zebranego na terenie otwartym (punkty pomiarowe OP1- 5,61, OP3- 5,07) i wynosiła 5,46. Kwaśny charakter wody podkoronowej ( $pH < 5$ ) odnotowano w przypadku 33 % zebranych próbek, natomiast silnie kwaśny charakter ( $pH < 4$ ) zaobserwowano jedynie dla jednej próbki wód spływających koron drzew, pobranej 17.03.2005. Dla 26 % zebranych próbek wód spływających z koron drzew stwierdzono wartości pH rzędu 6÷7. Jedynie w niewielkim odsetku zebranych próbek (3 %) odnotowano wyższe wartości pH (wartości  $pH > 7$ ).

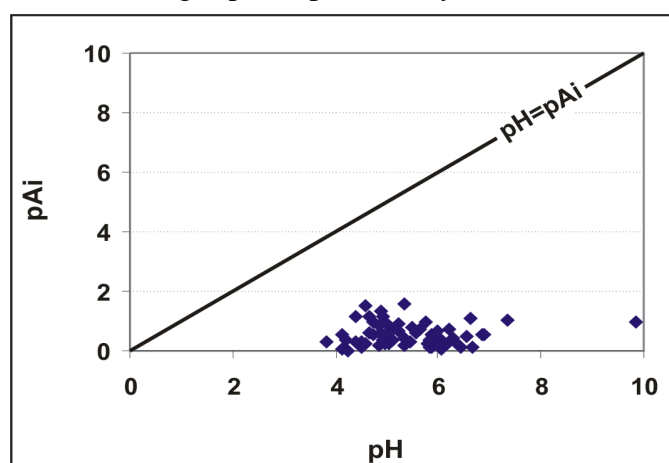
Na rysunku 52 przedstawiono zależność pomiędzy wartościami liczbowymi parametrów  $AP$  i  $NP$  wyznaczonymi na podstawie wyników analiz zebranych próbek opadu podkoronowego. Zależność tą opisuje równanie:  $y = 0,66x + 0,18$  ( $r = 0,89$ ).



**Rysunek 52.** Zależność pomiędzy wartościami liczbowymi parametrów  $AP$  i  $NP$  wyznaczonymi na podstawie wyników analiz zebranych próbek wód spływających z koron drzew

Dla 61 % próbek wód podkoronowych zebranych na terenie będącym w zasięgu oddziaływania drogi szybkiego ruchu (Obwodnica Trójmiejska) stwierdzono, że występuje zależność typu  $NP > AP$ .

Na rysunku 53 przedstawiono relację pomiędzy wartościami liczbowymi parametrów  $pH$  i  $pAi$  wyznaczonymi na podstawie wyników analiz próbek wody spływającej z koron drzew zebranych na terenie będącym w zasięgu oddziaływania arterii komunikacyjnej o dużym natężeniu ruchu pojazdów mechanicznych (Obwodnica Trójmiejska). Na podstawie analizy rysunku 53, można stwierdzić, że próbki wód podkoronowych charakteryzowały się podobnym stopniem neutralizacji do próbek opadu atmosferycznego zebranego z wykorzystaniem próbnika otwartego (punkt pomiarowy OP1).



**Rysunek 53.** Zależność między wartościami liczbowymi parametrów  $pH$  i  $pAi$  wyznaczonymi na podstawie wyników analiz zebranych próbek wód podkoronowych

W tabeli 36 przedstawiono uzyskane wartości liczbowe współczynników korelacji pomiędzy analitami i parametrami fizykochemicznymi oznaczonymi w zebranych próbkach wody spływnej z koron drzew. Analizując dane przedstawione w tabeli 36 można stwierdzić występowanie następujących zależności, pomiędzy analitami oznaczonymi w próbkach wód podkoronowych zebranych na terenie będącym w zasięgu oddziaływania arterii komunikacyjnej o dużym natężeniu ruchu pojazdów mechanicznych:

- charakterystycznych, dla obszaru zlokalizowanego blisko linii brzegowej, zależności pomiędzy jonami stanowiącymi skład aerozoli morskich (sodem, potasem, wapniem, magnezem, chlorkami i siarczanami);
- szeregu korelacji pomiędzy jonami  $\text{NO}_3^-$  a  $\text{SO}_4^{2-}$  (czego nie stwierdzono w zebranych próbkach opadu atmosferycznego), co może świadczyć o zachodzeniu procesu bezpośredniej depozycji na liściach związków siarki i azotu pochodzących z transportu drogowego;
- silnych relacji pomiędzy jonami fosforanowymi (V) i potasowymi, są to zależności związane z działalnością rolniczą (*m.in. stosowanie nawozów mineralnych*).

#### 3.1.4. Skład chemiczny zebranych próbek wody powierzchniowej

Próbki wód powierzchniowych zbierane były na terenie niezurbanizowanym, będącym w zasięgu oddziaływania arterii komunikacyjnej o dużym natężeniu ruchu pojazdów mechanicznych- Obwodnicy Trójmiejskiej. W zależności od rodzaju badanych wód powierzchniowych dokonano następującej klasyfikacji zebranych próbek:

- bezodpływowe zbiorniki wodne (siedem punktów pomiarowych);
- cieki melioracyjne (dwa punkty pomiarowe);
- wody źródlane (dwa punkty pomiarowe).

W tabeli 37 przedstawiono uzyskane wyniki oznaczeń zawartości poszczególnych analitów w zebranych próbkach wód powierzchniowych. W tabeli podano wartość minimalną, maksymalną, średnią oraz medianę, ilość próbek, częstość występowania danego składnika w próbce, stosunki stężeń wybranych analitów oraz wartości liczbowe parametrów chemicznych wyznaczonych dla tych próbek.

Natomiast na rysunku 54 przedstawiono procentowy udział poszczególnych jonów w całkowitej zawartości jonów obecnych w badanych próbkach wód powierzchniowych, z uwzględnieniem rodzaju zebranych próbek wody.



**Tabela 36.** Obliczone wartości liczbowe współczynników korelacji pomiędzy stężeniami poszczególnych analitów oraz oszacowanymi wartościami liczbowymi parametrów charakteryzujących chemizm zebranych próbek wód spływających z koron drzew

	F <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	H <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Cl/Na <sup>+</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup> /Na <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup> /Na <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup> /Na <sup>+</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> +NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> +H <sup>+</sup>	
<b>wody spływające z koron drzew</b>																			
F <sup>-</sup>	1,00																		
Cl <sup>-</sup>	0,09	1,00																	
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-0,07	0,09	1,00																
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	0,07	<b>0,45</b>	<b>0,33</b>	1,00															
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	<b>0,38</b>	<b>0,52</b>	<b>0,60</b>	<b>0,54</b>	1,00														
H <sup>+</sup>	<b>0,37</b>	-0,13	<b>0,60</b>	0,12	<b>0,38</b>	1,00													
Na <sup>+</sup>	0,09	<b>0,71</b>	0,08	-0,07	<b>0,38</b>	-0,04	1,00												
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0,11	0,21	<b>0,75</b>	0,24	<b>0,69</b>	<b>0,46</b>	0,20	1,00											
K <sup>+</sup>	<b>0,32</b>	<b>0,47</b>	0,25	<b>0,92</b>	<b>0,66</b>	0,18	0,01	0,28	1,00										
Mg <sup>2+</sup>	<b>0,42</b>	<b>0,49</b>	0,62	<b>0,66</b>	<b>0,77</b>	<b>0,42</b>	0,14	<b>0,54</b>	<b>0,71</b>	1,00									
Ca <sup>2+</sup>	0,24	<b>0,47</b>	<b>0,80</b>	<b>0,56</b>	<b>0,82</b>	<b>0,51</b>	0,20	<b>0,67</b>	<b>0,55</b>	<b>0,88</b>	1,00								
Cl/Na <sup>+</sup>	-0,05	<b>0,37</b>	-0,07	<b>0,65</b>	0,13	-0,16	-0,20	-0,07	<b>0,54</b>	0,24	0,16	1,00							
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /Na <sup>+</sup>	0,01	0,03	0,19	<b>0,50</b>	<b>0,41</b>	0,13	-0,30	0,22	<b>0,49</b>	0,25	0,30	<b>0,70</b>	1,00						
K <sup>+</sup> /Na <sup>+</sup>	0,03	<b>0,34</b>	0,04	<b>0,86</b>	<b>0,36</b>	-0,02	-0,18	0,00	<b>0,83</b>	<b>0,41</b>	0,29	<b>0,80</b>	<b>0,70</b>	1,00					
Ca <sup>2+</sup> /Na <sup>+</sup>	0,01	0,15	<b>0,48</b>	<b>0,59</b>	<b>0,41</b>	<b>0,39</b>	-0,21	0,29	<b>0,49</b>	<b>0,51</b>	<b>0,60</b>	<b>0,65</b>	<b>0,79</b>	<b>0,64</b>	1,00				
Mg <sup>2+</sup> /Na <sup>+</sup>	0,09	0,27	<b>0,35</b>	<b>0,74</b>	<b>0,40</b>	0,22	-0,16	0,14	<b>0,67</b>	<b>0,68</b>	<b>0,53</b>	<b>0,61</b>	<b>0,57</b>	<b>0,77</b>	<b>0,78</b>	1,00			
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> +NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0,14	0,31	<b>0,92</b>	<b>0,47</b>	<b>0,86</b>	<b>0,56</b>	0,24	<b>0,81</b>	<b>0,48</b>	<b>0,77</b>	<b>0,91</b>	0,01	<b>0,32</b>	0,20	<b>0,50</b>	<b>0,42</b>	1,00		
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> +H <sup>+</sup>	0,15	0,18	<b>0,78</b>	0,24	<b>0,70</b>	<b>0,56</b>	0,18	<b>0,99</b>	0,28	<b>0,56</b>	<b>0,70</b>	-0,09	0,22	-0,00	<b>0,32</b>	0,16	<b>0,83</b>	1,00	

Tabela 36. ciąg dalszy

	pH	przewodnictwo	Σkationów	Σanionów	Σanionów/ Σkationów	TIC	PDI	nssSO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	nssCa <sup>2+</sup>	pAi	AP	NP
wody spływne z koron drzew												
pH	1,00											
przewodnictwo	0,13	1,00										
Σkationów	-0,07	<b>0,39</b>	1,00									
Σanionów	-0,12	<b>0,28</b>	<b>0,97</b>	1,00								
Σanionów/ Σkationów	-0,16	-0,18	0,09	0,28	1,00							
TIC*	-0,10	<b>0,31</b>	<b>0,98</b>	<b>0,98</b>	0,18	1,00						
PDI	0,07	0,16	-0,02	0,01	0,11	-0,02	1,00					
nssSO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	-0,05	0,01	<b>0,67</b>	<b>0,72</b>	<b>0,29</b>	<b>0,69</b>	0,00	1,00				
nssCa <sup>2+</sup>	-0,12	<b>0,27</b>	<b>0,89</b>	<b>0,89</b>	0,13	<b>0,88</b>	0,08	<b>0,62</b>	1,00			
pAi	0,03	-0,21	-0,51	-0,52	-0,31	-0,53	-0,05	-0,60	-0,38	1,00		
AP	-0,12	0,17	<b>0,79</b>	<b>0,81</b>	0,23	<b>0,82</b>	-0,01	<b>0,77</b>	<b>0,87</b>	-0,46	1,00	
NP	-0,13	0,14	<b>0,81</b>	<b>0,84</b>	0,21	<b>0,82</b>	0,06	<b>0,61</b>	<b>0,94</b>	-0,38	<b>0,89</b>	1,00

**Tabela 37.** Wyniki oznaczeń zawartości poszczególnych analitów i wartości liczbowych parametrów fizykochemicznych w zebranych próbkach wody powierzchniowej

Analit / parametr	Podstawowe parametry statystyczne	Wody powierzchniowe		
		Zbiorniki wodne	Cieki melioracyjne	Wody źródłane
1	2	3	4	5
przewodnictwo [mS/cm]	max	8,49	3,740	3,030
	średnia	0,61	1,322	1,030
	mediana	0,21	0,996	0,580
	min	0,010	0,480	0,323
	f (%)	100 (149)	100 (16)	100 (17)
pH	max	11,08	8,060	8,160
	średnia	6,21	7,524	7,424
	mediana	6,24	7,490	7,380
	min	4,070	6,640	6,520
	f (%)	100 (149)	100 (16)	100 (17)
H <sup>+</sup> [mval/l]	max	0,085	2,31·10 <sup>-4</sup>	3,00·10 <sup>-4</sup>
	średnia	6,0·10 <sup>-3</sup>	0,42·10 <sup>-4</sup>	0,58·10 <sup>-4</sup>
	mediana	5,8·10 <sup>-4</sup>	0,32·10 <sup>-4</sup>	0,42·10 <sup>-4</sup>
	min	0,83·10 <sup>-8</sup>	0,87·10 <sup>-5</sup>	0,69·10 <sup>-5</sup>
	f (%)	100 (149)	100 (16)	100 (17)
Na <sup>+</sup> [mval/l]	max	18,83	7,155	1,497
	średnia	2,058	2,096	0,409
	mediana	0,392	1,613	0,287
	min	0,012	0,628	0,080
	f (%)	99 (149)	94 (16)	100 (17)
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> [mval/l]	max	53,25	0,376	0,330
	średnia	0,703	0,209	0,223
	mediana	0,201	0,253	0,237
	min	0,022	0,033	0,100
	f (%)	74 (149)	62 (16)	88 (17)
K <sup>+</sup> [mval/l]	max	0,479	0,198	0,200
	średnia	0,104	0,140	0,085
	mediana	0,091	0,136	0,080
	min	0,015	0,101	0,039
	f (%)	100 (149)	100 (16)	100 (17)
Mg <sup>2+</sup> [mval/l]	max	1,133	1,195	0,970
	średnia	0,104	0,515	0,505
	mediana	0,061	0,440	0,452
	min	0,83·10 <sup>-3</sup>	0,203	0,065
	f (%)	93 (149)	100 (16)	100 (17)
Ca <sup>2+</sup> [mval/l]	max	2,968	4,599	5,161
	średnia	0,576	3,346	2,127
	mediana	0,300	3,466	1,750
	min	0,012	1,983	0,138
	f (%)	100 (149)	100 (16)	100 (17)
F <sup>-</sup> [mval/l]	max	0,260	0,093	0,068
	średnia	0,033	0,028	0,024
	mediana	0,020	0,014	0,017
	min	0,28·10 <sup>-3</sup>	0,0047	0,26·10 <sup>-2</sup>
	f (%)	96 (149)	100 (16)	88 (17)
Cl <sup>-</sup> [mval/l]	max	49,34	7,432	5,145
	średnia	3,193	4,334	1,338
	mediana	0,760	4,087	0,683
	min	0,067	2,586	0,332
	f (%)	100 (149)	100 (16)	100 (17)

Tabela 37. ciąg dalszy

1	2	2	3	5
$\text{NO}_2^-$ [mval/l]	max	0,114	-	0,028
	średnia	0,027	0,029	0,023
	mediana	0,013	-	0,022
	min	$0,27 \cdot 10^{-2}$	-	0,021
	f (%)	10 (149)	6 (20)	18 (17)
$\text{NO}_3^-$ [mval/l]	max	0,530	0,109	0,251
	średnia	0,069	0,068	0,126
	mediana	0,030	0,079	0,122
	min	$0,78 \cdot 10^{-3}$	0,015	$0,53 \cdot 10^{-2}$
	f (%)	94 (149)	100 (16)	100 (17)
$\text{PO}_4^{3-}$ [mval/l]	max	0,334	n.w.	0,056
	średnia	0,070		0,042
	mediana	0,050		0,042
	min	$0,24 \cdot 10^{-2}$		0,028
	f (%)	46 (149)		11 (17)
$\text{SO}_4^{2-}$ [mval/l]	max	1,827	1,990	2,537
	średnia	0,231	1,096	1,561
	mediana	0,130	0,990	1,413
	min	0,010	0,714	0,126
	f (%)	100 (149)	100 (16)	100 (17)
$\text{SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^-$ [mval/l]	max	2,117	2,099	2,593
	średnia	0,297	1,164	1,687
	mediana	0,234	1,031	1,590
	min	0,017	0,796	0,151
$\text{NH}_4^+ + \text{H}^+$ [mval/l]	max	54,28	0,376	0,330
	średnia	1,130	0,131	0,197
	mediana	0,422	0,101	0,212
	min	0,017	$8,7 \cdot 10^{-6}$	$0,69 \cdot 10^{-5}$
$\text{Cl}/\text{Na}^+$	max	12,16	7,246	9,538
	średnia	2,252	2,623	3,246
	mediana	1,625	2,531	2,517
	min	0,720	1,039	0,968
$\text{SO}_4^{2-}/\text{Na}^+$	max	7,699	1,948	25,06
	średnia	0,851	0,772	5,826
	mediana	0,356	0,774	4,597
	min	0,013	0,123	0,529
$\text{K}^+/\text{Na}^+$	max	6,512	0,281	1,500
	średnia	0,617	0,096	0,343
	mediana	0,189	0,095	0,234
	min	$0,68 \cdot 10^{-2}$	0,020	0,039
$\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+$	max	6,564	6,913	21,875
	średnia	1,019	2,315	6,611
	mediana	0,717	2,104	5,443
	min	0,066	0,318	0,579
$\text{Mg}^{2+}/\text{Na}^+$	max	2,321	1,763	12,125
	średnia	0,266	0,361	2,149
	mediana	0,132	0,306	1,369
	min	$0,52 \cdot 10^{-2}$	0,028	0,273
$\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$	max	15,00	0,115	0,208
	średnia	0,896	0,063	0,104
	mediana	0,164	0,064	0,124
	min	$0,19 \cdot 10^{-2}$	0,018	0,0039

Tabela 37. ciąg dalszy

1	2	3	4	5
$\text{NH}_4^+(\text{NO}_3^-+\text{SO}_4^{2-})$	max	91,73	0,382	1,576
	średnia	2,112	0,177	0,226
	mediana	0,874	0,168	0,136
	min	0,032	0,035	0,039
$\Sigma$ kationów [mval/l]	max	55,03	9,812	7,418
	średnia	3,353	6,097	3,324
	mediana	1,205	5,691	2,910
	min	0,145	4,604	0,747
$\Sigma$ anionów [mval/l]	max	50,13	8,428	6,704
	średnia	3,557	5,527	3,056
	mediana	1,217	5,427	2,442
	min	0,134	3,876	0,617
$\Sigma$ anionów/ $\Sigma$ kationów	max	1,289	1,215	1,215
	średnia	1,019	0,910	0,898
	mediana	0,974	0,851	0,867
	min	0,752	0,817	0,818
TIC* [mval/l]	max	106,0	18,19	14,11
	średnia	7,441	11,59	6,349
	mediana	2,585	11,06	5,334
	min	0,295	8,461	1,245
PDI [%]	max	14,14	10,07	10,041
	średnia	7,840	7,482	7,294
	mediana	8,614	8,402	8,244
	min	0,012	1,183	0,582
pAi	max	3,108	1,065	0,914
	średnia	0,984	0,183	0,266
	mediana	0,882	0,106	0,214
	min	0,050	$0,29 \cdot 10^{-2}$	0,087
AP [mval/l]	max	1,445	1,977	2,559
	średnia	0,196	0,928	1,638
	mediana	0,131	0,909	1,534
	min	$0,78 \cdot 10^{-3}$	0,086	0,122
NP [mval/l]	max	54,77	4,761	5,095
	średnia	1,005	3,390	2,306
	mediana	0,437	3,509	1,876
	min	0,049	1,882	0,365
NP/AP	max	1125,7	23,20	3,717
	średnia	33,74	5,107	1,507
	mediana	2,817	3,855	1,160
	min	0,450	2,028	0,848
loss $\text{Mg}^{2+}$ [mval/l]	max	4,179	1,442	n.w.
	średnia	0,597	0,372	
	mediana	0,185	0,162	
	min	0,000	0,043	
nss $\text{SO}_4^{2-}$ [mval/l]	max	4,179	1,868	2,502
	średnia	0,604	0,860	1,512
	mediana	0,187	0,832	1,387
	min	$0,11 \cdot 10^{-2}$	0,018	0,097
nss $\text{Ca}^{2+}$ [mval/l]	max	2,910	4,599	5,095
	średnia	0,486	3,259	2,109
	mediana	0,252	3,405	1,746
	min	$0,93 \cdot 10^{-2}$	1,882	0,128
$\text{NH}_4^+/\text{nss Ca}^{2+}$	max	35,07	0,107	1,860
	średnia	2,288	0,060	0,241
	mediana	1,065	0,069	0,112
	min	0,013	0,012	0,036
nss $\text{SO}_4^{2-}/\text{nss Ca}^{2+}$	max	30,91	0,498	1,297
	średnia	1,208	0,261	0,830
	mediana	0,643	0,237	0,853
	min	$0,11 \cdot 10^{-2}$	0,0093	0,224

Tabela 37. ciąg dalszy

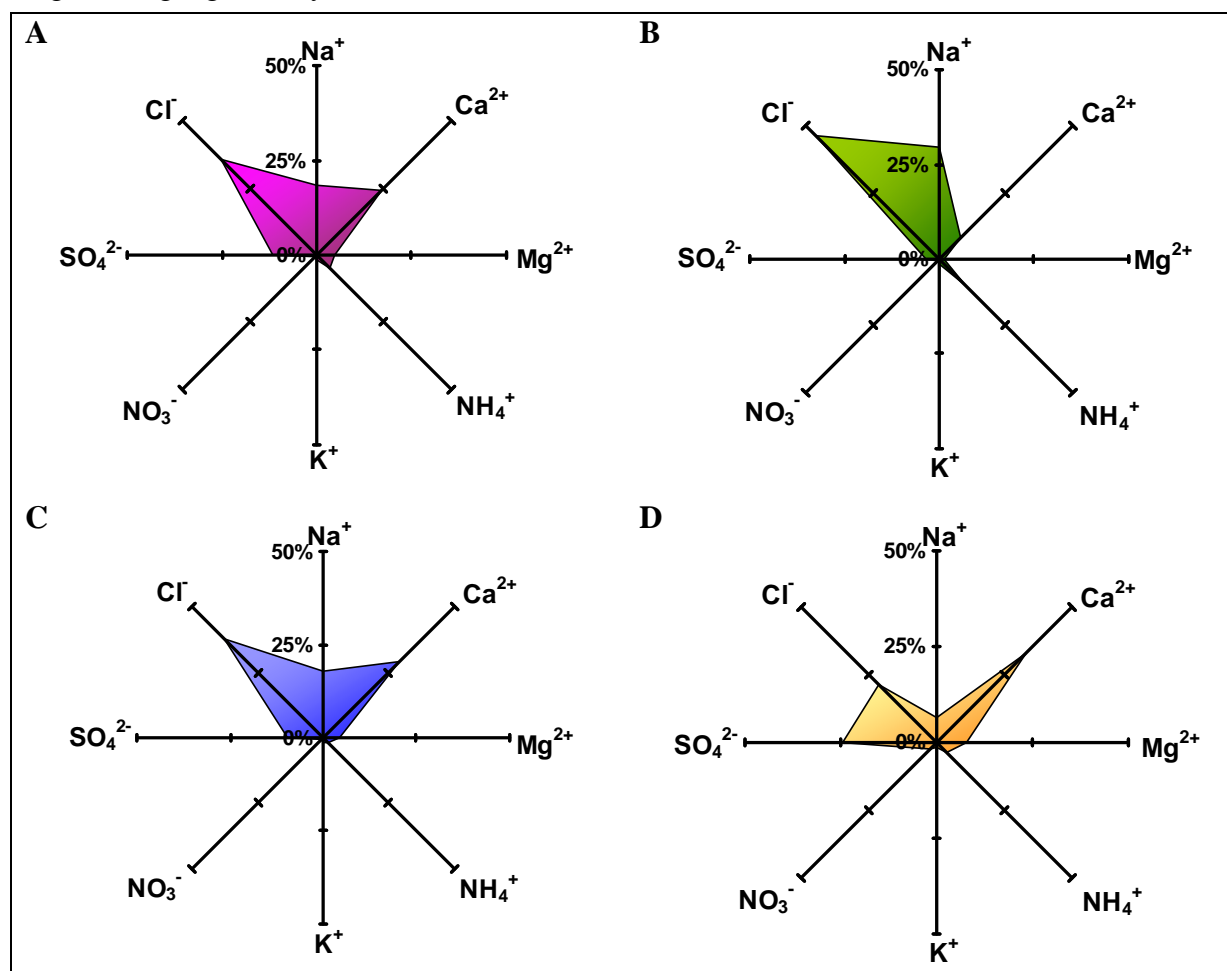
1	2	3	4	5
<b>NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/nss SO<sub>4</sub><sup>2-</sup></b>	max	1326,9	3,702	0,252
	średnia	14,402	0,306	0,111
	mediana	0,202	0,082	0,128
	min	0,21·10 <sup>-2</sup>	0,020	0,4·10 <sup>-2</sup>
<b>NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/nss SO<sub>4</sub><sup>2-</sup></b>	max	992,7	1,821	2,434
	średnia	14,19	0,392	0,301
	mediana	1,874	0,207	0,150
	min	0,047	0,055	0,043
<b>TC [mgC/l]</b>	max	153,600	93,040	102,0
	średnia	57,002	60,326	63,94
	mediana	50,370	55,320	60,10
	min	10,660	37,860	23,48
	f (%)	100 (109)	100 (16)	100 (17)
<b>TIC [mgC/l]</b>	max	25,240	32,920	31,74
	średnia	9,976	17,674	18,36
	mediana	9,220	15,805	18,33
	min	1,550	8,740	3,570
	f (%)	100 (109)	100 (16)	100 (17)
<b>TOC [mgC/l]</b>	max	142,890	74,780	81,100
	średnia	44,326	42,653	45,580
	mediana	37,200	37,195	42,000
	min	1,560	19,810	19,310
	f (%)	99 (149)	100 (16)	100 (17)
<b>HCHO [mg/l]</b>	max	1,340	0,150	0,770
	średnia	0,195	0,079	0,119
	mediana	0,120	0,060	0,065
	min	0,020	0,050	0,020
	f (%)	95 (149)	94 (16)	82 (17)
<b>suma fenoli [mg/l]</b>	max	3,930	4,540	8,770
	średnia	0,770	0,753	1,922
	mediana	0,460	0,530	0,460
	min	0,051	0,090	0,080
	f (%)	95 (149)	100 (16)	100 (17)
<b>Pt [ng/l]</b>	max	10,9	n.b.	n.b.
	średnia	6,4		
	mediana	5,8		
	min	2,6		
	f (%)	92 (25)		
<b>Pd [ng/l]</b>	max	9,3	n.b.	n.b.
	średnia	6,8		
	mediana	5,6		
	min	5,5		
	f (%)	12 (25)		
<b>Ru [ng/l]</b>	max	7,1	n.b.	n.b.
	średnia	4,6		
	mediana	4,7		
	min	2,6		
	f (%)	100 (25)		
<b>Ir [ng/l]</b>	max	6,1	n.b.	n.b.
	średnia	4,1		
	mediana	4,2		
	min	1,8		
	f (%)	80 (25)		

- w nawiasach ( ) podano liczbę próbek, które poddano analizie
- n.w. - nie wykryto
- n.b. – nie badano

Największy udział w strukturze jonowej próbek wód powierzchniowych stwierdzono w przypadku jonów  $\text{Cl}^-$  oraz  $\text{Na}^+$ . Wynika to z faktu, iż jony te są głównymi składnikami soli morskiej.

Wysoką zawartość procentową jonów siarczanowych i wapniowych, odpowiednio 24 % i 33 % całkowitej zawartości jonów zaobserwowano w próbkach wody źródlanej, co można tłumaczyć naturalną mineralizacją tego typu próbek. Dla wszystkich próbek wody powierzchniowej, bez względu na ich podział klasyfikacyjny (zbiorniki wodne, cieki melioracyjne, wody źródlane), charakterystyczny był niewielki udział jonów  $\text{K}^+$  w strukturze jonowej.

Na rysunku 55 przedstawiono wartości stężeń jonów oznaczonych w próbkach wód powierzchniowych pobranych ze zbiorników bezodpływowych, które porównano z zawartościami tych analitów w próbkach wód powierzchniowych zebranych w różnych regionach geograficznych.

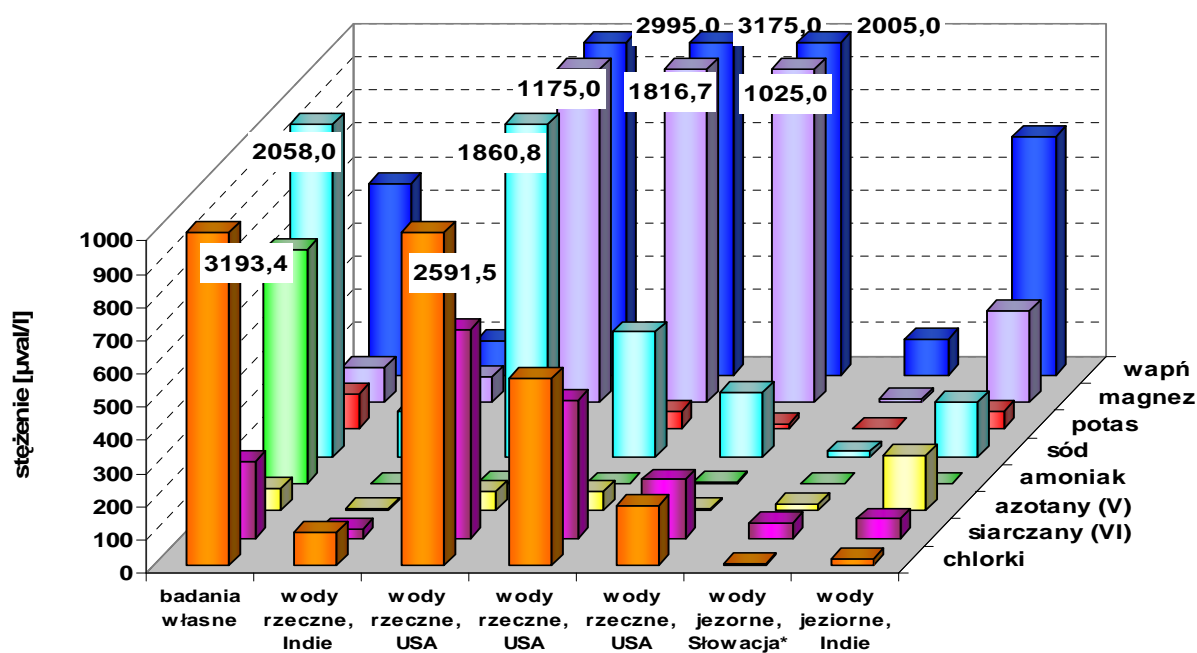


**Rysunek 54.** Udział wybranych jonów w całkowitej zawartości jonów obecnych w badanych próbkach wód powierzchniowych: A- wszystkie próbki wody powierzchniowej, B- próbki wód ze zbiorników wodnych, C- próbki wód z cieków melioracyjnych, D- próbki wód źródlanych

Informacje uzyskane na podstawie porównania chemizmu wód badanych zbiorników bezodpływowych zlokalizowanych na terenie będącym w zasięgu oddziaływania arterii



komunikacyjnej o dużym natężeniu ruchu (Obwodnica Trójmiejska) pozwalają na stwierdzenie, że średnie wartości stężeń analitów oznaczonych w próbkach wody powierzchniowej, zebranych wzdłuż Obwodnicy Trójmiejskiej (badania własne), były podobne do uzyskanych w innych krajach. Wyjątek stanowiły jony  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ , oraz  $\text{NH}_4^+$ , których poziomy stężenie znacznie przewyższały zawartości oznaczone w innych regionach geograficznych świata, co można tłumaczyć bliskością linii brzegowej Bałtyku, a także wpływem transportu drogowego oraz działalności rolniczej (jony  $\text{NH}_4^+$ ).



**Rysunek 55.** Średnie wartości stężeń wybranych jonów w próbkach wód podkoronowych zebranych na terenie różnych regionów geograficznych (\*wartość mediany) [283-286]

Oznaczone wartości pH badanych próbek wód powierzchniowych zebranych na terenie będącym w zasięgu oddziaływania arterii komunikacyjnej o wysokim dobowym natężeniu ruchu pojazdów mechanicznych, były odpowiednio na poziomie:

- zbiorniki wodne: od 4,07 do 11,08 (wartość średnia 6,21);
- ciekły melioracyjne: od 6,64 do 8,06 (wartość średnia 8,06);
- wody źródlane: od 6,52 do 8,16 (wartość średnia 7,42).

Kwaśny charakter próbek wód powierzchniowych ( $\text{pH} < 5$ ) stwierdzono w jedynie przypadku 22 (na ogółem 149) próbek zebranych z zamkniętych zbiorników wodnych usytuowanych w punktach pomiarowych Z3, Z4 oraz Z5. Silnie kwasowego charakteru próbek wód powierzchniowych ( $\text{pH} < 4$ ) nie zaobserwowano. Dla większości próbek wód zebranych ze zbiorników wodnych, cieków melioracyjnych oraz źródeł zanotowano wartości  $\text{pH} > 7$ , odpowiednio dla 53 %, 93 % oraz 94 %.

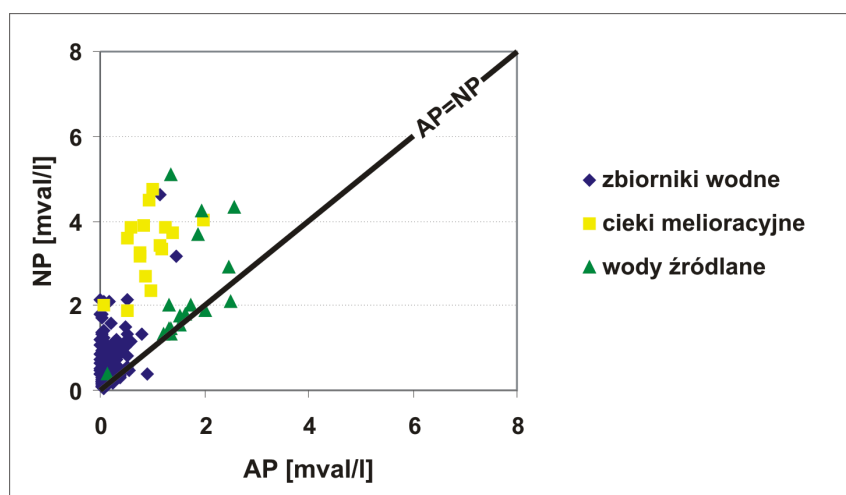
Wartości liczbowe parametru  $pA_i$  mieściły się odpowiednio w zakresie:

- zbiorniki wodne: od 0,05 do 3,11 (wartość średnia 0,98);
- cieki melioracyjne: od 0,0029 do 1,06 (wartość średnia 0,18);
- wody źródlane: od 0,087 do 0,91 (wartość średnia 0,27).

Na rysunku 56 przedstawiono zależność między wartościami liczbowymi parametrów  $AP$  i  $NP$  wyznaczonymi na podstawie wyników analiz różnych typów próbek wód powierzchniowych zebranych na terenie będącym w zasięgu oddziaływania drogi o wysokim natężeniu ruchu pojazdów mechanicznych (Obwodnica Trójmiejska). Zależność tą opisują równania:

- zbiorniki wodne:  $y = 4,4x + 0,15$  ( $r = 0,21$ );
- cieki melioracyjne:  $y = 0,95x + 2,5$  ( $r = 0,50$ );
- wody źródlane:  $y = 1,2x + 0,36$  ( $r = 0,54$ ).

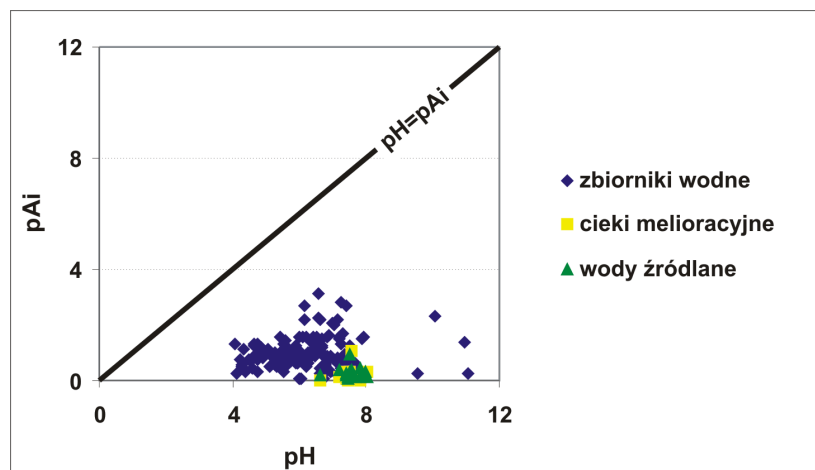
Dla większości próbek wód powierzchniowych (rzędu  $87 \div 100$  %) zebranych na terenie zlokalizowanym wzdłuż arterii o dużym natężeniu ruchu pojazdów mechanicznych stwierdzono, że występuje zależność typu  $NP > AP$ .



**Rysunek 56.** Zależność pomiędzy wartościami liczbowymi parametrów  $AP$  i  $NP$  wyznaczonymi na podstawie wyników analiz różnych typów próbek wód powierzchniowych

Na rysunku 57 przedstawiono relację pomiędzy wartościami liczbowymi parametrów  $pH$  i  $pAi$  wyznaczonymi na podstawie wyników analiz różnych typów próbek wody powierzchniowej zebranych na terenie będącym w zasięgu oddziaływania arterii komunikacyjnej o dużym natężeniu ruchu pojazdów mechanicznych (Obwodnica Trójmiejska).

Na podstawie analizy rysunku 57, można stwierdzić, że próbki wód pobranych ze zbiorników wodnych charakteryzowały się generalnie niższą wartością  $pH$  (rzędu  $4 \div 7$ ) przy zbliżonej wartości liczbowej parametru  $pAi$  do pozostałych typów zebranych próbek wód powierzchniowych (cieki melioracyjne, wody źródlane), co wskazuje na niższy stopień neutralizacji tych próbek.



**Rysunek 57.** Zależność między wartościami liczbowymi parametrów pH i  $pAl$  wyznaczonymi na podstawie wyników analiz różnych typów próbek wód powierzchniowych

W tabeli 38 przedstawiono uzyskane wartości liczbowe współczynników korelacji pomiędzy analitami i parametrami fizykochemicznymi oznaczonymi w zebranych próbkach wody powierzchniowej. Analizując dane przedstawione w tabeli 38 można stwierdzić, że dla wszystkich typów próbek wody powierzchniowej, zebranych w punktach pomiarowych usytuowanych na terenie będącym w zasięgu oddziaływania Obwodnicy Trójmiejskiej, zachodzi szereg korelacji pomiędzy zawartością jonów  $Na^+$  i  $Cl^-$ , co jest naturalną konsekwencją położenia tych stacji blisko linii brzegowej Bałtyku.

### 3.1.5. Skład chemiczny zebranych próbek śniegu

Próbki śniegu zebrano na terenie piętnastu punktów pomiarowych zlokalizowanych wzdłuż dróg o różnym natężeniu ruchu. Ze względu na fakt, że skład chemiczny próbek zebranych wzdłuż o różnym natężeniu ruchu pojazdów mechanicznych nie różnił się w sposób istotny od siebie (wartości średnie sumy stężeń jonów dla kolejnych serii pomiarowych wynosiły odpowiednio:  $3,1 \text{ mval}\cdot\text{l}^{-1}$ ,  $1,2 \text{ mval}\cdot\text{l}^{-1}$  i  $1,9 \text{ mval}\cdot\text{l}^{-1}$ ), uzyskane wyniki analiz próbek śniegu opisano w sposób sumaryczny.

W tabeli 39 przedstawiono uzyskane wyniki oznaczeń zawartości poszczególnych analitów w zebranych próbkach stałego opadu atmosferycznego. W tabeli podano wartość minimalną, maksymalną, średnią oraz medianę, ilość próbek, częstość występowania danego składnika w próbce, stosunki stężeń wybranych analitów oraz wartości liczbowe parametrów chemicznych wyznaczonych dla tych próbek.

**Tabela 38.** Obliczone wartości liczbowe współczynników korelacji pomiędzy stężeniami poszczególnych analitów oraz oszacowanymi wartościami liczbowymi parametrów charakteryzujących chemizm zebranych próbek wód powierzchniowych

	F <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	H <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Cl <sup>-</sup> / Na <sup>+</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> / Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup> /Na <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup> /Na <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup> /Na <sup>+</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> / +NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> / +H <sup>+</sup>
<b>bezodpływowe zbiorniki wodne</b>																	
F <sup>-</sup>	1,00																
Cl <sup>-</sup>	-0,02	1,00															
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	<b>0,46</b>	0,03	1,00														
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	-0,08	<b>0,37</b>	-0,02	1,00													
H <sup>+</sup>	0,15	-0,20	<b>0,35</b>	-0,17	1,00												
Na <sup>+</sup>	-0,01	<b>0,98</b>	0,02	<b>0,36</b>	-0,18	1,00											
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0,04	0,18	0,19	<b>0,58</b>	-0,02	0,18	1,00										
K <sup>+</sup>	<b>0,27</b>	<b>0,38</b>	0,06	<b>0,54</b>	-0,07	<b>0,37</b>	<b>0,70</b>	1,00									
Mg <sup>2+</sup>	-0,03	<b>0,37</b>	<b>0,20</b>	<b>0,70</b>	-0,15	<b>0,30</b>	<b>0,69</b>	<b>0,62</b>	1,00								
Ca <sup>2+</sup>	-0,01	<b>0,59</b>	0,15	<b>0,57</b>	-0,23	<b>0,48</b>	0,17	<b>0,38</b>	<b>0,71</b>	1,00							
Cl <sup>-</sup> /Na <sup>+</sup>	-0,17	-0,18	-0,19	-0,14	0,07	-0,23	-0,02	-0,09	-0,05	-0,13	1,00						
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> / Na <sup>+</sup>	-0,04	-0,30	-0,17	0,07	<b>0,24</b>	-0,29	-0,02	-0,01	-0,10	-0,29	<b>0,45</b>	1,00					
K <sup>+</sup> /Na <sup>+</sup>	<b>0,26</b>	-0,29	-0,03	-0,21	<b>0,31</b>	-0,28	-0,07	0,18	-0,21	-0,35	<b>0,43</b>	<b>0,60</b>	1,00				
Ca <sup>2+</sup> /Na <sup>+</sup>	0,01	-0,30	0,12	-0,13	<b>0,31</b>	-0,32	-0,10	-0,06	-0,03	-0,12	<b>0,54</b>	<b>0,57</b>	<b>0,55</b>	1,00			
Mg <sup>2+</sup> /Na <sup>+</sup>	-0,19	-0,27	0,02	-0,03	0,18	-0,29	-0,07	-0,10	0,08	-0,17	<b>0,46</b>	<b>0,65</b>	<b>0,40</b>	<b>0,78</b>	1,00		
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> / +NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0,10	<b>0,36</b>	<b>0,36</b>	<b>0,93</b>	-0,02	<b>0,34</b>	<b>0,61</b>	<b>0,53</b>	<b>0,73</b>	<b>0,59</b>	-0,20	0,00	-0,21	-0,07	-0,02	1,00	
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> +H <sup>+</sup>	0,06	<b>0,69</b>	0,19	<b>0,62</b>	-0,15	<b>0,69</b>	<b>0,74</b>	<b>0,65</b>	<b>0,69</b>	<b>0,51</b>	-0,18	-0,25	-0,27	-0,29	-0,24	<b>0,65</b>	1,00

Tabela 38. *ciąg dalszy*

	F <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	H <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Cl <sup>-</sup> / Na <sup>+</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> / Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup> /Na <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup> /Na <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup> /Na <sup>+</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> / +NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> / +H <sup>+</sup>
<b>cieki melioracyjne</b>																	
F <sup>-</sup>	1,00																
Cl <sup>-</sup>	0,28	1,00															
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-0,29	-0,47	1,00														
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	-0,56	-0,53	0,57	1,00													
H <sup>+</sup>	-0,53	-0,21	0,00	0,45	1,00												
Na <sup>+</sup>	0,18	<b>0,90</b>	-0,06	-0,32	-0,21	1,00											
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	-0,48	-0,80	0,43	0,24	-0,01	-0,69	1,00										
K <sup>+</sup>	<b>0,72</b>	0,29	-0,63	-0,60	-0,50	0,04	-0,42	1,00									
Mg <sup>2+</sup>	0,10	-0,11	-0,74	-0,07	0,12	-0,50	-0,04	0,37	1,00								
Ca <sup>2+</sup>	-0,29	-0,58	-0,21	0,39	0,40	-0,79	0,37	-0,17	<b>0,78</b>	1,00							
Cl <sup>-</sup> /Na <sup>+</sup>	0,04	-0,21	-0,66	-0,12	0,07	-0,56	0,19	0,22	<b>0,94</b>	<b>0,78</b>	1,00						
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> / Na <sup>+</sup>	-0,39	-0,69	0,15	<b>0,73</b>	0,35	-0,69	0,46	-0,39	<b>0,49</b>	<b>0,82</b>	0,55	1,00					
K <sup>+</sup> /Na <sup>+</sup>	0,28	-0,30	-0,60	-0,18	-0,17	-0,60	0,21	0,46	<b>0,86</b>	0,63	<b>0,92</b>	0,48	1,00				
Ca <sup>2+</sup> /Na <sup>+</sup>	-0,11	-0,45	-0,39	0,17	0,17	-0,69	0,36	-0,03	<b>0,85</b>	<b>0,89</b>	<b>0,94</b>	<b>0,78</b>	<b>0,86</b>	1,00			
Mg <sup>2+</sup> /Na <sup>+</sup>	0,06	-0,12	-0,68	-0,06	0,08	-0,46	0,06	0,23	<b>0,95</b>	<b>0,76</b>	<b>0,98</b>	0,57	<b>0,90</b>	<b>0,93</b>	1,00		
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> / +NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-0,56	-0,54	0,61	<b>1,00</b>	0,43	-0,31	0,26	-0,62	-0,12	0,36	-0,16	<b>0,71</b>	-0,22	0,14	-0,10	1,00	
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> +H <sup>+</sup>	-0,48	-0,79	0,41	0,23	-0,01	-0,69	<b>1,00</b>	-0,41	-0,04	0,37	0,20	0,46	0,22	0,37	0,07	0,25	1,00

Tabela 38. ciąg dalszy

	F <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	H <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Cl <sup>-</sup> / Na <sup>+</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> / Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup> /Na <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup> /Na <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup> /Na <sup>+</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> / +NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> / +H <sup>+</sup>
wody źródlane																	
F <sup>-</sup>	1,00																
Cl <sup>-</sup>	-0,41	1,00															
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0,15	0,11	1,00														
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	-0,57	0,32	-0,24	1,00													
H <sup>+</sup>	0,31	-0,29	-0,41	-0,56	1,00												
Na <sup>+</sup>	-0,32	<b>0,67</b>	0,00	0,28	-0,10	1,00											
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0,20	0,28	0,19	-0,17	-0,08	0,12	1,00										
K <sup>+</sup>	0,18	-0,25	-0,32	-0,05	-0,05	-0,19	-0,05	1,00									
Mg <sup>2+</sup>	-0,22	-0,12	0,13	0,37	-0,55	-0,43	-0,29	0,25	1,00								
Ca <sup>2+</sup>	-0,51	<b>0,83</b>	-0,03	<b>0,74</b>	-0,46	<b>0,58</b>	0,25	-0,18	0,08	1,00							
Cl <sup>-</sup> /Na <sup>+</sup>	-0,41	<b>0,67</b>	0,14	0,28	-0,31	-0,05	0,14	-0,16	0,33	<b>0,61</b>	1,00						
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> / Na <sup>+</sup>	-0,34	-0,25	-0,31	0,41	-0,17	-0,51	-0,39	0,22	<b>0,76</b>	0,03	0,34	1,00					
K <sup>+</sup> /Na <sup>+</sup>	-0,10	-0,41	-0,33	0,03	0,03	-0,61	-0,41	0,53	<b>0,64</b>	-0,28	0,19	<b>0,88</b>	1,00				
Ca <sup>2+</sup> /Na <sup>+</sup>	-0,39	0,01	-0,20	0,49	-0,27	-0,43	-0,18	0,13	<b>0,72</b>	0,30	<b>0,62</b>	<b>0,93</b>	<b>0,75</b>	1,00			
Mg <sup>2+</sup> /Na <sup>+</sup>	-0,25	-0,29	-0,16	0,18	-0,13	-0,55	-0,44	0,24	<b>0,80</b>	-0,14	0,32	<b>0,95</b>	<b>0,92</b>	<b>0,85</b>	1,00		
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> / +NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-0,56	0,34	-0,09	<b>0,99</b>	-0,64	0,29	-0,15	-0,10	0,40	<b>0,75</b>	0,31	0,37	-0,02	0,48	0,16	1,00	
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> +H <sup>+</sup>	0,20	0,28	0,19	-0,17	-0,08	0,12	<b>1,00</b>	-0,04	-0,29	0,25	0,14	-0,39	-0,41	-0,19	-0,44	-0,15	1,00

Tabela 38. ciąg dalszy

	pH	przewodnictwo	Σkationów	Σanionów	Σanionów/Σkationów	TIC	PDI	nssSO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	nssCa <sup>2+</sup>	pAi	AP	NP
<b>bezodpływowe zbiorniki wodne</b>												
pH	1,00											
przewodnictwo	<b>0,25</b>	1,00										
Σkationów	<b>0,52</b>	<b>0,21</b>	1,00									
Σanionów	<b>0,54</b>	<b>0,23</b>	<b>1,00</b>	1,00								
Σanionów/Σkationów	0,16	<b>0,22</b>	-0,04	0,01	1,00							
TIC*	<b>0,54</b>	<b>0,29</b>	<b>1,00</b>	<b>1,00</b>	0,00	1,00						
PDI	-0,07	0,19	-0,05	-0,05	0,15	-0,03	1,00					
nssSO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	<b>0,35</b>	<b>0,30</b>	<b>0,36</b>	<b>0,38</b>	<b>0,23</b>	<b>0,39</b>	0,18	1,00				
nssCa <sup>2+</sup>	<b>0,50</b>	<b>0,34</b>	<b>0,46</b>	<b>0,48</b>	<b>0,21</b>	<b>0,49</b>	0,07	<b>0,75</b>	1,00			
pAi	-0,24	-0,28	-0,28	-0,29	-0,30	-0,30	-0,05	-0,67	<b>-0,48</b>	1,00		
AP	<b>0,28</b>	<b>0,29</b>	<b>0,34</b>	<b>0,36</b>	<b>0,32</b>	<b>0,36</b>	0,16	<b>0,90</b>	<b>0,70</b>	-0,82	1,00	
NP	<b>0,48</b>	0,11	<b>0,97</b>	<b>0,97</b>	-0,04	<b>0,96</b>	-0,09	<b>0,26</b>	<b>0,35</b>	-0,20	0,23	1,00
<b>cieki melioracyjne</b>												
pH	1,00											
przewodnictwo	0,45	1,00										
Σkationów	0,14	-0,03	1,00									
Σanionów	0,13	0,39	<b>0,82</b>	1,00								
Σanionów/Σkationów	0,00	<b>0,71</b>	-0,14	0,44	1,00							
TIC*	0,14	0,19	0,95	<b>0,95</b>	0,16	1,00						
PDI	0,13	0,19	-0,05	-0,06	-0,03	-0,05	1,00					
nssSO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	-0,38	-0,26	-0,53	-0,56	-0,20	-0,57	-0,12	1,00				
nssCa <sup>2+</sup>	-0,38	-0,35	-0,03	-0,30	-0,50	-0,17	-0,06	<b>0,50</b>	1,00			
pAi	0,18	-0,11	<b>0,75</b>	<b>0,60</b>	-0,07	<b>0,71</b>	0,11	-0,51	-0,47	1,00		
AP	-0,37	-0,25	-0,54	-0,56	-0,18	-0,57	-0,11	<b>1,00</b>	0,45	-0,50	1,00	
NP	-0,41	-0,41	-0,08	-0,36	-0,54	-0,23	-0,03	<b>0,54</b>	<b>0,99</b>	-0,48	0,50	1,00

Tabela 38. ciąg dalszy

	pH	przewodnictwo	Σkationów	Σanionów	Σanionów/ Σkationów	TIC	PDI	nssSO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	nssCa <sup>2+</sup>	pAi	AP	NP
wody źródlane												
pH	1,00											
przewodnictwo	<b>0,62</b>	1,00										
Σkationów	0,45	<b>0,61</b>	1,00									
Σanionów	0,45	<b>0,56</b>	<b>0,97</b>	1,00								
Σanionów/ Σkationów	0,27	0,16	0,42	0,63	1,00							
TIC*	0,46	<b>0,59</b>	<b>0,99</b>	0,99	<b>0,53</b>	1,00						
PDI	-0,17	-0,34	-0,47	-0,48	-0,33	-0,48	1,00					
nssSO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0,07	0,03	0,47	0,46	0,33	0,47	-0,34	1,00				
nssCa <sup>2+</sup>	0,42	<b>0,59</b>	<b>0,99</b>	0,97	0,47	<b>0,99</b>	-0,45	<b>0,50</b>	1,00			
pAi	-0,64	-0,27	-0,18	-0,13	0,04	-0,16	0,08	-0,09	-0,14	1,00		
AP	0,15	0,06	<b>0,50</b>	<b>0,50</b>	0,36	<b>0,51</b>	-0,31	<b>0,99</b>	<b>0,53</b>	-0,17	1,00	
NP	0,40	<b>0,55</b>	<b>0,98</b>	<b>0,97</b>	0,47	<b>0,98</b>	-0,43	<b>0,51</b>	<b>1,00</b>	-0,13	<b>0,54</b>	1,00



**Tabela 39.** Wyniki oznaczeń zawartości poszczególnych analitów i wartości liczbowych parametrów fizykochemicznych w zebranych próbkach śniegu

Analit	Podstawowe parametry statystyczne		Analit	Podstawowe parametry statystyczne	
	1	2		1	2
przewodnictwo [mS/cm]	max	0,967	pH	max	8,590
	średnia	0,169		średnia	7,004
	mediana	0,107		mediana	7,000
	min	$0,89 \cdot 10^{-2}$		min	5,360
	f (%)	100 (30)		f (%)	100 (30)
$H^+$ [mval/l]	max	$0,44 \cdot 10^{-2}$	$Na^+$ [mval/l]	max	7,599
	średnia	$0,52 \cdot 10^{-3}$		średnia	0,863
	mediana	$0,10 \cdot 10^{-3}$		mediana	0,472
	min	$0,26 \cdot 10^{-5}$		min	0,024
	f (%)	100 (30)		f (%)	100 (30)
$NH_4^+$ [mval/l]	max	0,031	$K^+$ [mval/l]	max	0,121
	średnia	0,024		średnia	0,019
	mediana	0,022		mediana	0,014
	min	0,015		min	0,005
	f (%)	30 (30)		f (%)	100 (30)
$Mg^{2+}$ [mval/l]	max	0,023	$Ca^{2+}$ [mval/l]	max	0,460
	średnia	0,019		średnia	0,156
	mediana	0,019		mediana	0,148
	min	0,009		min	0,011
	f (%)	40 (30)		f (%)	100 (30)
$F^-$ [mval/l]	max	0,045	$Cl^-$ [mval/l]	max	9,032
	średnia	$0,61 \cdot 10^{-2}$		średnia	1,084
	mediana	$0,26 \cdot 10^{-2}$		mediana	0,523
	min	$0,53 \cdot 10^{-3}$		min	0,066
	f (%)	57 (30)		f (%)	100 (30)
$NO_2^-$ [mval/l]	max	0,015	$NO_3^-$ [mval/l]	max	0,018
	średnia	$0,35 \cdot 10^{-2}$		średnia	$0,63 \cdot 10^{-2}$
	mediana	$0,18 \cdot 10^{-2}$		mediana	$0,56 \cdot 10^{-2}$
	min	$0,11 \cdot 10^{-2}$		min	$0,81 \cdot 10^{-3}$
	f (%)	27 (30)		f (%)	100 (30)
$PO_4^{3-}$ [mval/l]	max	0,011	$SO_4^{2-}$ [mval/l]	max	0,176
	średnia	$0,54 \cdot 10^{-2}$		średnia	0,042
	mediana	$0,43 \cdot 10^{-2}$		mediana	0,027
	min	$0,13 \cdot 10^{-2}$		min	$0,83 \cdot 10^{-3}$
	f (%)	47 (30)		f (%)	100 (30)
$SO_4^{2-} + NO_3^-$ [mval/l]	max	0,178	$NH_4^+ + H^+$ [mval/l]	max	0,031
	średnia	0,048		średnia	$0,76 \cdot 10^{-2}$
	mediana	0,035		mediana	$0,14 \cdot 10^{-3}$
	min	$0,16 \cdot 10^{-2}$		min	$0,26 \cdot 10^{-5}$
$Cl^-/Na^+$	max	5,796	$SO_4^{2-}/Na^+$	max	1,118
	średnia	1,758		średnia	0,181
	mediana	1,335		mediana	0,123
	min	0,896		min	$0,92 \cdot 10^{-2}$
$K^+/Na^+$	max	0,783	$Ca^{2+}/Na^+$	max	4,883
	średnia	0,125		średnia	0,779
	mediana	0,036		mediana	0,331
	min	$0,83 \cdot 10^{-2}$		min	0,061
$Mg^{2+}/Na^+$	max	0,230	$NO_3^-/SO_4^{2-}$	max	1,121
	średnia	0,065		średnia	0,322
	mediana	0,020		mediana	0,235
	min	$0,30 \cdot 10^{-2}$		min	0,014

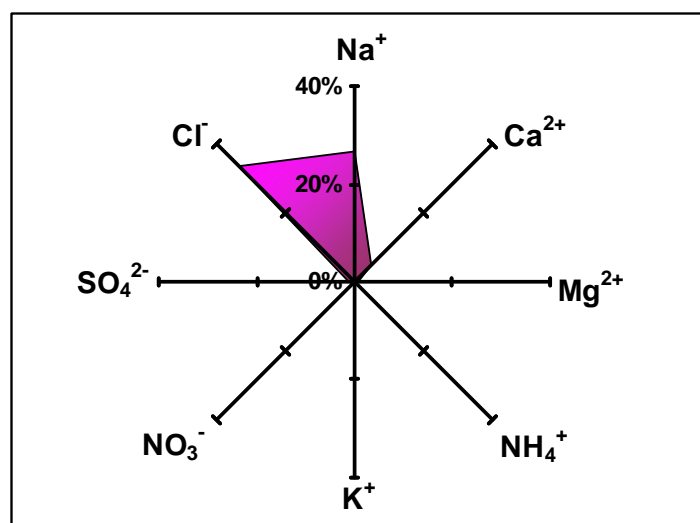
Tabela 39. ciąg dalszy

	1	2	3	1	2	3
$\text{NH}_4^+/(\text{NO}_3^- + \text{SO}_4^{2-})$	max		18,63	$\Sigma$ kationów [mval/l]	max	8,148
	średnia		3,188		średnia	1,053
	mediana		1,029		mediana	0,636
	min		0,506		min	0,080
$\Sigma$ anionów [mval/l]	max		9,124	$\Sigma$ anionów/ $\Sigma$ kationów	max	1,237
	średnia		1,139		średnia	1,013
	mediana		0,632		mediana	0,991
	min		0,074		min	0,798
TIC* [mval/l]	max		17,27	PDI [%]	max	11,23
	średnia		2,186		średnia	5,646
	mediana		1,236		mediana	5,355
	min		0,156		min	0,130
pAi	max		3,093	AP [mval/l]	max	0,114
	średnia		1,991		średnia	0,018
	mediana		2,043		mediana	$0,91 \cdot 10^{-2}$
	min		0,942		min	$0,81 \cdot 10^{-3}$
NP [mval/l]	max		0,313	NP/AP	max	150,73
	średnia		0,125		średnia	18,036
	mediana		0,114		mediana	12,542
	min		0,027		min	1,982
loss $\text{Mg}^{2+}$ [mval/l]	max		1,725	nss $\text{SO}_4^{2-}$ [mval/l]	max	0,112
	średnia		0,197		średnia	0,022
	mediana		0,118		mediana	$0,80 \cdot 10^{-2}$
	min		$0,18 \cdot 10^{-2}$		min	$0,72 \cdot 10^{-3}$
nss $\text{Ca}^{2+}$ [mval/l]	max		0,313	$\text{NH}_4^+/\text{nss Ca}^{2+}$	max	2,626
	średnia		0,118		średnia	0,785
	mediana		0,107		mediana	0,423
	min		$0,74 \cdot 10^{-2}$		min	0,151
nss $\text{SO}_4^{2-}/\text{nss Ca}^{2+}$	max		0,701	$\text{NO}_3^-/\text{nss SO}_4^{2-}$	max	8,707
	średnia		0,197		średnia	1,674
	mediana		0,116		mediana	0,846
	min		$0,61 \cdot 10^{-2}$		min	0,022
$\text{NH}_4^+/\text{nss SO}_4^{2-}$	max		4,622	Pt [ng/l]	max	4,9
	średnia		2,747		średnia	3,0
	mediana		2,563		mediana	2,7
	min		0,761		min	2,2
Pd [ng/l]	max		4,9	Ir [ng/l]	max	2,7
	średnia		3,0		średnia	1,9
	mediana		2,7		mediana	1,9
	min		2,2		min	1,3
Ru [ng/l]	f (%)		30 (30)	f (%)	f (%)	53 (30)
	max		9,4		max	2,7
	średnia		3,6		średnia	1,9
	mediana		3,0		mediana	1,9
f (%)	min		1,6	min	1,3	
	f (%)		27 (30)	f (%)	53 (30)	

- w nawiasach ( ) podano liczbę próbek, które poddano analizie
- n.w. - nie wykryto

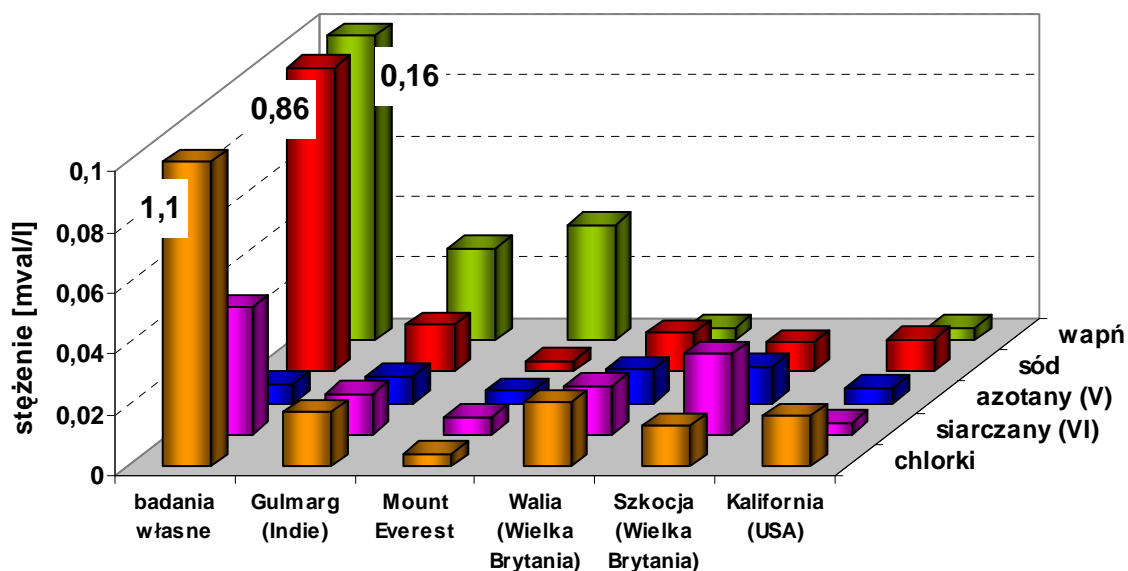
Na rysunku 58 przedstawiono procentowy udział poszczególnych jonów w całkowitej zawartości jonów obecnych w badanych próbkach śniegu. Największym udziałem w strukturze jonowej zebranych próbek śniegu charakteryzowały się jony  $\text{Cl}^-$  oraz  $\text{Na}^+$ , co można wyjaśnić niewielką odległością stacji pomiarowych od linii brzegowej Bałtyku (wpływ aerozoli morskich). Ponad dziesięciokrotnie wyższa średnia zawartość jonów chlorkowych i sodowych w badanych próbkach śniegu, w porównaniu z próbkami ciekłego

opadu atmosferycznego zebranych na terenie miejskim, wynika prawdopodobnie ze stosowania w okresie zimowym soli chemicznych służących do rozmrażania lodowej i śniegowej zmarzliny pokrywającej powierzchnie dróg i ulic.



**Rysunek 58.** Udział wybranych jonów w całkowitej zawartości jonów obecnych w badanych próbkach śniegu

Na rysunku 59 przedstawiono wartości stężeń jonów oznaczonych w zebranych próbkach śniegu pobranych wzdłuż arterii komunikacyjnych, które porównano z zawartościami tych analitów w próbkach śniegu zebranych w różnych regionach geograficznych.



**Rysunek 59.** Wartości stężeń wybranych jonów w próbkach śniegu zebranych na terenie różnych regionów geograficznych [287-291]

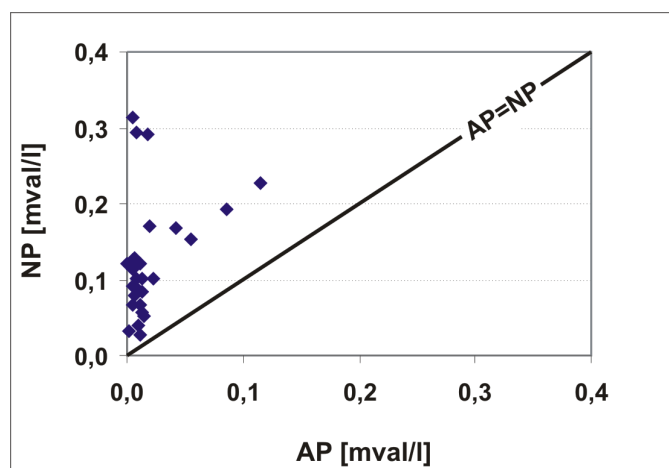
Informacje uzyskane na podstawie porównania chemizmu próbek śniegu zebranych z różnych miejsc pozwalają na stwierdzenie, że średnie wartości stężeń analitów oznaczonych w próbkach śniegu pobranych wzdłuż arterii komunikacyjnych (badania własne) były od kilku do kilkudziesięciu razy większe od uzyskanych w innych krajach (za wyjątkiem jonu  $\text{NH}_4^+$ ). Świadczy to o wysokim stopniu zanieczyszczenia zebranych próbek stałego opadu atmosferycznego.

Oznaczona wartość pH próbek śniegu zebranych w punktach zlokalizowanych wzdłuż arterii komunikacyjnych wynosiła od 5,36 do 8,59 (wartość średnia 7,00). Wartość ta jest nieco wyższa od wartości parametru pH oznaczonych w próbkach śniegu zebranych w innych krajach (4,2-6,7), co może wynikać z wpływu lokalnych źródeł emisji jonu wapniowego (pył z placów budowy, ścieranie się betonowych elementów dróg i chodników).

Dla niewielkiej ilości próbek śniegu (13 %) stwierdzono wartości  $\text{pH} < 6$ , natomiast kwaśnego ( $\text{pH} < 5$ ) oraz silnie kwaśnego ( $\text{pH} < 4$ ) charakteru próbek śniegu nie zaobserwowano. Wyższe wartości pH (wartości  $\text{pH} > 7$ ) odnotowano dla 50 % zebranych próbek śniegu. Generalnie wyższymi wartościami liczbowymi parametru pH charakteryzowały się próbki śniegu zebrane przy krawędzi jezdni (w porównaniu z próbkami zebranymi w odległości 5 m od krawędzi jezdni).

Wartości liczbowe parametru  $pAi$  mieściły się w zakresie od 2,04 do 3,09 (wartość średnia (1,99).

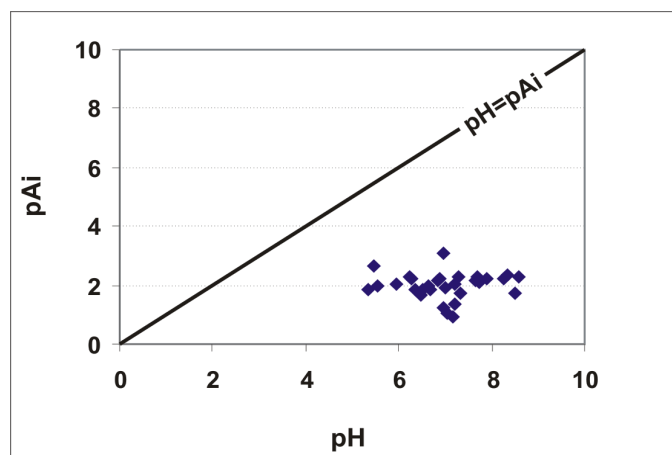
Na rysunku 60 przedstawiono zależność pomiędzy wartościami liczbowymi parametrów  $AP$  i  $NP$  wyznaczonymi na podstawie wyników analiz zebranych próbek śniegu. Zależność tą opisuje równanie:  $y = 1,0402x + 0,1069$  ( $r=0,35$ ).



**Rysunek 60.** Zależność pomiędzy wartościami liczbowymi parametrów  $AP$  i  $NP$  wyznaczonymi na podstawie wyników analiz zebranych próbek śniegu

Dla wszystkich próbek śniegu zebranych na terenie będącym w zasięgu oddziaływania dróg o różnym natężeniu ruchu pojazdów mechanicznych stwierdzono, że występuje zależność typu  $NP > AP$ .

Na rysunku 61 przedstawiono relację pomiędzy wartościami liczbowymi parametrów pH i  $pA_i$  wyznaczonymi na podstawie wyników analiz zebranych próbek śniegu. Na podstawie analizy rysunku 61, można stwierdzić, że badane próbki charakteryzowały się podobnym stopniem neutralizacji do próbek wód spływających z arterii komunikacyjnych o dużym natężeniu ruchu pojazdów mechanicznych.



**Rysunek 61.** Zależność między wartościami liczbowymi parametrów pH i  $pA_i$  wyznaczonymi na podstawie wyników analiz zebranych próbek śniegu

W tabeli 40 przedstawiono uzyskane wartości liczbowe współczynników korelacji pomiędzy analitami i parametrami fizykochemicznymi oznaczonymi w zebranych próbkach śniegu. Analizując dane przedstawione w tabeli 40 można stwierdzić występowanie następujących zależności, pomiędzy analitami oznaczonymi w próbkach stałego opadu atmosferycznego zebranymi na terenie będącym w zasięgu oddziaływania arterii komunikacyjnych o zróżnicowanym natężeniu ruchu pojazdów mechanicznych:

- szeregu korelacji pomiędzy zawartością jonów  $\text{Na}^+$  i  $\text{Cl}^-$ , co wynika z faktu, iż jony te są głównymi składnikami soli morskiej;
- silnych korelacji pomiędzy wartością przewodnictwa zebranych próbek śniegu a sumaryczną zawartością kationów, sumaryczną zawartością anionów, wartością liczbowa parametru  $TIC^*$  oraz stężeniem jonów wapniowych nie pochodzących z wody morskiej (analogicznie, jak w przypadku próbek wód opadowych zebranych z wykorzystaniem próbniaka otwartego oraz próbek wód spływających z ulic);
- silnych relacji pomiędzy sumaryczną zawartością kationów, sumaryczną zawartością anionów a wartością liczbową parametru  $TIC^*$ ;
- silnych współzależności pomiędzy sumaryczną zawartością kationów a sumaryczną zawartością anionów.

**Tabela 40.** Obliczone wartości liczbowe współczynników korelacji pomiędzy stężeniami poszczególnych analitów oraz oszacowanymi wartościami liczbowymi parametrów charakteryzujących chemizm zebranych próbek śniegu

	F <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	H <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Cl <sup>-</sup> / Na <sup>+</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> / Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup> /Na <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup> /Na <sup>+</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> / +NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> +H <sup>+</sup>
<b>śnieg</b>															
F <sup>-</sup>	1,00														
Cl <sup>-</sup>	0,07	1,00													
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-0,24	-0,52	1,00												
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	0,24	-0,53	0,17	1,00											
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0,34	0,45	-0,59	0,04	1,00										
H <sup>+</sup>	-0,16	-0,54	0,13	0,48	-0,60	1,00									
Na <sup>+</sup>	0,05	<b>0,99</b>	-0,62	-0,56	0,50	-0,55	1,00								
K <sup>+</sup>	0,05	0,64	-0,70	-0,06	0,42	-0,08	<b>0,69</b>	1,00							
Ca <sup>2+</sup>	-0,45	0,30	0,05	-0,62	0,10	-0,65	0,33	-0,06	1,00						
Cl <sup>-</sup> /Na <sup>+</sup>	-0,49	0,09	0,23	-0,64	-0,32	-0,38	0,12	-0,13	<b>0,88</b>	1,00					
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /Na <sup>+</sup>	-0,42	0,06	0,60	-0,54	-0,42	-0,39	0,02	-0,33	<b>0,75</b>	<b>0,87</b>	1,00				
K <sup>+</sup> /Na <sup>+</sup>	-0,41	0,02	0,24	-0,63	-0,33	-0,39	0,06	-0,20	<b>0,85</b>	<b>0,99</b>	<b>0,86</b>	1,00			
Ca <sup>2+</sup> /Na <sup>+</sup>	-0,44	0,24	0,43	-0,59	-0,32	-0,45	0,20	-0,28	<b>0,83</b>	<b>0,87</b>	<b>0,94</b>	<b>0,84</b>	1,00		
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> / +NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0,30	0,26	-0,19	0,15	<b>0,90</b>	-0,66	0,27	0,15	0,15	-0,28	-0,19	-0,28	-0,17	1,00	
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> +H <sup>+</sup>	-0,15	-0,62	0,23	<b>0,81</b>	-0,43	<b>0,85</b>	-0,64	-0,08	-0,63	-0,45	-0,43	-0,46	-0,48	-0,40	1,00

Tabela 40. *ciąg dalszy*

	pH	przewodnictwo	Σkationów	Σanionów	Σanionów/ Σkationów	TIC	PDI	nssSO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	nssCa <sup>2+</sup>	pAi	AP	NP
<b>śnieg</b>												
pH	1,00											
przewodnictwo	<b>0,52</b>	1,00										
Σkationów	<b>0,53</b>	<b>0,97</b>	1,00									
Σanionów	<b>0,52</b>	<b>0,98</b>	<b>0,99</b>	1,00								
Σanionów/ Σkationów	0,12	0,33	0,21	0,30	1,00							
TIC*	<b>0,52</b>	<b>0,98</b>	<b>1,00</b>	<b>1,00</b>	0,25	1,00						
PDI	-0,25	-0,49	-0,51	-0,51	-0,32	-0,51	1,00					
nssSO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0,48	0,48	0,40	0,42	0,26	0,41	-0,27	1,00				
nssCa <sup>2+</sup>	<b>0,85</b>	<b>0,66</b>	<b>0,62</b>	<b>0,64</b>	0,28	<b>0,63</b>	-0,40	<b>0,82</b>	1,00			
pAi	-0,51	-0,30	-0,24	-0,25	-0,17	-0,25	0,16	-0,93	-0,77	1,00		
AP	0,48	0,45	0,37	0,39	0,26	0,38	-0,26	<b>1,00</b>	<b>0,82</b>	-0,94	1,00	
NP	<b>0,85</b>	<b>0,56</b>	<b>0,53</b>	<b>0,55</b>	0,24	<b>0,54</b>	-0,32	<b>0,80</b>	<b>0,98</b>	-0,80	<b>0,81</b>	1,00

### 3.1.6. Porównanie składu chemicznego zebranych próbek wód atmosferycznych, wód powierzchniowych oraz śniegu

#### 3.1.6.1. Stężenie sumy związków fenolowych w zebranych próbkach wody

W tabeli 41 przedstawiono dane literaturowe dotyczące oznaczonych poziomów stężeń pochodnych fenoli, w próbkach wód atmosferycznych, powierzchniowych oraz śniegu. W poniższym zestawieniu zawarto również wyniki badań próbek zebranych na terenie zlokalizowanym w zasięgu oddziaływania Obwodnicy Trójmiejskiej w okresie od marca 2005 do maja 2008 r na zawartość sumy związków fenolowych (fenol oraz jego pochodne z podstawnikami w pozycji orto- lub meta-).

**Tabela 41.** Wartości stężeń wybranych związków fenolowych w próbkach wody oraz śniegu [16]

Analit	Wody powierzchniowe	Wody opadowe	Wody spływne z ulic	Śnieg
	µg/l			
fenol	0,09-7,8 <sup>[293]</sup>	5,6 <sup>[294]</sup> 1,6 <sup>[295]</sup> >0,28 <sup>[296]</sup> 7,7 <sup>[297]</sup> 0,181 <sup>[292]</sup>	0,765-3,651 <sup>[302]</sup>	
2-nitrofenol	<0,04-0,34 <sup>[293]</sup> 0,028-0,43 <sup>[298]</sup>	0,18 <sup>[294]</sup> 0,059 <sup>[296]</sup> 0,60 <sup>[297]</sup> 0,1-1,4 <sup>[299]</sup>		
4-nitrofenol	0,011-0,07 <sup>[298]</sup> <0,04-0,6 <sup>[293]</sup> 15-88 <sup>[300]</sup>	5,7 <sup>[294]</sup> 3,0 <sup>[295]</sup> 2-16 <sup>[299]</sup> <0,01-12 <sup>[301]</sup>		0,008-0,013 <sup>[298]</sup>
2,4-dinitrofenol	25-37 <sup>[300]</sup>	<0,01-5 <sup>[301]</sup>		
suma związków fenolowych	51-8770 (815*) <sup>W</sup> 217-288 <sup>[303]</sup>	40-1360 (296*) <sup>W</sup> 167-397 <sup>[303]</sup>	73-6910 (661*) <sup>W</sup> 1540-2990 <sup>[303]</sup>	1,03 <sup>[19]</sup>

\*wartość średnia; <sup>[292]</sup> teren miejski, Indiana, USA, <sup>[19]</sup> huta żelaza, Karelia, Finlandia, <sup>[293]</sup> Berlin, <sup>[294]</sup> Hanower, <sup>[295]</sup> masyw Wogezów, Francja, <sup>[296]</sup> Portland, Oregon, <sup>[297]</sup> teren miejski, Szwajcaria, <sup>[298]</sup> Anktartyda, <sup>[299]</sup> zróżnicowane lokalizacje, Niemcy, <sup>[300]</sup> nieczynna fabryka amunicji, Niemcy, <sup>[301]</sup> zróżnicowane lokalizacje, Bawaria, Niemcy, <sup>[302]</sup> obszar miejski, Gdańsk, Polska, <sup>[303]</sup> teren zlokalizowany wzdłuż drogi krajowej nr 7, <sup>W</sup> badania własne (teren zlokalizowany wzdłuż Obwodnicy Trójmiejskiej).

Porównanie uzyskanych wyników badań próbek wody z danymi literaturowymi, dotyczącymi stężenia sumy pochodnych fenolu w próbkach wód zebranych na obszarze będącym w zasięgu oddziaływania arterii komunikacyjnej o zbliżonym natężeniu ruchu (droga nr 7) [303] pozwoliło na sformułowanie następujących wniosków:

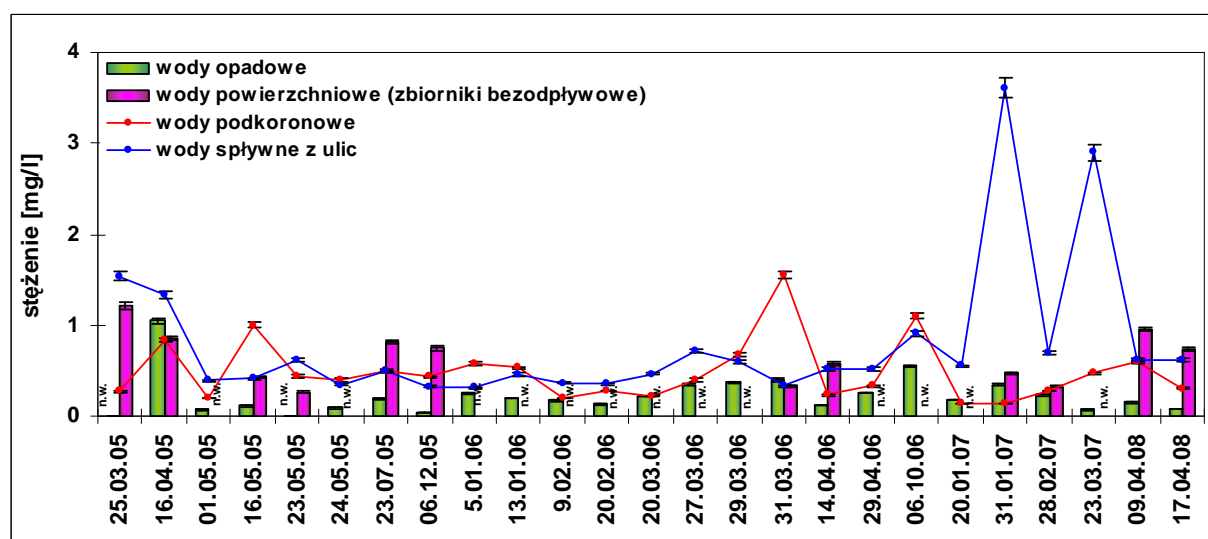
- średnie stężenie sumy związków fenolowych w zebranych próbkach opadu atmosferycznego przyjmowało wartość zbliżoną do danych literaturowych;
- wysokie poziomy sumarycznej zawartości pochodnych fenolu w zebranych próbkach wód powierzchniowych można tłumaczyć intensywniejszym procesem akumulacji zanieczyszczeń w badanych zamkniętych zbiornikach bezodpływowych oraz niewielkich



ciekach wodnych w stosunku do porównywanych wód płynących (rzeki Nogat, Izbowa Łacha oraz Tuga) oraz możliwością występowania innego, poza transportem drogowym, źródła związków fenolowych (np. ścieków przemysłowych);

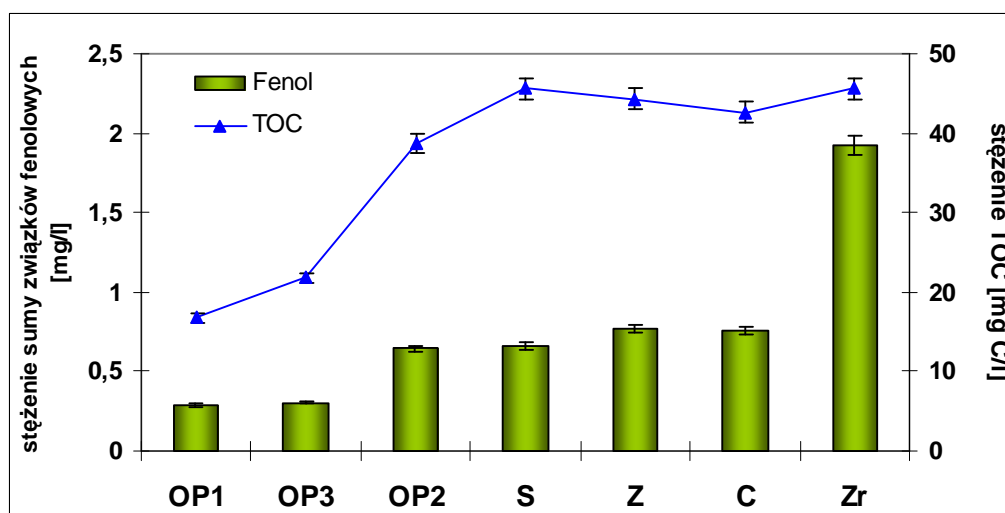
- niższe średnie poziomy stężenie sumy związków fenolowych w zebranych próbkach wód spływających z arterii komunikacyjnych w porównaniu z danymi literaturowymi wynikają z faktu, że miejsca pobierania próbek wód spływających opisane w wyżej wymienionej publikacji zlokalizowane były na obszarze rolniczym, a chemizacja rolnictwa sprzyja akumulacji związków fenolowych w środowisku (są składnikami insektycydów, herbicydów, stanowią jeden z produktów degradacji pestycydów).

Na rysunku 62 przedstawiono średnie stężenia sumy fenoli oznaczone w próbkach wód atmosferycznych i powierzchniowych zebranych w okresie od 25.03.2005 do 17.04.2008 na terenie będącym w zasięgu oddziaływania arterii komunikacyjnej o dużym natężeniu ruchu pojazdów mechanicznych. Najwyższe wartości stężeń sumy związków fenolowych wśród badanych rodzajów próbek wody odnotowano dla próbek wody spływającej z ulic. Wysoką zawartością związków fenolowych (od 0,06 mg·l<sup>-1</sup> do 4,44 mg·l<sup>-1</sup>) charakteryzowały się również wody spływające z koron drzew. Zaobserwowane zjawisko jest niepokojące, ponieważ pochodne hydroksylowe benzenu mogą podlegać procesowi bioakumulacji w tkankach roślinnych, co przyczynia się do niszczenia ekosystemów leśnych [299, 304, 305].



**Rysunek 42.** Oznaczone wartości średnie stężeń sumy fenoli w zebranych próbkach wód atmosferycznych i powierzchniowych

Stwierdzono również istnienie zależności pomiędzy zawartością całkowitego węgla organicznego a stężeniem sumy związków fenolowych w próbkach wód atmosferycznych oraz powierzchniowych zebranych na terenie będącym w zasięgu oddziaływania drogi szybkiego ruchu (rysunek 63).



Rysunek 63. Zależność między stężeniem sumy pochodnych fenolu a zawartością TOC w zebranych próbkach wód atmosferycznych i powierzchniowych

Średnie procentowe udziały stężeń sumy związków fenolowych w stosunku do zawartości całkowitego węgla organicznego kształtowały się odpowiednio na poziomie:

- wody opadowe (OP1)- 1,71 %;
- wody opadowe (OP3)- 1,40 %;
- wody podkoronowe (OP2)- 1,68 %;
- wody spływne z ulic (S)- 1,45 %;
- bezodpływowe zbiorniki wodne (Z)- 1,74 %;
- cieki melioracyjne (C)- 1,77 %;
- wody źródlane (Zr)- 4,2 %.

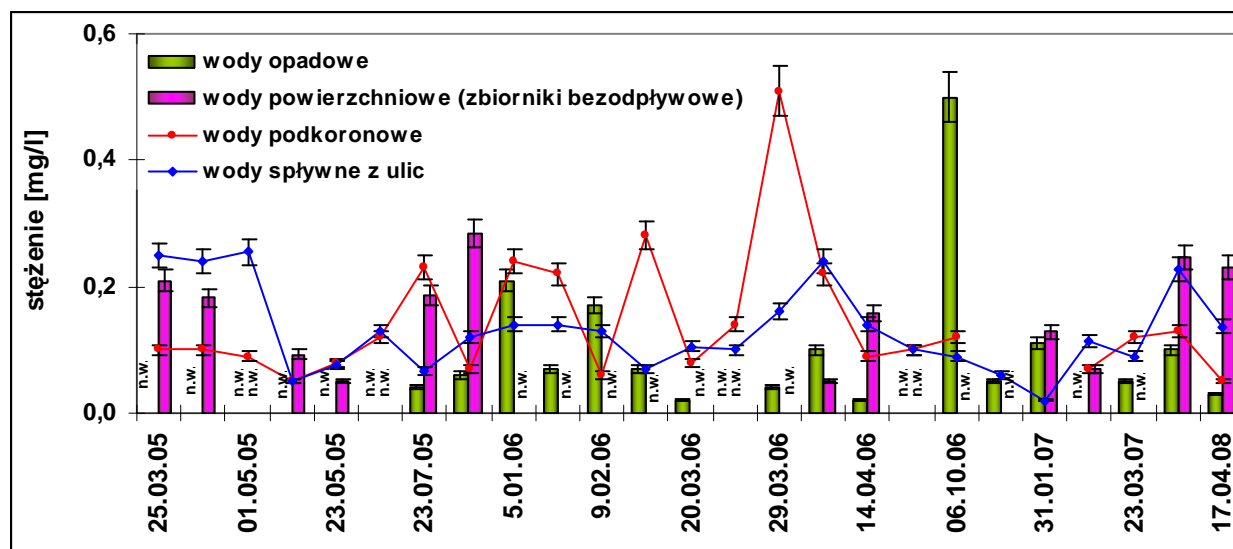
### 3.1.6.2. Stężenie formaldehydu w zebranych próbkach wody

W tabeli 42 przedstawiono dane literaturowe dotyczące oznaczonych poziomów stężeń formaldehydu w próbkach wód atmosferycznych i powierzchniowych, jak również wyniki badań próbek zebranych na obszarze będącym w zasięgu oddziaływania arterii komunikacyjnej o dużym natężeniu ruchu pojazdów mechanicznych (Obwodnica Trójmiejska). Stężenia formaldehydu w próbkach wód atmosferycznych i powierzchniowych zebranych na terenie zlokalizowanym w zasięgu oddziaływania Obwodnicy Trójmiejskiej przyjmowały wartość zbliżoną do danych literaturowych. Jedynie stężenia formaldehydu oznaczone w zebranych próbkach wód spływnych z koron drzew były niższe niż odpowiednie dane literaturowe [307]. Najprawdopodobniej było to spowodowane faktem, że punkt zbierania próbek wód podkoronowych w wyżej wymienionej publikacji obciążony był dodatkowym, poza transportem drogowym, źródłem emisji aldehydu mrówkowego (np. przemysłem chemicznym, który jest dobrze rozwinięty na terenie aglomeracji trójmiejskiej).

**Tabela 42.** Oznaczone stężenia formaldehydu w próbkach wody oraz śniegu

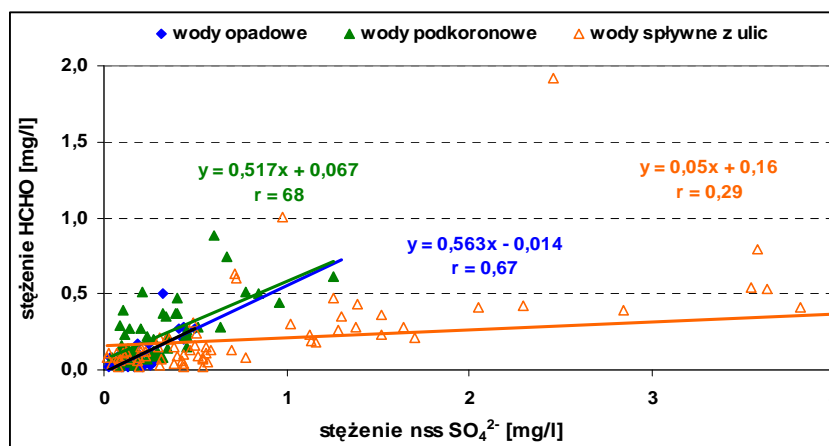
Rodzaj próbki	Miejsce zbierania próbek	Zakres stężeń (wartość średnia) [µg/l]	Ilość zebranych próbek	Literatura
<b>Wody opadowe</b>	Heraklion, Grecja (obszar miejski)	12,6-334,2 (94,5)	66	[306]
	Wilmington, NC, USA (obszar miejski)	0,3-390 (90)	116	[18]
	aglomeracja trójmiejska, Polska (obszar miejski)	50-1320 (358,0)	33	[307]
	droga nr 7 o dużym natężeniu ruchu, Polska	50-230 (84)	24	[307]
	droga nr 501 o małym natężeniu ruchu, Polska	70-80 (77)	6	[307]
	Gopalpura (Indie) (obszar przemysłowy)	9,0-630,0 (132,0)	17	[17]
	Jokohama, Japonia (teren przemysłowy)	(36,6)	169	[308]
	Brno, Czechy (obszar miejski)	27-295 (128)	5	[309]
	<i>Obwodnica Trójmiejska, Polska</i>	<i>20-500 (80,5)</i>	<i>89</i>	<i>badania własne</i>
<b>Wody spływne z ulic</b>	aglomeracja trójmiejska, Polska (obszar miejski)	70-1510 (501)	20	[307]
	droga nr 7 o dużym natężeniu ruchu, Polska	160-870 (360)	24	[307]
	droga nr 501 o małym natężeniu ruchu, Polska	160-360 (235)	6	[307]
		<i>Obwodnica Trójmiejska, Polska</i>	<i>20-1920 (169)</i>	<i>130</i>
<b>Wody spływne z koron drzew</b>	aglomeracja trójmiejska, Polska (obszar miejski)	50-10700 (1148)	20	[307]
		<i>Obwodnica Trójmiejska, Polska</i>	<i>30-880 (197)</i>	<i>70</i>
<b>Wody powierzchniowe</b>	-	(120)	5	[310]
	teren wzdłuż drogi szybkiego ruchu (nr 7), Polska	70-110 (89)	18	[302]
		<i>Obwodnica Trójmiejska, Polska</i>	<i>20-1340 (131)</i>	<i>142</i>
<b>Rosa</b>	Jokohama, Japonia (teren przemysłowy)	(133,2)	20	[308]
	aglomeracja trójmiejska, Polska (obszar miejski)	60-3150 (833)	29	[307]
<b>Depozycja mgielna</b>	góra Oyama, Japonia	(8,1)	75	[308]
<b>Śnieg</b>	aglomeracja trójmiejska, Polska (obszar miejski)	50-2770 (176)	290	[307]

Na rysunku 64 przedstawiono średnie wartości stężeń formaldehydu oznaczone w próbkach wód atmosferycznych oraz powierzchniowych w okresie od 25.03.2005 do 17.04.2008 r. na terenie będącym w zasięgu oddziaływania Obwodnicy Trójmiejskiej. Generalnie, najwyższe wartości stężeń formaldehydu odnotowano dla próbek wód powierzchniowych oraz spływnych z koron drzew.



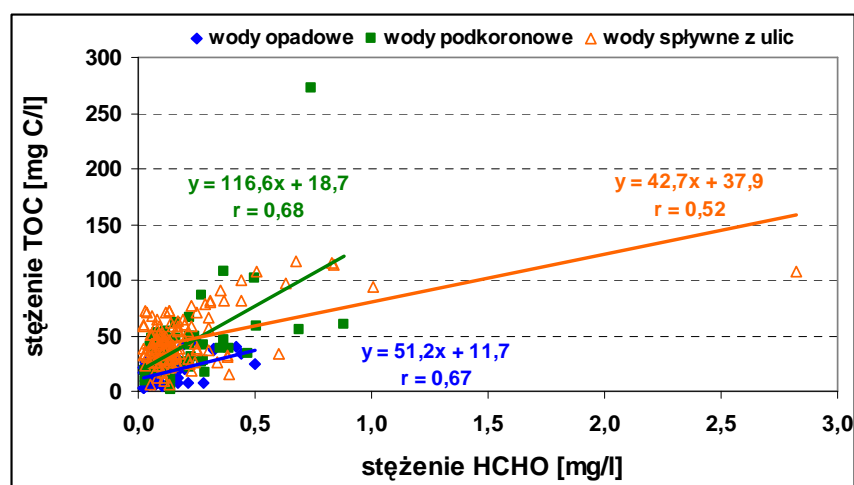
**Rysunek 64.** Oznaczone wartości średnie stężeń formaldehydu w zebranych próbkach wód atmosferycznych i powierzchniowych

Według danych literaturowych aldehyd mrówkowy jest inhibitorem reakcji utleniania siarki (IV) do kwasu siarkowego (VI), poprzez reakcję z jonami wodorosiarczanowymi (IV) lub siarczanowymi (IV) w roztworach wodnych, prowadzącą do powstania sulfonianu hydroksymetylu. Wyniki przeprowadzonych badań próbek wód opadowych oraz podkoronowych, podobnie jak wyniki doniesień literaturowych [18, 306], dowodzą, że zachodzi bezpośrednia zależność między stężeniem formaldehydu a wartością parametru nss  $\text{SO}_4^{2-}$  (rysunek 65), co może świadczyć o tym, że zarówno HCHO jak i nss  $\text{SO}_4^{2-}$  mają wspólne źródła emisji. W przypadku zebranych próbek wód spływnych nie zaobserwowano zależności pomiędzy stężeniem formaldehydu a wartością liczbowa parametru nss  $\text{SO}_4^{2-}$ .



**Rysunek 65.** Zależność pomiędzy stężeniem HCHO i wartością parametru nss  $\text{SO}_4^{2-}$  w próbkach wód atmosferycznych (wody opadowe n=36, wody podkoronowe n=55, wody spływne z ulic n=77)

Stwierdzono również istnienie zależności pomiędzy zawartością całkowitego węgla organicznego a stężeniem formaldehydu we wszystkich próbkach wód atmosferycznych zebranych na terenie będącym w zasięgu oddziaływania drogi szybkiego ruchu (rysunek 66).



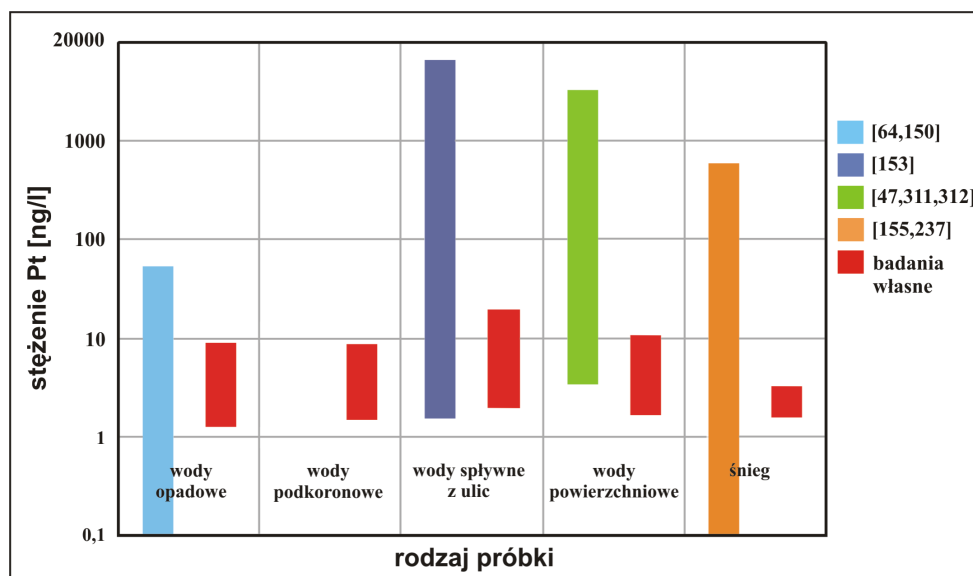
**Rysunek 66.** Zależność między stężeniem HCHO a zawartością TOC w zebranych próbkach wód atmosferycznych (wody opadowe n=42, wody podkoronowe n=58, wody spływne z ulic n=126)

Średnie procentowe udziały stężeń formaldehydu w stosunku do zawartości całkowitego węgla organicznego były niższe od wyników uzyskanych w innych krajach (3,2 % [18, 306]) i kształtowały się odpowiednio na poziomie:

- wody opadowe - 0,43 %;
- wody podkoronowe - 0,51 %;
- wody spływne z ulic - 0,37 %.

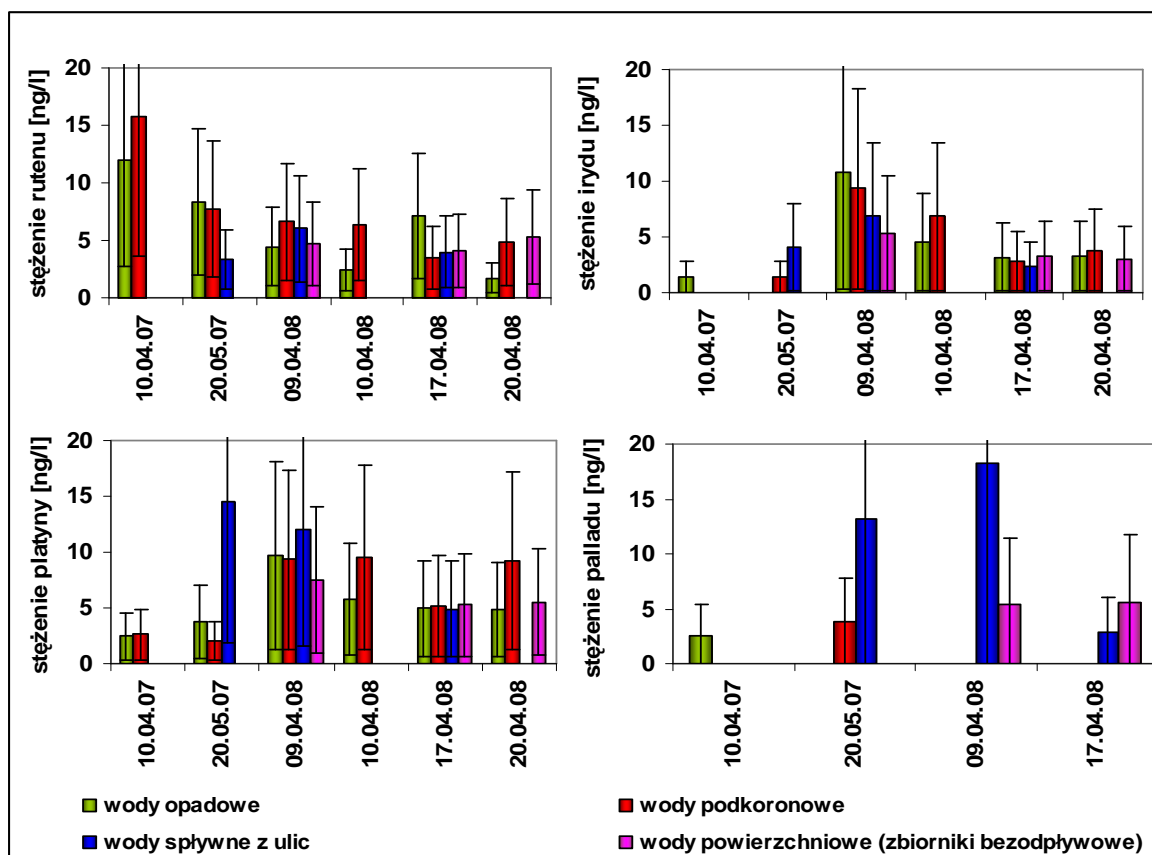
### 3.1.6.3. Stężenie metali z grupy platynowców w zebranych próbkach wody i śniegu

Na rysunku 67 przedstawiono dane literaturowe dotyczące oznaczonych poziomów stężeń platyny w próbkach wód atmosferycznych, powierzchniowych oraz śniegu, jak również wyniki badań próbek zebranych na obszarze będącym w zasięgu oddziaływania arterii komunikacyjnej o dużym natężeniu ruchu pojazdów mechanicznych (Obwodnica Trójmiejska). Stężenia platyny w próbkach wód atmosferycznych, powierzchniowych oraz śniegu zebranych na terenie zlokalizowanym w zasięgu oddziaływania Obwodnicy Trójmiejskiej przyjmowały wartość zbliżoną do danych literaturowych, aczkolwiek poziomy stężeń tego metalu oznaczone w różnych regionach geograficznych różniły się między sobą nawet o kilka rzędów wielkości. Jest to spowodowane prawdopodobnie odmiennymi warunkami towarzyszącymi etapowi pobierania próbek (np. w przypadku wód spływnych z ulic na rozrzut wyników mógł mieć efekt tzw first flush, czyli wysoki ładunku platyny w opadzie we wczesnej fazie opadów deszczu). Na rysunku zamieszczono również wyniki oznaczeń platyny w zebranych próbkach wód podkoronowych, jednakże brak odpowiednich danych literaturowych mogących służyć do celów porównawczych.



Rysunek 67. Stężenia platyny oznaczone w próbkach wody oraz śniegu

Na rysunku 68 przedstawiono średnie wartości stężeń metali z grupy platynowców oznaczone w próbkach wód atmosferycznych oraz powierzchniowych w okresie od 10.04.2007 do 20.04.2008 r. na terenie będącym w zasięgu oddziaływania Obwodnicy Trójmiejskiej.

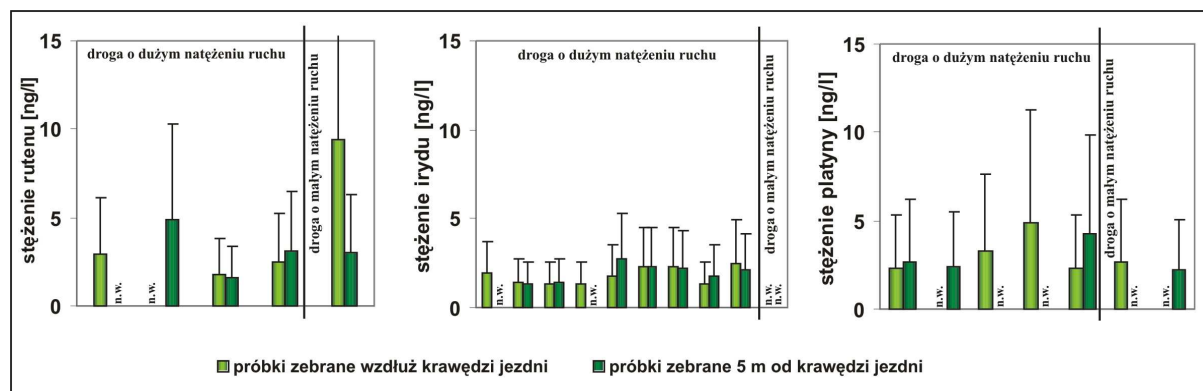


Rysunek 68. Średnie stężenia platynowców w zebranych próbkach wód atmosferycznych i powierzchniowych

Najwyższe wartości stężeń platyny i palladu odnotowano dla próbek wód spływających z ulic, natomiast najwyższymi zawartościami irydu i rutenu charakteryzowały się odpowiednio wody opadowe oraz wody podkoronowe.

Na rysunku 69 przedstawiono średnie wartości stężeń platynowców oznaczone w próbkach śniegu zebranych w okresie od 15.03.2008 do 19.03.2008 r. wzdłuż arterii komunikacyjnych o różnym natężeniu ruchu. Uzyskane wyniki uprawniają do sformułowania następujących wniosków:

- średnie wartości stężeń platyny w próbkach śniegu zebranych na terenie miejskim oraz wzdłuż drogi o małym natężeniu ruchu (nr 20) były zbliżone (odpowiednio 3,1 ng/l oraz 2,4 ng/l), przy czym w próbkach śniegu zebranych przy drodze krajowej nr 20 platynę wykryto jedynie w dwóch przypadkach;
- wartości stężeń irydu w próbkach śniegu zebranych na terenie miejskim były zbliżone, natomiast dla obszaru o małym natężeniu ruchu pojazdów mechanicznych stężenie irydu w próbkach było poniżej granicy wykrywalności wykorzystywanej procedury analitycznej;
- nie zaobserwowano korelacji pomiędzy wielkością natężenia ruchu pojazdów mechanicznych a zawartością rutenu w zebranych próbkach śniegu;
- wartości stężeń palladu w zebranych próbkach śniegu były poniżej granicy wykrywalności wykorzystywanej metodyki badawczej;
- nie stwierdzono wyraźnej zależności między odległością od krawędzi jezdni a stężeniem metali z grupy platynowców oznaczanych w zebranych próbkach śniegu, co pozwala przypuszczać, że metale te nie ulegają procesowi depozycji wyłącznie na obszarze zlokalizowanym bezpośrednio przy drodze, ale mogą być przenoszone na dalsze odległości.



**Rysunek 69.** Oznaczone stężenia metali z grupy platynowców w próbkach śniegu zebranych wzdłuż dróg o różnym natężeniu ruchu

W tabeli 43 przedstawiono uzyskane wartości liczbowe współczynników korelacji, obrazujące zależności pomiędzy zawartością metali z grupy platynowców a stężeniem analitów obecnych w zebranych próbkach wód atmosferycznych, powierzchniowych oraz śniegu. Analizując dane zamieszczone w tabeli 43 można stwierdzić, że dla próbek wody

zebranych na terenie będącym w zasięgu oddziaływania Obwodnicy Trójmiejskiej oraz dla próbek śniegu zebranych na terenie miejskim zachodzą korelacje między platynowcami a zanieczyszczeniami typowo komunikacyjnymi, co potwierdza, że ruch uliczny jest jednym ze źródeł platynowców w środowisku..

**Tabela 43.** Wartości liczbowe współczynników korelacji obrazujące zależność pomiędzy stężeniem platynowców i stężeniem analityków charakteryzujących chemizm zebranych próbek wody

Rodzaj próbki	Zaobserwowana zależność	Wartość współczynnika regresji (r)
wody spływne z ulic	Pt – HCHO	r = 0,65
	Ru – HCHO	r = 0,51
	Ir – nss SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	r = 0,76
	Ir – NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	r = 0,73
	Ir – suma związków fenolowych	r = 0,70
wody podkoronowe	Pt – nss SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	r = 0,65
	Pt – HCHO	r = 0,80
	Pt – suma związków fenolowych	r = 0,78
	Ru – suma związków fenolowych	r = 0,87
	Ir – suma związków fenolowych	r = 0,90
	Ir - nss SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	r = 0,62
	Ir - NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	r = 0,96
wody powierzchniowe (zbiorniki bezodpływowe)	Pt – nss SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	r = 0,66
	Pt – NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	r = 0,81
	Pd – suma związków fenolowych	r = 0,95
śnieg	Pt - NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	r = 0,71
	Ru – NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	r = 0,86
	Ir - nss SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	r = 0,69

### 3.2. Wykorzystanie chemometrii na etapie opracowania wieloparametrowych zbiorów danych pomiarowych, uzyskanych w trakcie badań analitycznych próbek wód atmosferycznych i powierzchniowych

Współczesna chemometria stanowi potężne narzędzie umożliwiające precyzyjną ocenę stanu środowiska. Do głównych aplikacji badań chemometrycznych wykorzystywanych w monitoringu środowiska należą [271, 313]:

- analiza zmian poziomu stężeń analityków w czasie;
- identyfikacja źródeł zanieczyszczeń;
- wyjaśnienie zależności pomiędzy grupami analityków;
- wizualizacja wewnętrznej struktury wielowymiarowego zbioru danych.

Analizę chemometryczną wykonano w oparciu o wyniki badań stężeń jonów oraz wartości liczbowych pH i przewodnictwa elektrolitycznego, uzyskane na podstawie badań próbek wód zebranych na terenie narażonym na oddziaływanie drogi szybkiego ruchu



(Obwodnica Trójmiejska), z wykorzystaniem pakietu Statistica. Obejmowała ona następujące zadania:

- sprawdzenie rodzaju rozkładu dla wszystkich badanych zmiennych z wykorzystaniem testu Sharpio-Wilka (krytyczny poziom istotności  $p=0,05$ );
- porównanie wartości średnich dla parametrów nie spełniających warunku stosowania jednoczynnikowej analizy wariancji (brak rozkładu normalnego) z wykorzystaniem nieparametrycznego testu rang Kruskala-Wallisa oraz testu wielokrotnych porównań Dunna;
- wizualizację analizy podobieństwa w formie diagramów wiązkowych- algorytm Warda tworzenia skupień).

### 3.2.1. Analiza statystyczna różnic dla poszczególnych cech (jony, pH, przewodnictwo) z uwzględnieniem podziału na główne typy próbek

W przeprowadzonych badaniach statystycznych wykorzystano następujące oznaczenia rodzajów próbek wód: wody opadowe- OP1, wody podkoronowe- OP2, wody spływne z ulic- S, zbiorniki bezodpływowe- Z, cieki melioracyjne- C, wody źródlane- Zr.

W tabelach 44-66 przedstawiono wyniki badań rozkładu stężeń poszczególnych analitów oraz wartości liczbowych parametrów oznaczonych w zebranych próbkach wód, a także przedstawiono analizę różnic wartości stężeń analitów i wartości mierzonych parametrów, pomiędzy wszelkimi kombinacjami głównych matryc (*Załącznik 1*). Zastosowano następujące oznaczenia poziomu istotności: \*\*\*  $P < 0,001$ ; \*\*  $P < 0,01$ ; \*  $P < 0,05$ ; ns – statystycznie nie istotne.

Przed przystąpieniem do właściwych analiz chemometrycznych przeprowadzono proces właściwego przygotowania danych, co jest gwarantem uzyskania miarodajnych i możliwych do interpretacji wyników. W tym celu dokonano selekcji danych eksperymentalnych na podstawie oceny wyników wykonanych pomiarów chemicznych. Określono zdolność zastosowanej techniki analitycznej do oznaczania zawartości analitów w próbkach poddanych analizie. Jony, w przypadku których ponad 30 % wartości stężeń było niższe od granicy oznaczalności metody, wykluczono z dalszej analizy. W przypadku pozostałych jonów brak danych zastąpiono  $\frac{1}{3}$  wartości MQL.

Analizę podobieństwa wykonano na danych autoskalowanych w opcji podobieństwa obiektów- OP1, OP2, S, Z, C, Zr (rys. 70 1A-2A, 71 3A-6A) oraz cech- pH, przewodnictwo- CON,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  (rys. 70 1B-2B, 71 3B-6B). W obu przypadkach zastosowano metodę aglomeracji Warda oraz kwadrat odległości euklidesowej jako miarę podobieństwa. Istotność klasterów w dendrogramie hierarchicznym określono na podstawie dwóch poziomów indeksu Sneath'a, czyli odpowiednio: 33,3 % i 66,7 % maksymalnej odległości ( $\text{Odl}_{\text{maks}}$ ) [314, 315]. Główne wnioski sformułowane na podstawie wygenerowanych diagramów wiązkowych przedstawiono w Tabeli 67.

**Tabela 67.** Główne wnioski uzyskane na podstawie przeprowadzonej analizy podobieństwa

Rodzaj próbki	Wnioski
1	2
Wody opadowe	<ul style="list-style-type: none"> <li>• podstawą do wyodrębnienia Skupiska 1 i 2 (Rys. 70 1A) były relatywnie wyższe wartości liczbowe pH Skupiska 1 (5,44 – 9,65) niż Skupiska 2 (3,97 – 5,33);</li> <li>• wyodrębniono klaster grupujące jony (Rys. 70 1B), wskazujące na profile jonowe odpowiadające następującym aktywnościom antropogenicznym i procesom naturalnym: <ul style="list-style-type: none"> <li>➢ produkcja (przerób fluoroapatytu) i wykorzystanie nawozów fosforowych oraz saletry amonowej (działalność rolnicza) – F<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>;</li> <li>➢ emisja związana z transportem kołowym- NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>;</li> <li>➢ działalność budowlana (CaSO<sub>4</sub>) oraz wpływ bliskości linii brzegowej Bałtyku (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, K<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup>, Na<sup>+</sup>).</li> </ul> </li> </ul>
Wody spływne z koron drzew	<ul style="list-style-type: none"> <li>• podstawą do wyodrębnienia skupiska 1 i 2 (Rys 70 2A) były relatywnie wyższe wartości stężeń Mg<sup>2+</sup> Skupiska 1 (≥ 0,36 mval/l) niż Skupiska 2;</li> <li>• Skupiska 3 i 4 grupują tzw. punkty odosobnione; Skupisko 3 tworzą trzy próbki, w których stężenie K<sup>+</sup> było najwyższe wśród badanej populacji próbek (0,89 mval/l, 1,18 mval/l, 1,53 mval/l) , natomiast Skupisko 4 tworzą dwie próbki, w których wartości stężeń NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup> oraz NO<sub>3</sub><sup>-</sup> było najwyższe wśród całej populacji zebranych próbek wód opadowych;</li> <li>• diagram wiązkowy zmiennych (Rys. 70 2B), wskazuje na wysokie podobieństwo między zawartością jonów SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> i Ca<sup>2+</sup> (działalność budowlana) oraz jonów wchodzących w skład aerozoli morskich (Na<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, F<sup>-</sup>).</li> </ul>
Zbiorniki bezodpływowe	<ul style="list-style-type: none"> <li>• podstawą do wyodrębnienia skupiska 1 i 2 (Rys 71 3A) były relatywnie niższe wartości liczbowe parametru pH Skupiska 1 (4,07 - 6,02) niż Skupiska 2 (6,07 - 11,08);</li> <li>• Skupisko 2 zawierało w większości niejednorodną, dużą liczbę pomiarów, przy czym w skład tego zbioru wchodziły wszystkie próbki zebrane w punktach Z8, Z2 oraz Z1 (za wyjątkiem próbki Z1-3 zebranej 16.04.2005);</li> <li>• Skupisko 3 stanowiły próbki o generalnie niższej wartości stężeń jonów Mg<sup>2+</sup> oraz Cl<sup>-</sup> w porównaniu ze Skupiskami 4 i 5, przy czym Skupisko 4 tworzą 4 próbki zebrane 30.04.2007 charakteryzujące się o najwyższymi wartościami pH wśród badanego zbioru próbek wód (9,57 – 11,08);</li> <li>• dendrogram otrzymany metodą Warda (Rys. 71 3B), wskazuje na wysokie podobieństwo między zawartością jonów F<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup> (transport drogowy, działalność rolnicza), SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> i Ca<sup>2+</sup> (działalność budowlana) oraz jonów wchodzących w skład aerozoli morskich (Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>).</li> </ul>
Wody spływne z ulic	<ul style="list-style-type: none"> <li>• podstawą do wyodrębnienia skupiska 4 (Rys 71 4A) były relatywnie niższe wartości stężeń jonów Cl<sup>-</sup>, Na<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup> oraz SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> w porównaniu ze Skupiskami 1, 2 oraz 3;</li> <li>• Skupisko 1 tworzyły 2 próbki zebrane 03.01 i 07.02. 2006 r. charakteryzujące się najwyższymi wartościami stężeń jonów NH<sub>4</sub><sup>+</sup> oraz Cl<sup>-</sup>, odpowiednio 251,4 mval/l, 281,9 mval/l, 219,0 mval/l, 261,1 mval/l;</li> <li>• Skupisko 3 stanowiły 4 próbki o generalnie najwyższych zawartościach jonów F<sup>-</sup> (odpowiednio 4,10 mval/l i 5,53 mval/l, 23 i 24.05.2005) i NO<sub>3</sub><sup>-</sup> (odpowiednio 3,16 mval/l i 4,82 mval/l, 16.04.2005);</li> <li>• wyodrębniono klaster grupujące jony (Rys. 71 4B), wskazujące na profile jonowe odpowiadające następującym aktywnościom antropogenicznym i procesom naturalnym: <ul style="list-style-type: none"> <li>➢ produkcja i wykorzystanie nawozów fosforowych, saletry potasowej oraz salmiaku (działalność rolnicza) – F<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, K<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub>Cl;</li> <li>➢ emisja związana z transportem drogowym- NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>;</li> <li>➢ działalność budowlana (CaSO<sub>4</sub>) oraz wpływ bliskości linii brzegowej Bałtyku (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup>).</li> </ul> </li> </ul>

Tabela 67. ciąg dalszy

1	2
Cieki melioracyjne	<ul style="list-style-type: none"> <li>• podstawą do wyodrębnienia Skupiska 2 (Rys 71 5A) były bardzo wysokie wartości stężeń jonów <math>\text{Ca}^{2+}</math> oraz <math>\text{Mg}^{2+}</math> w porównaniu ze Skupiskiem 1, wynoszące odpowiednio 4,34 mval/l, 4,60 mval/l, 1,11 mval/l, 1,20 mval/l;</li> <li>• diagram wiążkowy zmiennych (Rys. 71 5B), wskazuje na wysokie podobieństwo między zawartością jonów <math>\text{Mg}^{2+}</math> i <math>\text{Ca}^{2+}</math> (działalność budowlana) a wartością liczbową parametru pH, a także podobieństwo między wartością stężeń jonów <math>\text{Na}^+</math>, <math>\text{Cl}^-</math>, <math>\text{NH}_4^+</math>, <math>\text{K}^+</math>, <math>\text{SO}_4^{2-}</math> oraz <math>\text{F}^-</math> (wpływ bliskości linii brzegowej Bałtyku).</li> </ul>
Wody źródlane	<ul style="list-style-type: none"> <li>• podstawą do wyodrębnienia Skupiska 3 (Rys. 71 6A) były relatywnie niższe wartości stężeń jonów <math>\text{SO}_4^{2-}</math> w porównaniu ze Skupiskami 1 i 2;</li> <li>• Skupisko 1 stanowiły próbki charakteryzujące się wysokimi wartościami liczbowymi przewodnictwa elektrolitycznego oraz wartościami stężeń jonów <math>\text{Na}^+</math>, a także relatywnie niskimi wartościami stężeń jonów <math>\text{Mg}^{2+}</math> w porównaniu z próbkami stanowiącymi Skupisko 2;</li> <li>• Skupisko 4 stanowiła jedna próbka zebrana 14.04.2007 r. o najwyższej wartości liczbowej parametru pH oraz najwyższej zawartości jonów <math>\text{Ca}^{2+}</math> w porównaniu do całego zbioru badanych próbek wody źródlanej;</li> <li>• Skupisko 6 tworzyła jedna próbka zebrana 31.12.2005 r. o najniższym zanotowanym odczynie pH (6,52) oraz najniższej zawartości jonów <math>\text{Mg}^{2+}</math>, <math>\text{Ca}^{2+}</math> oraz <math>\text{SO}_4^{2-}</math>;</li> <li>• diagram wiążkowy zmiennych (Rys. 71 6B), wskazuje na wysokie podobieństwo między zawartością jonów <math>\text{Mg}^{2+}</math> i <math>\text{Ca}^{2+}</math> oraz <math>\text{SO}_4^{2-}</math> (działalność budowlana) a wartością liczbową parametru pH, a także podobieństwo między wartością stężeń jonów <math>\text{Na}^+</math>, <math>\text{Cl}^-</math>, <math>\text{NH}_4^+</math>, <math>\text{K}^+</math>, <math>\text{SO}_4^{2-}</math> oraz <math>\text{F}^-</math> (naturalna konsekwencja bliskości linii brzegowej Bałtyku).</li> </ul>

#### 4. Podsumowanie i wnioski

Motoryzacja i transport drogowy należą do tych sektorów gospodarki, które przyczyniają się w sposób istotny do wzrostu zanieczyszczania powietrza, wody i gleby. Transport drogowy wraz z towarzyszącą mu infrastrukturą stanowi ważne źródło emisji wielu toksycznych składników. Od niedawna, coraz większe zainteresowanie specjalistów z zakresu chemii i analityki środowiska kierowane jest również na relatywnie nową grupę zanieczyszczeń pochodzących z transportu, którą stanowią metale z grupy platynowców.

Zanieczyszczenia komunikacyjne wyemitowane do atmosfery, ulegają w niej różnorodnym zjawiskom i przemianom fizykochemicznym, by powrócić na powierzchnię ziemi w wyniku depozycji suchej i/lub mokrej. Ważną rolę w ich transporcie pełnią również wody spływne z dróg oraz z koron drzew rosnących w bezpośrednim otoczeniu tras szybkiego ruchu. O ile badania wód atmosferycznych i powierzchniowych na zawartość typowych zanieczyszczeń komunikacyjnych prowadzone są na szeroką skalę, to nadal odnotowuje się niewielką ilość publikacji oraz innego typu źródeł informacji naukowej poświęconych problematyce metali z grupy platynowców w próbkach opadów atmosferycznych oraz wód spływnych (które następnie dostają się do wód powierzchniowych). Rzadko spotykane są również doniesienia naukowe dotyczące badań, mających na celu określenie zależności pomiędzy różnymi czynnikami (natężeniem ruchu pojazdów, odległością od źródła emisji, ukształtowaniem terenu, a także obecnością innych zanieczyszczeń) a zawartością metali z grupy platynowców w wyżej wymienionych próbkach wody. Co więcej, w Polsce poziom zainteresowania tego typu obiektem badań jest nadal

znikomy. Wyniki badań analitycznych dotyczących tej tematyki mogą dostarczyć niezwykle ważnych informacji odnośnie wielkości frakcji mobilnej metali z grupy platynowców w środowisku. Ograniczona ilość publikacji na ten temat wynika również z braku odpowiednich procedur analitycznych, umożliwiających analizę tego typu próbek na zawartość platynowców.

Niniejsza praca stanowi podsumowanie kompleksowych badań szerokiego spektrum zanieczyszczeń nieorganicznych i organicznych w próbkach wód atmosferycznych, powierzchniowych oraz śniegu, zebranych na terenie aglomeracji trójmiejskiej oraz wzdłuż drogi o dużym natężeniu ruchu pojazdów mechanicznych (Obwodnicy Trójmiejskiej). Tego typu badania mają zarówno wartość poznawczą, jak i użytkową, nie tylko dla regionu objętego badaniami, ale również poprzez upowszechnienie wśród naukowców problematyki oznaczania platynowców w próbkach wód spływnych.

Wykorzystane procedury zbierania próbek, przygotowania próbek do analizy, jak i rozwiązania metodyczne są efektem studiów literaturowych oraz własnych opracowań. Rezultatem badań przeprowadzonych w ramach niniejszej pracy są następujące wnioski:

1. Opracowano odpowiednie metodyki analityczne, które, w porównaniu z istniejącymi procedurami oznaczania platynowców, stanowią nowość naukową ze względu na:
  - umożliwienie oznaczania metali z grupy platynowców w próbkach opadu atmosferycznego, wód spływnych z arterii komunikacyjnych oraz z koron drzew, a także wód powierzchniowych na ultra-niskich poziomach stężeń;
  - małą ilością zużywanych odczynników;
  - wykorzystanie odczynników nietoksycznych;
  - wysokie współczynniki odzysku.

W celu zapewnienia i kontroli jakości uzyskiwanych wyników badań próbek rzeczywistych, zakres wykonanych prac obejmował przeprowadzenie procesu optymalizacji i walidacji metodyki oznaczania platynowców z wykorzystaniem techniki ekstrakcji do fazy stałej sprzężonej z spektrometrią mas z plazmą wzbudzoną indukcyjnie.

2. Przeprowadzono badania monitoringowe mające na celu określenie poziomu stężeń szeregu toksycznych składników śladowych obecnych w próbkach wód atmosferycznych, powierzchniowych oraz śniegu zebranych na terenie miejskim (centrum Gdańska) oraz na obszarze zlokalizowanym w zasięgu oddziaływania arterii komunikacyjnej o wysokim natężeniu ruchu pojazdów mechanicznych (> 30 tys. pojazdów na dobę, Obwodnica Trójmiejska). Uzyskane wyniki mogą stanowić podstawę do wyciągnięcia wielu wniosków odnośnie rodzaju oraz poziomu zanieczyszczeń występujących w zebranych próbkach wód. Szczególną uwagę należy zwrócić na następujące stwierdzenia:

#### **2A. Metale z grupy platynowców**

- Wykryto i oznaczono w badanych próbkach wód i śniegu metale z grupy platynowców: Pt (75 %), Pd (10 %), Ir (60 %), Ru (78 %). Najwyższymi zawartościami Pt i Pd charakteryzowały się próbki wód spływnych z arterii komunikacyjnych (odpowiednio 18,2 ng·l<sup>-1</sup> i 24,9 ng·l<sup>-1</sup>), natomiast maksymalne

wartości stężeń Ir i Ru odnotowano odpowiednio w próbkach wód opadowych ( $10,8 \text{ ng}\cdot\text{l}^{-1}$ ) oraz podkoronowych ( $15,7 \text{ ng}\cdot\text{l}^{-1}$ );

- Zaobserwowano istnienie korelacji pomiędzy stężeniem Pt a zawartością: HCHO (próbki wód spływnych z ulic, próbki wody podkoronowej),  $\text{nssSO}_4^{2-}$ , sumy związków fenolowych (próbki wody podkoronowej),  $\text{NH}_4^+$  (próbki wody pobranej ze zbiorników bezodpływowych),  $\text{NO}_3^-$  (próbki śniegu);
- Stwierdzono istnienie korelacji pomiędzy stężeniem Pd a zawartością sumy związków fenolowych (próbki wody pobranej ze zbiorników bezodpływowych);
- Odnotowano istnienie korelacji pomiędzy stężeniem Ir a zawartością:  $\text{nssSO}_4^{2-}$ , (próbki wód spływnych z ulic, wody podkoronowej oraz śniegu), sumy związków fenolowych oraz  $\text{NO}_3^-$  (próbki wód spływnych z ulic, próbki wody podkoronowej);
- Można również mówić o istnieniu zależności pomiędzy stężeniem Ru a zawartością: HCHO (próbki wód spływnych z ulic), sumy związków fenolowych (próbki wód spływnych z koron drzew),  $\text{NH}_4^+$  (próbki śniegu).

### **2B. Jony chlorkowe i sodowe**

- Odnotowano wysoką procentową zawartość jonów  $\text{Cl}^-$  i  $\text{Na}^+$  oraz silną korelację pomiędzy wartościami stężeń tych jonów we wszystkich typach zebranych próbek wód oraz w próbkach śniegu, co można powiązać z wpływem aerozoli morskich, przenoszonych przez masy powietrza (bliskość Zatoki Gdańskiej), oraz ze stosowaniem soli chemicznych służących do odladzania zmarzliny śniegowej i lodowej z nawierzchni dróg w okresie zimowym;
- Stwierdzono istnienie charakterystycznych, dla obszaru zlokalizowanego blisko morskiej linii brzegowej, zależności pomiędzy jonami stanowiącymi skład aerozoli morskich (sodem, potasem, wapniem, magnezem, chlorkami i siarczanami).

### **2C. Jony siarczanowe (VI)**

- Zaobserwowano wysoki udział jonów  $\text{SO}_4^{2-}$  w próbkach wód atmosferycznych oraz powierzchniowych, co można tłumaczyć znacznym wpływem transportu drogowego na stopień zanieczyszczenia terenów, z których pobrano próbki (tereny miejskie, obszary zlokalizowane wzdłuż arterii komunikacyjnych o dużym natężeniu ruchu pojazdów mechanicznych), co przekłada się na wielkość depozycji tych zanieczyszczeń (proces spalania paliw, emisja pyłów, stosowanie amoniaku w procesach redukcji tlenków azotu w konwerterach gazów spalinowych). Dodatkowym czynnikiem może być zdzieranie się nawierzchni asfaltowych oraz opon samochodowych, podczas którego następuje emisja pyłów.

### **2D. Jony amonowe**

- Znotowano wysoki udział jonów  $\text{NH}_4^+$  w strukturze jonowej zebranych próbek wód opadowych, podkoronowych oraz spływnych z ulic, co może być konsekwencją stosowania amoniaku w procesach redukcji tlenków azotu w konwerterach gazów spalinowych, a także wynikać z działalności rolniczej, która przekłada się na znacznie większą niż w miastach emisję tego jonu (stosowanie nawozów mineralnych). Czynniki te mogą przyczyniać się do wzrostu pH badanych próbek.

### 2E. *Jony wapniowe*

- Zaobserwowano charakterystyczny udział jonów wapniowych w strukturze jonowej próbek opadu atmosferycznego, wód spływnych z ulic oraz z koron drzew a także próbek wody powierzchniowej. Dość wysoki udział tych jonów (rzędu  $5 \div 18$  %) związany jest, między innymi, z częstą obecnością jonu  $\text{Ca}^{2+}$  w kurzu z placów budowy, cementowni oraz eksploatacją betonowych elementów jezdni i chodników.

### 2F. *Jony azotanowe (V)*

- Na stosunkowo wysoki procentowy udział jonów  $\text{NO}_3^-$  w próbkach wód opadowych i podkoronowych, ma wpływ spalanie paliw w silnikach pojazdów samochodowych. Produkty spalania w postaci tlenków azotu emitowane są do atmosfery, następnie rozpuszczają się w kropelkach wody tworząc kwaśne deszcze. Zanieczyszczenia te łącząc się z cząsteczkami pyłu zawieszonymi w powietrzu, osiadają na liściach i igłach drzew, które stanowią dużą powierzchnię adsorpcyjną, a następnie zmywane są przez opad;
- Zaobserwowano szereg korelacji pomiędzy wartością stężeń jonów  $\text{NO}_3^-$  a  $\text{SO}_4^{2-}$  w zebranych próbkach wody spływnej z koron drzew (czego nie stwierdzono w zebranych próbkach opadu atmosferycznego), co może świadczyć o zachodzeniu procesu bezpośredniej depozycji na liściach związków siarki i azotu pochodzących z transportu drogowego.

### 2G. *Jony fosforanowe(V) i potasowe*

- Stwierdzono istnienie silnych relacji pomiędzy jonami  $\text{PO}_4^{3-}$  i  $\text{K}^+$  w próbkach wody podkoronowej- są to zależności związane z działalnością rolniczą (m.in. stosowanie nawozów mineralnych).

### 2H. *Suma związków fenolowych*

- Obecność fenoli w wodach spływnych wynika z reakcji fotochemicznych, jakim ulegają produkty niepełnego spalania paliw (benzen, toluen, ksylen), a także z chemizacji rolnictwa (stosowanie pestycydów);
- Najwyższe wartości stężeń sumy związków fenolowych wśród badanych rodzajów próbek wody odnotowano dla próbek wody spływnej z ulic oraz wody podkoronowej. Zaobserwowane zjawisko jest niepokojące, ponieważ związki fenolowe mogą podlegać procesowi bioakumulacji w tkankach roślinnych (np. liści), co przyczynia się do niszczenia ekosystemów leśnych;
- Zanotowane wysokie poziomy sumarycznej zawartości pochodnych fenolu w zebranych próbkach wód powierzchniowych można tłumaczyć intensywnym procesem akumulacji tych zanieczyszczeń w badanych zbiornikach bezodpływowych oraz niewielkich ciekach wodnych;
- Stwierdzono również istnienie zależności pomiędzy zawartością całkowitego węgla organicznego a stężeniem sumy związków fenolowych w próbkach wód atmosferycznych oraz powierzchniowych zebranych na terenie będącym w zasięgu oddziaływania drogi szybkiego ruchu.

## 2I. *Formaldehyd*

- Formaldehyd jest zanieczyszczeniem typowo komunikacyjnym. Związek ten powstaje w wyniku częściowego utlenienia paliwa i jest emitowany ze spalinami do atmosfery, skąd jest usuwany w postaci suchej lub mokrej;
- Najwyższe wartości stężeń formaldehydu odnotowano dla próbek wód powierzchniowych oraz spływnych z koron drzew, przy czym były to wartości zbliżone do odpowiednich danych literaturowych;
- Zaobserwowano, że w przypadku próbek wody opadowej i podkoronowej istnieje zależność pomiędzy stężeniem formaldehydu a wartością liczbową parametru  $n_{SS} SO_4^{2-}$ , co może mieć wpływ na hamowanie reakcji utleniania siarki (IV) do kwasu siarkowego (VI);
- Stwierdzono również istnienie zależności pomiędzy zawartością całkowitego węgla organicznego a stężeniem formaldehydu we wszystkich próbkach wód atmosferycznych zebranych na terenie będącym w zasięgu oddziaływania drogi szybkiego ruchu,

## 2J. *Metale ciężkie*

- Wysoki poziom stężeń metali ciężkich w próbkach wód spływnych z ulic, świadczy o znacznym wpływie stosowania paliw o niskiej jakości, jak również z korozji części metalowych samochodów, barierek przydrożnych czy znaków drogowych.

## 2K. *pH*

- Kwaśny charakter wody ( $pH < 5,0$ ) zaobserwowano w przypadku 40 % zebranych próbek opadu atmosferycznego 33 % próbek wód podkoronowych oraz 15 % próbek wód powierzchniowych, natomiast dla większości próbek wód spływnych z ulic, wód zebranych ze zbiorników bezodpływowych, cieków melioracyjnych oraz źródeł zanotowano wartości  $pH > 7$ , odpowiednio 80 %, 53 %, 93 % oraz 94 %.

Zaobserwowano wpływ transportu drogowego na poziom zanieczyszczenia próbek wód atmosferycznych, powierzchniowych oraz śniegu, zarówno zebranych na terenie zurbanizowanym (aglomeracja trójmiejska) jak i w punktach pomiarowych zlokalizowanych wzdłuż drogi szybkiego ruchu- Obwodnicy Trójmiejskiej. Stwierdzono znacznie wyższe poziomy stężeń zanieczyszczeń w badanych próbkach wód i śniegu od uzyskanych w innych regionach geograficznych. Należy spodziewać się, że stosowanie na coraz większą skalę konwerterów gazów spalinowych będzie nadal przyczyniać się do wzrostu stopnia zanieczyszczenia środowiska metalami z grupy platynowców.

#### IV. STRESZCZENIE

Intensyfikacja transportu drogowego powoduje, że stopień zagrożenia środowiska wzdłuż tras komunikacyjnych z każdym rokiem staje się większy. Miarą zagrożeń płynących z ingerencji transportu w środowisko przyrodnicze może być skład opadów i wód atmosferycznych, a także wód powierzchniowych zebranych na terenach narażonych na oddziaływanie arterii komunikacyjnych o dużym natężeniu ruchu pojazdów mechanicznych. Próbkki o takiej specyfice mogą zawierać, między innymi, węglowodory ropopochodne, wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne, fenole, aldehydy, metale ciężkie oraz zanieczyszczenia pyłowe (pochodzące ze ścierania powierzchni asfaltowych, ogumienia i hamulców). Do relatywnie niedawno sklasyfikowanych zanieczyszczeń komunikacyjnych należą również metale z grupy platynowców (w szczególności platyna). Znajomość poziomu stężeń platynowców w próbkach wód i śniegu może dostarczyć niezwykle ważnych informacji odnośnie wielkości frakcji mobilnej tych analitów w środowisku, oraz umożliwić oszacowanie zagrożenia, jakie niesie rosnąca liczba samochodów wyposażonych w konwertery gazów spalinowych

Przeprowadzone w ramach pracy doktorskiej studia literaturowe oraz badania wstępne dotyczące bezpośredniego oznaczania platynowców w próbkach wody wykazały, że postępowanie analityczne znacznie komplikuje bardzo niska zawartość platynowców w badanych próbkach oraz szereg interferencji pochodzących od pozostałych składników próbki. Z tego względu ważnym elementem badań było opracowanie odpowiedniej techniki izolacji i wzbogacenia analitów. W oparciu o aktualną literaturę naukową dotyczącą sposobów izolacji i wzbogacania, do przeprowadzenia tego etapu wybrano technikę ekstrakcji do fazy stałej. Przeprowadzono szerokie badania modelowe, mające na celu dobranie optymalnych warunków prowadzenia procesu wzbogacania i rozdzielania analitów. Ze względu na bardzo niskie poziomy stężeń platynowców w próbkach środowiskowych, ich oznaczanie prowadzono przy użyciu techniki o wysokiej czułości – *ICP-MS*. Na tym etapie sprawdzono m.in. wpływ potencjalnych interferencji na wynik oznaczeń końcowych oraz dobrano optymalny sposób korygowania wyników. Potwierdzeniem zgodności opracowanej procedury z postawionymi założeniami było przeprowadzenie procesu walidacji. Ze względu na to, że odpowiedni sposób pobierania próbki stanowi istotny etap procedur analitycznych, warunkiem wstępnym było uzyskanie próbek reprezentatywnych. W tym celu przeprowadzono studia literaturowe będące podstawą zaprojektowania odpowiednich próbników oraz opracowania strategii i procedury pobierania i przechowywania próbek wód spływających i opadowych (optymalny czas pobierania próbek, częstotliwość pobierania próbek, ilość pobieranych próbek, sposób przechowywania) zgodnie z zasadami dobrej praktyki laboratoryjnej.

Opracowana procedura została wykorzystana do oznaczenia platynowców w próbkach rzeczywistych (*15 próbek wody opadowej, 6 próbek wody podkoronowej, 31 próbek wody spływającej z arterii komunikacyjnych, 25 próbek wody powierzchniowej, 30 próbek śniegu*). Ponadto przeprowadzono badania w/w typów próbek (ogółem 417 próbek) w celu oznaczania



w nich poziomu zawartości wybranych związków organicznych i nieorganicznych. Próbki zbierano na terenie aglomeracji trójmiejskiej oraz wzdłuż drogi o dużym natężeniu ruchu pojazdów mechanicznych (Obwodnica Trójmiejska, > 30 000 pojazdów na dobę) w okresie od marca 2005 do maja 2008.

Określono poziomy stężenie składników śladowych obecnych w próbkach opadów i wód atmosferycznych oraz wód powierzchniowych zebranych na terenach zróżnicowanych pod względem poziomu antropopresji. Zastosowanie technik chemometrycznych na etapie obróbki wieloparametrowych zbiorów danych pomiarowych, umożliwiło uzyskanie dodatkowych informacji o istniejących współzależnościach, pomiędzy zawartością poszczególnych analitów i wartością parametrów fizykochemicznych, a miejscem pobierania oraz rodzajem badanych wód.

Stwierdzono generalnie wyższe poziomy stężenie zanieczyszczeń obecnych w próbkach wód spływających z arterii komunikacyjnych, spływających z koron drzew oraz w próbkach śniegu w porównaniu z próbkami pobranymi na terenie innych krajów. Stężenia platyny w próbkach wód atmosferycznych i powierzchniowych zebranych na terenie zlokalizowanym w zasięgu oddziaływania Obwodnicy Trójmiejskiej oraz na terenie zurbanizowanym przyjmowały wartości zbliżone do danych literaturowych. Wykonane badania potwierdziły wpływ lokalizacji miejsc zbierania próbek, w tym transportu drogowego na zawartość oznaczanych w nich związków.

## V. DOROBEK NAUKOWY

### Publikacje

1. **Dubiella-Jackowska A.**, Polkowska Ż., Namieśnik J., Metale z grupy platynowców a transport drogowy, *Analityka*, **4**, 11-14 (2007)
2. Polkowska Ż., Skarżyńska K., **Dubiella-Jackowska A.**, Staszek W., Namieśnik J., Evaluation of pollutant loading in the runoff waters from a major urban highway (Gdansk Beltway, Poland), *Global Nest International Journal*, **9**, 269-275 (2007)
3. Polkowska Ż., **Dubiella-Jackowska A.**, Zabiegała B., Namieśnik J., Skład zanieczyszczeń wprowadzanych do środowiska wzdłuż dróg o różnym natężeniu ruchu pojazdów mechanicznych, *Ecological Chemistry and Engineering*, **14**, 315-338 (2007)
4. **Dubiella-Jackowska A.**, Polkowska Ż., Namieśnik J., Platinum group elements: a challenge for environmental analytics, *Polish Journal of Environmental Studies*, **16**, 329-345 (2007)
5. **Dubiella-Jackowska A.**, Wasik A., Namieśnik J., Przyjazny A., Preparation of solid samples for the determination of metallorganic compounds, *Polish Journal of Environmental Studies*, **16**, 159-176 (2007)
6. Mędrzycka K., **Dubiella-Jackowska A.**, Wasik A., Namieśnik J., Badanie zanieczyszczenia osadów portowych związkami cynoorganicznymi, *Przegląd Komunalny*, **9**, 75-77 (2006)
7. Mędrzycka K., **Dubiella-Jackowska A.**, Wasik A., Namieśnik J., Zastosowanie techniki GC-FPD do oznaczania związków cynoorganicznych w próbkach osadów dennych pobranych w morskim porcie Gdańsk oraz w morskim porcie Gdynia, *Ekologia i Technika*, **14**, 62-66 (2006)
8. **Dubiella-Jackowska A.**, Wasik A., Namieśnik J., Związki metaloorganiczne w glebach i osadach dennych - występowanie, przemiany i oznaczanie, *Ecological Chemistry and Engineering*, **12**, 263-306 (2005)

### Opracowania książkowe

1. Staszek W., Polkowska Ż., **Dubiella-Jackowska A.**, Wpływ obwodnicy Trójmiasta na chemizm wód powierzchniowych niewielkich zagłębień bezodpływowych, *Badania hydrograficzne w poznawaniu środowiska. Obieg wody w środowisku naturalnym i przekształconym*, t. VIII, Wyd. UMCS, Lublin (2007)

### Artykuły opublikowane w całości w materiałach konferencyjnych

1. Polkowska Ż., Skarżyńska K., **Dubiella-Jackowska A.**, Staszek W., Namieśnik J., Evaluation of pollutant loading in the runoff waters from a major urban highway (Gdansk Beltway, Poland), Materiały : International Conference Protection and Restoration of the Environment VIII : proceedings, 3.07.-07.07 2006, Chania, Grecja, (CD-ROM) 1-8

**Prace objęte procesem redakcyjnym**

1. **Dubiella-Jackowska A.**, Polkowska Ż., Namieśnik J., Platinum Group Elements in the Environment: Emissions and Exposure, *Review of Environmental Contamination and Toxicology*, (przyjęto do druku)
2. **Dubiella-Jackowska A.**, Polkowska Ż., Lech D., Paślawski P., Staszek W., Namieśnik J., Platinum determination in environmental water samples using solid phase extraction technique with inductively coupled plasma mass spectrometry, *Central European Journal of Chemistry*, (przyjęto do druku)
3. **Dubiella-Jackowska A.**, Polkowska Ż., Lech D., Paślawski P., Namieśnik J., Impact of the urban highway on the concentrations of some constituents in atmospheric water samples, *Water Environment Research* (wysłano do redakcji)
4. **Dubiella-Jackowska A.**, Kudłak B., Polkowska Ż., Namieśnik J., Environmental fate of traffic-derived platinum group metals, *Critical Review in Analytical Chemistry*, (wysłano do redakcji)

**Doniesienia konferencyjne****a) postery**

1. **Dubiella-Jackowska A.**, Lech D., Namieśnik J., Paślawski P., Polkowska Ż., Staszek W., Validation of the SPE-ICP-MS technique for the determination of PGEs in atmospheric water samples, Materiały: 35th International Symposium on Environmental Analytical Chemistry, 22.06.-26.06.2008, Gdańsk, s. 249
2. **Dubiella-Jackowska A.**, Polkowska Ż., Lech D., Paślawski P., Namieśnik J., Optimization of the ICP-MS detection method for the quantification of PGE in atmospheric water samples, Materiały: 50 Jubileuszowego Zjazdu PTChem oraz SITPChem "Chemistry, Environment & Human Activity in Civilization Development", 09.09.-12.09.2007, Toruń, s. 232
3. **Dubiella-Jackowska A.**, Polkowska Ż., Lech D., Paślawski P., Staszek W., Namieśnik J., Materiały: 50 Jubileuszowego Zjazdu PTChem oraz SITPChem "Chemistry, Environment & Human Activity in Civilization Development", 09.09.-12.09.2007, Toruń, s. 232
4. **Dubiella-Jackowska A.**, Polkowska Ż., Lech D., Paślawski P., Namieśnik J., Preconcentration of platinum from water samples based on an anion-exchange resin aminopropyl bonded silica gel (APSG), Materiały: 13th International Symposium on Separation Sciences & 13th Advances and Applications of Chromatography in Industry, 27.07.-29.07. 2007, Štrbské Pleso, Słowacja, (CD-ROM) H03
5. **Dubiella-Jackowska A.**, Polkowska Ż., Lech D., Paślawski P., Namieśnik J., Zastosowanie techniki ICP-MS do bezpośredniego oznaczania metali z grupy platynowców w próbkach wody, Materiały: XI Konferencji "Zastosowanie metod AAS, ICP-AES i ICP-MS w analizie środowiskowej", 09.11.-10.11.2006, Warszawa, s. 24

6. Mędrzycka K., **Dubiella-Jackowska A.**, Wasik A., Namieśnik J. Zastosowanie techniki GC-FPD do oznaczania związków cynoorganicznych w próbkach osadów dennych pobranych w morskim porcie Gdańsk oraz w morskim porcie Gdynia, Materiały: II Ogólnopolskiej Konferencji Naukowo-Technicznej Gospodarki Osadami, 25.08.-28.09.2006, Gdańsk, s. C1
7. **Dubiella-Jackowska A.**, Lech D., Namieśnik J., Paślawski P., Polkowska Ż., Determination of metals of the platinum group elements in runoff water samples by ICP-MS, Materiały: 34th International Symposium on Environmental Analytical Chemistry, 04.06.-08.06.2006, Hamburg, Niemcy, (CD-ROM) B35
8. **Dubiella-Jackowska A.**, Wasik A., Namieśnik J., Optimization of analytical procedure (PT-GC-MS) for determination of mercury species in sediments, Materiały: 6th Balaton Symposium on High-performance Separation Methods, 07.09.-09.09.2005, Siofok, Węgry, P 14
9. **Dubiella-Jackowska A.**, Wasik A., Namieśnik J., Development of method for the determination methylmercury in sediments samples, Materiały: The 2005 Younger European Chemists' Conference: Highlight of European Chemistry Research and R&D, 31.08.-03.09.2005, Brno, Czechy, P 23
10. Polkowska Ż., **Dubiella-Jackowska A.**, Namieśnik J., Stopień skażenia wód spływnych wzdłuż dróg o różnym natężeniu ruchu pojazdów mechanicznych, materiały: VII Polskiej Konferencji Chemii Analitycznej: Analityka w rozwoju cywilizacji, 03.07-07.07.2005, Toruń, s.203

#### **b) wystąpienia ustne**

1. **Dubiella-Jackowska A.**, Optymalizacja procedury izolacji i wzbogacania metali z grupy platynowców z próbek wody, Materiały: Sesji Sprawozdawczej Studium Doktoranckiego przy Wydziale Chemicznym Politechniki Gdańskiej, 24.09.-25.09.2007, Gdańsk, s. 29
2. **Dubiella-Jackowska A.**, Polkowska Ż., Namieśnik J., Wody spływne z arterii komunikacyjnych jako źródło informacji o stopniu zanieczyszczenia środowiska metalami z grupy platynowców, Materiały: XLIX Zjazdu Polskiego Towarzystwa Chemicznego i Stowarzyszenia Inżynierów i Techników Przemysłu Chemicznego, 18.09.-22.09.2006, Gdańsk, s. 185
3. **Dubiella-Jackowska A.**, Platynowce - ważny składnik zanieczyszczenia środowiska na terenach zurbanizowanych, Materiały: Sesji Sprawozdawczej Studium Doktoranckiego przy Wydziale Chemicznym Politechniki Gdańskiej, 25-26.09.2006, Gdańsk, s. 20
4. **Dubiella-Jackowska A.**, Specjacja związków cyno- i rtęcioorganicznych w stałych próbkach środowiskowych, Materiały: Sesji Sprawozdawczej Studium Doktoranckiego przy Wydziale Chemicznym Politechniki Gdańskiej, 22.09.-23.09.2005, Gdańsk, s. 26
5. **Dubiella-Jackowska A.**, Wasik A., Namieśnik J. Specjacja związków rtęcio- i cynoorganicznych w stałych próbkach środowiskowych, Sesja Naukowa Katedry chemii Analitycznej Wydziału Chemicznego Politechniki Gdańskiej, 16.04-17.04.2005, Sobieszewo

**Przyznane granty, stypendia i wyróżnienia**

1. Grant promotorski na realizację projektu badawczego pod tytułem "Badanie poziomu zawartości platynowców w próbkach wód pobranych na terenie znajdującym się w zasięgu oddziaływania drogi szybkiego ruchu – przyczynek do poznania cyklu biogeochemicznego" (nr N N523 4410 33) przyznany przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego
2. Przyznanie na rok akademicki 2006/2007 dodatkowego stypendium naukowego Rektora Politechniki Gdańskiej za wyróżniająco się dorobek naukowy
3. Przyznanie nagrody za Najlepszy poster podczas 50 Jubileuszowego Zjazdu PTChem oraz SITPChem, Chemistry, Environment & Human Activity in Civilization Development, 09.09-12.09.2007, Toruń

**Inne osiągnięcia**

1. Członek Komitetu Organizacyjnego XLIX Zjazdu Polskiego Towarzystwa Chemicznego i Stowarzyszenia Inżynierów i Techników Przemysłu Chemicznego
2. Współredaktorka Materiałów Zjazdowych XLIX Zjazdu Polskiego Towarzystwa chemicznego i Stowarzyszenia Inżynierów i Techników Przemysłu Chemicznego
3. Zajęcia dydaktyczne z młodzieżą w ramach współpracy z I Akademickim Liceum Ogólnokształcącym w Gdyni im. Zasłużonych Ludzi Morza.
4. Zajęcia dydaktyczne z młodzieżą w ramach współpracy z Zespołem Szkół Inżynierii Środowiska Centrum Kształcenia Ustawicznego w Gdańsku

## VI. LITERATURA

- [1] Moldovan M., Origin and fate of platinum group elements in the environment, *Anal. Bioanal. Chem.*, **388**, 537-540 (2007)
- [2] Ravindra K, Bencs L., Van Grieken R., Platinum group elements in the environment and their health risk, *Sci. Total Environ.*, **318**, 1-43 (2004)
- [3] Bencs L., Ravindra K., Van Grieken R., Methods for the determination of platinum group elements originating from the abrasion of automotive catalytic converters, *Spectrochim. Acta B*, **58**, 1723-1755 (2003)
- [4] Szczepaniak C., *Motoryzacja na przełomie epok*, PWN, Warszawa 2000
- [5] *Mały Rocznik Statystyczny Polski*, Główny Urząd Statystyczny, Warszawa 2007
- [6] Chłopek Z., *Pojazdy samochodowe- Ochrona środowiska naturalnego*, Wydawnictwo Komunikacji i Łączności, Warszawa 2003
- [7] Merkisz J., *Ekologiczne problemy silników spalinowych*, Tom I i II, Wydawnictwo Politechniki Poznańskiej, Poznań 1999
- [8] Degobert P., *Automobiles and Pollution*, Society of Automotive Engineers, Warrendale 1995
- [9] Bernhardt M., Michałowska J., Radzimirski S., *Motoryzacyjne skażenia powietrza*, Wydawnictwo Komunikacji i Łączności, Warszawa 1976
- [10] Chłopek Z., *Modelowanie procesów emisji spalin w warunkach eksploatacji trakcyjnej silników spalinowych*, Prace Naukowe Politechniki Warszawskiej. Mechanika, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa 1999
- [11] Chłopek Z., *Badania modelu globalnej emisji spalin z silników pojazdów drogowych*, *Ecol. Chem. Eng.*, **6**, 719-735 (1999)
- [12] Merkisz J., *Emisja cząstek stałych przez silniki spalinowe o zapłonie samoczynnym*, Wydawnictwo Politechniki Poznańskiej, Poznań 1997
- [13] Kowalczyk M., *Studium problemów dymienia silników wysokoprężnych z wtryskiem bezpośrednim*, Wydawnictwo Politechniki Poznańskiej, Poznań 1982
- [14] Jasińska-Zubelewicz E.J., *Ergonomia- Toksykologia przemysłowa i środowiskowa*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa 1996
- [15] Kowalewicz A., *Podstawy procesów spalania*, WNT, Warszawa 2000
- [16] Harrison M.A.J., Barra S., Borghesi D., Vione D., Arsene C., Olaniu R.I., Nitrated phenols in the atmosphere: a review, *Atmos. Environ.*, **39**, 231-248 (2005)
- [17] P. Khare, Satsangi G.S., Kumar N., Kumari K.M., Srivastava S.S., HCHO, HCOOH and CH<sub>3</sub>COOH in air and rain water at a rural tropical site in North Central India, *Atmos. Environ.*, **31**, 3867-3875 (1997)
- [18] Kieber R.J., Rhines M.F., Willey J.D., Avery G.B. Jr., Rainwater formaldehyde: concentration, deposition and photochemical formation, *Atmos. Environ.*, **33**, 3659-3667 (1999)
- [19] Lebedev A., Sinikova N., Nikolaeva S., Poliakova O., Khrushcheva M., Pozdnyakov S., Metals and organic pollutants in snow surrounding an iron factory, *Environ. Chem. Lett.*, **1**, 107-112 (2003)
- [20] Dan-Badjo A.T., Ducoulombier-Crepineau C., Soligot C., Feidt C., Rychen G., Deposition of platinum group elements and polycyclic aromatic hydrocarbons on ryegrass exposed to vehicular traffic, *Agron. Sustain. Dev.*, **27**, 261-267 (2007)
- [21] Young G.K., Stein S., Cole P., Kammer T., Graziano F., Bank, F., *Evaluation and Management of Highway Runoff Water Quality*, Office of Environment and Planning, FHWA, Washington 1996
- [22] Preciado H.F., Li L.Y., *Evaluation of metal loadings and bioavailability in air, water and soil along two highways of British Columbia, Canada*, *Wat. Air Soil Pollut.*, **172**, 81-108 (2006)
- [23] Dubiella-Jackowska A., Polkowska Ż., Lech D., Paślawski P., Staszek W., Namieśnik J., *Impact of the urban highway on the concentrations of selected metals in atmospheric water samples*, *Wat. Environ. Res.*, (wysłano do redakcji)
- [24] Helmers E., *Platinum emission rate of automobiles with catalytic converters*, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, **4**, 100-103 (1997)
- [25] Alloway B.J., Ayres D.C., *Chemiczne podstawy zanieczyszczenia środowiska*, PWN, Warszawa 1999
- [26] Walker C.H., Hopkin S.P., Peakall B., Sibly R.M., *Podstawy ekotoksykologii*, PWN, Warszawa 2002
- [27] [http://en.wikipedia.org/wiki/European\\_emission\\_standards](http://en.wikipedia.org/wiki/European_emission_standards)

- [28] Iavicoli I., Bocca B., Carelli G., Caroli S., Caimi S., Alimonti A., Fontana L., Biomonitoring of tram drivers exposed to airborne platinum, rhodium and palladium, *Int. Arch. Occup. Environ. Health*, **81**, 109-114 (2007)
- [29] Caroli S., Alimonti A., Petrucci F., Bocca B., Krachler M., Forastiere F., Sacerdote M.T., Mallone S., Assessment of exposure to platinum-group metals in urban children, *Spectrochim. Acta B*, **56**, 1241-1248 (2001)
- [30] Artelt S., Kock H., Nachtigall D., Heinrich U., Bioavailability of platinum emitted from automobile exhaust, *Toxicol. Lett.*, **96-97**, 163-167 (1998)
- [31] Safarzyński S., Nowe tendencje w galwanicznym nakładaniu metali grupy platynowców w jubilerstwie, *Jubiler*, **3**, 36-38 (2000)
- [32] Bielański A., Podstawy chemii nieorganicznej, PWN, Warszawa 2002
- [33] Wedepohl K.H., The composition of the continental crust, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **59**, 1217-1232 (1995)
- [34] Peucker-Ehrenbrink B., Jahn B., Rhenium-osmium isotope systematics and platinum group element concentrations: Loess and the upper continental crust, *Geochem. Geophys. Geosyst.*, **2**, U33-U59 (2001)
- [35] Maier W.D., Platinum-group element (PGE) deposits and occurrences: Mineralization styles, genetic concepts, and exploration criteria, *J. Afr. Earth Sci.*, **41**, 165-191 (2005)
- [36] Kaczmarczyk M., Bulska E., Platyna a zdrowie człowieka: pierwiastek szkodliwy czy pomocny?. *Analityka*, **2**, 34-37 (2007)
- [37] <http://www.platinum.matthey.com/publications/117888424715283.html>
- [38] Platinum. Air Quality Guidelines, WHO Regional Office for Europe, Kopenhaga, Dania, 2000
- [39] <http://www.platinum.matthey.com/applications/applications.html>
- [40] Resano M., García-Ruiza E., Belarra M.A., Vanhaecke F., McIntosh K.S., Solid sampling in the determination of precious metals at ultratrace levels, *Trends Anal. Chem.*, **26**, 385-395 (2007)
- [41] Bernardis F.L., Grant R.A., Sherrington D.C., A review of methods of separation of the platinum-group metals through their chloro-complexes, *React. Funct. Polym.*, **65**, 205-217 (2005)
- [42] Matthey J., Precious Metal Division. Johnson Matthey Public Limited Company, Londyn 2001
- [43] Matthey J., Platinum 2007. Interim review, Johnson Matthey Public Limited Company, Londyn 2007
- [44] Bocca B., Petrucci F., Alimonti A., Caroli S., Traffic-related platinum and rhodium concentrations in the atmosphere of Rome, *J. Environ. Monit.*, **5**, 563-568 (2003)
- [45] Schäfer J., Puchelt H., Platinum-Group-Metals (PGM) emitted from automobile catalytic converters and their distribution in roadside soils., *J. Geochem. Explor.*, **64**, 307-314 (1998)
- [46] Gómez B., Palacios M.A., Gómez M., Sanchez J.L., Morrison G., Rauch S., McLeod C., Ma R., Caroli S., Alimonti A., Petrucci E., Bocca B., Schramel P., Zischka M., Petterson C., Wass U., Levels and risk assessment for humans and ecosystems of platinum-group elements in the airborne particles and road dust of some European cities, *Sci. Total Environ.*, **299**, 1-19 (2002)
- [47] Moldovan M., Gómez M.M., Palacios M.A., On-line preconcentration of palladium on alumina microcolumns and determination in urban waters by inductively coupled plasma mass spectrometry, *Anal. Chim. Acta*, **478**, 209-217 (2003)
- [48] Morton O., Puchelt H., Hernández E., Lounejeva E., Traffic-related platinum group elements (PGE) in soils from Mexico City, *J. Geochem. Explor.*, **72**, 323-227 (2001)
- [49] Barbante C., Veyseyre A., Feerrari Ch., Van de Velde K., Morel Ch., Capodaglio G., Cescon P., Scarponi G., Boutron C., Greenland snow evidence of large scale atmospheric contamination for platinum, palladium, and rhodium, *Environ. Sci. Technol.*, **35**, 835-839 (2001)
- [50] Zimmermann S., Sures B., Significance of platinum group metals emitted from automobile exhaust gas converters for the biosphere, *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.*, **11**, 194-199 (2004)
- [51] Bojanowska M., Wpływ antropogenicznej platyny na elementy środowiska, *Acta Agrophys.*, **5**, 535-541 (2005)
- [52] Kolodziej M., Baranowska I., Matyja A., Determination of Platinum in Plant Samples by Voltammetric Analysis, *Electroanal.*, **19**, 1585-1589 (2007)
- [53] Ryczkowski J., Katalizatory samochodowe, *LAB*, **4**, 13-19 (2003)
- [54] Moldovan M., Rauch S., Morrison G.M., Gómez, M.M. Palacios A., Impact of ageing on the distribution of platinum group elements and catalyst poisoning elements in automobile catalysts, *Surf. Interface Anal.*, **35**, 354-359 (2003)

- [55] Krähenbühl U., Fragnière C., Haldimann M., An Environmental Case History of Platinum, *Chimia*, **60** 337 (2006)
- [56] Lough G.C., Schauer J.J., Park J.-S., Shafer M.M., DeMinter J.T., Weinstein J.P., Emissions of Metals Associated with Motor Vehicle Roadways, *Environ. Sci. Technol.*, **39**, 826-836 (2005)
- [57] Limbeck A., Puls Ch., Handler M., Platinum and palladium emissions from on-road vehicles in the kaisermuhlen tunnel (Vienna, Austria), *Environ. Sci. Technol.*, **41**, 4938-4945 (2007)
- [58] Twigg M.V., Progress and future challenges in controlling automotive exhaust gas emissions, *Appl. Catal. B-Environ.*, **70**, 2-15 (2007)
- [59] Merkisz J., Reaktory katalityczne we współczesnych silnikach spalinowych, Politechnika Poznańska, [www.auto-online.pl/serwis/wykaz/katalizator/katalizator.htm](http://www.auto-online.pl/serwis/wykaz/katalizator/katalizator.htm)
- [60] Balcerzak M., Kaczmarczyk M., Rapid derivative spectrophotometric method for the determination of platinum in Pt-Ru/C catalyst using iodide media, *Anal. Sci.*, **17**, 1321-1324 (2001)
- [61] [www.ace.mmu.ac.uk/Resources/Fact\\_Sheets/Key\\_Stage\\_4/Air\\_Pollution/25.html](http://www.ace.mmu.ac.uk/Resources/Fact_Sheets/Key_Stage_4/Air_Pollution/25.html)
- [62] Turner A., Particle-water interactions of platinum group elements under estuarine conditions, *Mar. Chem.*, **103**, 103-111 (2007)
- [63] Artelt S., Kock H., König H.P., Levsen K., Rosner G., Engine dynamometer experiments: platinum emissions from differently aged three-way catalytic converters, *Atmos. Environ.*, **33**, 3559-3567 (1999)
- [64] Alt F., Eschnauer H.R., Mergler B., Messerschmidt J., Tölg G., A contribution to the ecology and enology of platinum, *Fresenius J. Anal. Chem.*, **357**, 1013-1019 (1997)
- [65] Rasmussen S.B., Kustov A., Due-Hansen J., Siret B., Tabaries F., Fehrmann R., Characterization and regeneration of Pt-catalysts deactivated in municipal waste flue gas, *Appl. Catal. B-Environ.*, **69**, 10-16 (2006)
- [66] Palacios M.A., Gomez M., Moldovan M., Gomez B., Assessment of environmental contamination risk by Pt, Rh and Pd from automobile catalyst, *Microchem. J.*, **67**, 105-113 (2000)
- [67] König H.P., Hertel R.F., Koch W., Rosner G., Determination of the platinum emissions from three-way catalyst-equipped gasoline engine, *Atmos. Environ.*, **26**, 741-745 (1992)
- [68] Helmers E., Platinum emission rate of automobiles equipped with catalytic converters: comparison and assessment of result from various approaches, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, **4**, 100-103 (1997)
- [69] Moldovan M., Gomez M.M., Palacios M.A., Determination of platinum, rhodium and palladium in car exhaust fumes, *J. Anal. At. Spectrom.*, **14**, 1163-1169 (1999)
- [70] Rao C.R.M., Reddi G.S., Platinum group metals (PGM); occurrence, use and recent trends in their determination, *Trends Anal. Chem.*, **19**, 565-586 (2000)
- [71] Artelt S., Levsen K., König H.P., Rosner G., Engine test bench experiments to determine platinum emission from three-way catalytic converters, w: Zereni F., Alt F. (edytorzy), Anthropogenic platinum-group element emissions. Their impact on man and environment, Springer-Verlag, Berlin 2000
- [72] Moldovan M., Palacios M.A., Gomez M.M., Morrison G., Rauch S., McLeod C., Ma R., Caroli S., Alimonti A., Petrucci F., Bocca B., Schramel P., Zischka M., Pettersson C., Wass U., Luna M., Saenz J.C., Santamaria J., Environmental risk of particulate and soluble platinum group elements released from gasoline and diesel engine catalytic converters, *Sci Total Environ.*, **296**, 199-208 (2002)
- [73] Palacios M.A., Gomez M.M., Moldovan M., Morrison G., Rauch S., McLeod C., Ma R., J. Laserna, Lucena P., Caroli S., Alimonti A., Petrucci F., Bocca B., Schramel P., Lustig S., Zischka M., Wass U., Stenbom B., Luna M., Saenz J.C., Santamaria J., Torrens J.M., Platinum-group elements: quantification in collected exhaust fumes and studies of catalyst surfaces, *Sci. Total Environ.*, **257**, 1-15 (2000)
- [74] Niemela M., Piispanen J., Poikolainen J., Peramaki P., Preliminary study of the use of terrestrial moss (*Pleurozium Schreberi*) for biomonitoring traffic-related Pt and Rh deposition, *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, **52**, 347-354 (2007)
- [75] Zereini F., Wiseman C., Alt F., Messerschmidt J., Müller J., Urban H., Platinum and Rhodium Concentrations in Airborne Particulate Matter in Germany from 1988 to 1998, *Environ. Sci. Technol.*, **35**, 1996-2000 (2001)
- [76] Whitely J.D., Autocatalyst-derived platinum group elements in the roadside environment-occurrence, mobility and fate, rozprawa doktorska, Murdoch University, 2004, <http://www.lib.murdoch.edu.au/adt/pubfiles/adt-MU20051012.143138/01Front.pdf>
- [77] König H.P., Hertel R.F., Koch W., Rosner G., Determination of platinum emissions from a three-way catalyst-equipped gasoline engine, *Atmos. Environ.*, **26**, 741-745 (1992)



- [78] Lustig S., Zang S., Michalke B., Schramel P., Beck W., Transformation behaviour of different platinum compounds in a clay-like humic soil: Speciation investigations. *Sci. Total Environ.*, **188**, 195-204 (1996)
- [79] Zereini F., Skerstupp B., Alt F., Helmers E., Urban, H., Geochemical behaviour of platinum-group elements (PGE) in particulate emissions by automobile exhaust catalysts: experimental results and environmental investigations, *Sci. Total Environ.*, **206**, 137-146 (1997)
- [80] Lustig S., Zang S., Beck W., Schramel, P., Dissolution of metallic platinum as water soluble species by naturally occurring complexing agents, *Mikrochim. Acta*, **129**, 189-194 (1998)
- [81] Jarvis K.E., Parry S.J., Piper J.M., Temporal and spatial studies of autocatalyst-derived platinum, rhodium, and palladium and selected vehicle-derived trace elements in the environment, *Environ. Sci. Technol.*, **35**, 1031-1036 (2001)
- [82] Fliegel D., Berner Z., Eckhardt D., Stubien D., New data on the mobility of Pt emitted from catalytic converters, *Anal. Bioanal. Chem.*, **379**, 131-136 (2004)
- [83] Barabasz W., Chmiel M.J., Albińska D., Vorisek K., Rola i znaczenie sideroforów jako nośników jonów żelaza u drobnoustrojów i roślin, *Ecol. Chem. Eng.*, **6**, 575-585 (1999)
- [84] Malejko J., Leśniewska B., Godlewska-Żytkiewicz B., Czy metale szlachetne są szlachetne czyli o biodostępności platyny i palladu, *Wiad. Chem.*, **61**, 387-416 (2007)
- [85] Hann S., Koellensperger G., Stefánka Zs., Stingeder G., Fürhacker M., Buchberger W., Mader R.M., Application of HPLC-ICP-MS to speciation of cisplatin and its degradation products in water containing different chloride concentrations and in human urine. *J. Anal. At. Spec.*, **18**, 1391-1395 (2003)
- [86] Lenz K., Hann S., Koellensperger G., Stefánka Z., Stingeder G., Weissenbacher N., Mahnik S.N., Fürhacker M., Presence of cancerostatic platinum compounds in hospital wastewater and possible elimination by adsorption to activated sludge, *Sci Total Environ.*, **345**, 141-52 (2005)
- [87] Haus N., Zimmermann S., Wiegand J., Sures B., Occurrence of platinum and additional traffic related heavy metals in sediments and biota, *Chemosphere*, **66**, 619-629 (2007)
- [88] Johnson D.E., Tillery J.B., Prevost R.J., Levels of palladium, platinum and lead in populations of Southern California, *Environ. Health. Perspect.*, **12**, 27-33 (1975)
- [89] Johnson D.E., Prevost R.J., Tillery J.B., Caman D.E., Hosenfeld J.M., Baseline levels of platinum and palladium in human, tissue, Report: EPAy600y1-76y019, Southwest Research Institute, San Antonio, Texas, USA 1976
- [90] Alt F., Bambauer A., Hoppstock K., Mergler B., Tolg G., Platinum traces in airborne particulate matter. Determination of whole content, particle size distribution and soluble platinum, *Fresenius J. Anal. Chem.*, **346**, 693-696 (1993)
- [91] Tilch J., Schuster M., Schwarzer M., Determination of palladium in airborne particulate matter in a German city, *Fresenius J. Anal. Chem.*, **367**, 450-453 (2000)
- [92] Rauch S., Lu M., Morrison G.M., Heterogeneity of platinum group metals in airborne particles., *Environ. Sci. Technol.*, **35**, 595-599 (2001)
- [93] Petrucci F., Bocca B., Alimonti A., Caroli S., Determination of Pd, Pt and Rh in airborne particulate and road dust by high resolution ICP-MS: a preliminary investigation of the emission from automotive catalysts in the urban area of Rome, *J. Anal. At. Spectrom.*, **15**, 525-528 (2000)
- [94] Helmers E., Mergel N., Platinum and rhodium in the polluted environment: studying the emissions of automobile catalysts with emphasis on the application of CSV rhodium analysis, *Fresenius J. Anal. Chem.*, **362**, 522-528 (1998)
- [95] Gomez M.B., Gomez M.M., Palacios M.A., ICP-MS determination, of Pt, Pd and Rh in airborne and road dust after tellurium coprecipitation, *J. Anal. At. Spectrom.*, **18**, 80-83 (2003)
- [96] Kanitsar K., Kollensperger G., Hann S., Limbeck A., Puxbaum, H., Stingeder G., Determination of Pt, Pd and Rh by inductively coupled plasma sector field mass spectrometry (ICP-SFMS) in size-classified urban aerosol samples, *J. Anal. At. Spectrom.*, **18**, 239-246 (2003)
- [97] Probst T.U., Rietz B., Alfassi Z.B., Platinum concentrations in Danish air samples determined by instrumental neutron activation analysis, *J. Environ. Monit.*, **3**, 217-219, 2001
- [98] Vlasankova R., Otruba V., Bendl J., Fiserá M., Kanický V., Preconcentration of platinum group metals on modified silicagel and their determination by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry and inductively coupled plasma mass spectrometry in airborne particulates, *Talanta*, **48**, 839-846 (1999)
- [99] Kan S.F., Tanner P.A., Platinum concentrations in ambient aerosol at a coastal site in South China, *Atmos. Environ.*, **39**, 2625-2630 (2005)

- [100] Schierl R., Environmental monitoring of platinum in air and urine, *Microchem. J.*, **67**, 245-248 (2000)
- [101] Rauch S., Hemond H.F., Peucker-Ehrenbrink B., Source characterisation of platinum group element deposition in an ombrotrophic peat bog, *J. Environ. Monit.*, **6**, 335-343 (2004)
- [102] Rauch S., Hemond H.F., Barbante C., Owari M., Morrison G.M., Peucker-Ehrenbrink B., Wass U., Importance of automobile emissions for platinum, palladium and rhodium deposition in the northern hemisphere, *Environ. Sci. Technol.*, **39**, 8156-8162 (2005)
- [103] Lustig S., Platinum in the environment. Car-catalyst emitted platinum, transformation behaviour in soil and platinum accumulation in plants (Speciation Investigations), UTZ, München 1997
- [104] Hallberg M., Renman G., Lundbom T., Seasonal variations of ten metals in highway runoff and their partition between dissolved and particulate matter, *Wat. Air Soil Pollut.*, **181**, 183-191 (2007)
- [105] Hares R.J., Ward N.I., Comparison of the heavy metal content of motorway stormwater following discharge into wet biofiltration and dry detention ponds along the London Orbital (M25) Motorway, *Sci. Total Environ.*, **235**, 169-178 (1999)
- [106] Hooda P.S., Miller A., Edwards A.C., The plant availability of auto-cast platinum group elements, *Environ. Geochem. Health*, **30**, 135-139 (2008)
- [107] Barefoot R.R., Distribution and speciation of platinum group elements in environmental matrices, *Trends Anal. Chem.*, **18**, 702-707 (1999)
- [108] Leśniewska B., Pyrzyńska K., Platyna i jej związki w środowisku naturalnym człowieka - czy stanowią zagrożenie?, *Wiad. Chem.*, **55**, 33-351 (2001)
- [109] Bowles J.F.W., Gize A.P., A preliminary study of the release of platinum and palladium from metallic particles in the surface environment by organic acids: relevance to weathering of particles from vehicle exhaust catalysts, *Mineral. Mag.*, **69**, 687-693 (2005)
- [110] Dahlheimer S.R., Neal C.R., Fein J.B., Potential mobilization of platinum-group elements by siderophores in surface environments, *Environ. Sci. Technol.*, **41**, 870-875 (2007)
- [111] Wei C., Morrison G.M., Platinum analyses and speciation in urban gulleypots, *Anal. Chim. Acta*, **284**, 587-592 (1994)
- [112] Godlewska-Żyłkiewicz B., Preconcentration and separation procedures for the spectrochemical determination of platinum and palladium, *Mikrochim. Acta*, **147**, 189-210 (2004)
- [113] WHO, Environmental Health Criteria for Palladium, International Programme on Chemical Safety. World Health Organization, Geneva 2000
- [114] Rojas F.S., Ojeda C.B., Pavón J.M.C., Automated on-line separation preconcentration system for palladium determination by graphite furnace atomic absorption spectrometry and its application to palladium determination in environmental and food samples, *Talanta*, **70**, 979-983 (2006)
- [115] Hodge V.F., Stallard M.O., Platinum and palladium in roadside dust, *Environ. Sci. Technol.*, **20**, 1058-1060 (1986)
- [116] Wei C., Morrison G.M., Platinum in road dusts and urban river sediments, *Sci. Total Environ.*, **146-147**, 169-174 (1994)
- [117] Motelica-Heino M., Rauch S., Morrison G.M., Donard O.F.X., Determination of palladium and rhodium concentrations in urban road sediments by laser ablation-ICP-MS, *Anal. Chim. Acta*, **436**, 233-244 (2001)
- [118] Farago M.E., Kavanagh P., Blanks R., Kelly J., Kazantzis G., Thornton I., Simpson P.R., Cook J.M., Parry S., Hall G.M., Platinum metal concentrations in urban road dust and soil in the United Kingdom, *Fresenius J. Anal. Chem.*, **354**, 660-663 (1996)
- [119] Schafer J., Eckhardt J.D., Puchelt H., Traffic-related noble metal, emissions in Southwest Germany, VM Goldschmidt Conf., *J. Conf. Abstr.*, **1**, 536 (1996)
- [120] Schafer J., Eckhardt J.D., Berner Z.A., Stuben D., Time-dependent, increase of traffic-emitted platinum group elements (PGE) in different environmental compartments, *Environ. Sci. Technol.*, **33**, 3166-3170 (1999)
- [121] Higney E., Olive V., MacKenzie A.B., Pulford I.D., Isotope dilution ICP-MS analysis of platinum in road dusts from west central Scotland, *Appl. Geochem.*, **17**, 1123-1129 (2002)
- [122] Garcia R., Gomez M., Palacios M.A., Bettmer J., Camara C., On-line removal of mass interferences in palladium determination by ICP-MS using modified capillaries coupled to micro-flow nebulizers, *J. Anal. At. Spectrom.*, **16**, 481-486 (2001)

- [123] Kovacheva P., Djingova R., Ion-exchange method for separation and concentration of platinum and palladium for analysis of environmental samples by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, *Anal. Chim. Acta.*, **464**, 7-13 (2002)
- [124] Leśniewska B.A., Godlewska-Żytkiewicz B., Bocca B., Caimi S., Caroli S., Hulanicki A., Platinum, palladium and rhodium content in road dust, tunnel dust and common grass in Bialystok area (Poland): a pilot study, *Sci. Total Environ.*, **321**, 93-104 (2004)
- [125] Whiteley J.D., Murray F., Anthropogenic platinum group element (Pt, Pd and Rh) concentrations in road dusts and roadside soils from Perth, Western Australia, *Sci. Total Environ.*, **317**, 121–135 (2003)
- [126] Gomez B., Palacios M.A., Gomez M., Sanchez J.L., Morrison G., Rauch S., McLeod C., Ma R., Caroli S., Alimonti A., Petrucci F., Bocca B., Schramel P., Zischka M., Petterson C., Wass U., Levels and risk assessment for humans and ecosystems of platinum-group elements in the airborne particles and road dust of some European cities, *Sci. Total Environ.*, **299**, 1–19 (2002)
- [127] Schramel P., Wendler I., Lustig S., Capability of ICP-MS (pneumatic nebulization and ETV) for Pt-analysis in different matrices at ecologically relevant concentrations, *Fresenius J. Anal. Chem.*, **353**, 115-118 (1995)
- [128] Schramel P., Zischka M., Muntanu H., Stojanik B., Dams R., Gomez M.G., Quevauviller P., Collaborative evaluation of the analytical state-of-the-art of platinum, palladium and rhodium determinations in road dust, *J. Environ. Monit.*, **5**, 443-446 (2000)
- [129] Zereini F., Zientek C., Urban H., Concentration and distribution of platinum group elements (PGE) in soil-platinum metal emission by abrasion of catalytic converter materials, (in German), *UWSF-Z Umweltchem. Okotox.*, **5**, 130-134 (1993)
- [130] Heinrich E., Schmidt G., Kratz K.L., Determination of platinum group elements (PGE) from catalytic converters in soils by means of docimasy and INAA, *Fresenius J. Anal. Chem.*, **354**, 883-885 (1996)
- [131] Zereini F., Dirksen F., Skerstupp B., Urban H., Sources of anthropogenic platinum-group elements (PGE): automotive catalysts vs. PGE-processing industries, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, **5**, 223-230 (1998)
- [132] Zereini F., Alt F., (edytorzy) Anthropogenic platinum-group element emissions. Their impact on man and environment, Springer-Verlag, Berlin 2000
- [133] Cinti D., Angelone M., Masi U., Cremisini C., Platinum levels in natural and urban soils from Rome and Latinum (Italy): significance for pollution by automobile catalytic converter, *Sci. Total Environ.*, **293**, 47 – 57 (2002)
- [134] Muller M., Heumann K.G., Isotope dilution inductively coupled plasma quadrupole mass spectrometry in connection with a chromatographic separation for ultra trace determinations of platinum group elements (Pt, Pd, Ru, Ir) in environmental samples, *Fresenius J. Anal. Chem.*, **368**, 109-115 (2000)
- [135] Wichmann H., Anquandah G.A.K., Schmidt C., Zachmann D., Bahadir M.A., Increase of platinum group element concentrations in soils and airborne dust in an urban area in Germany, *Sci. Total Environ.*, **388**, 121-127 (2007)
- [136] Godlewska-Zytkiewicz B., Malejko J., Hataburda P., Leśniewska B., Kojto A., Separation of matrix by means of biosorption for flow-injection chemiluminescent determination of trace amounts of Pt(IV) in natural waters, *Microchem. J.*, **85**, 314-320 (2007)
- [137] Rauch, S., Hemond H.F., Peucker-Ehrenbrink, B., Recent changes in platinum group element concentrations and osmium isotopic composition in sediments from an urban lake, *Environ. Sci. Technol.*, **38**, 396-402 (2004)
- [138] Zereini F., Zur Analytik der Platingruppenelemente (PGE) und ihren geochemischen Verteilungsprozessen in ausgewählten Sedimentgesteinen und anthropogen beeinflussten Umweltkompartimenten Westdeutschlands, Shaker Verlag, Aachen 1997
- [139] Hummel W., Berner U., Curti E., Pearson F.J., Thoenen T., Nagra/PSI Chemical Thermodynamic Data Base 01/01, Universal publishing, Parkland 2001
- [140] Beas C. F., Masmer E. E., The hydrolysis of cations, Wiley, Now York 1976
- [141] Gammons G.H., Experimental investigations of the hydrothermal geochemistry of platinum and palladium:V. Equilibria between platinum metal, Pt (II), and Pt (IV) chloride complexes at 25 to 300 °C., *Geochim. Cosmochim. Acta*, **60**, 1683-1694 (1996)
- [142] Lee D.S., Palladium and nickel in northeast Pacific waters, *Nature*, **305**, 47-48 (1983)
- [143] Goldberg E.D., Hodge V., Kay P., Stallard S., Koide M., Some comparative marine chemistries of platinum and iridium, *Appl. Geochem.*, **1**, 227-232 (1986)

- [144] Van den Berg C.M.G., Jacinto G.S., The determination of platinum, in sea water by adsorptive cathodic stripping voltammetry, *Anal. Chim. Acta*, **211**, 129-139 (1988)
- [145] Jacinto G.S., Van den Berg C.M.G., Different behavior of platinum in the Indian and Pacific Oceans, *Nature*, **338**, 332-334 (1989)
- [146] Colodner D.C., Boyle E.A., Edmond J.M., Determination of rhenium and platinum in natural waters and sediments, and iridium in sediments by flow injection isotope dilution inductively coupled plasma mass spectrometry, *Anal. Chem.*, **65**, 1419-1425 (1993)
- [147] Messerschmidt J., Alt F., Tolg G., Beitrag zur extremen Spuren-analyse der Platinmetalle in biotischen und umweltrelevanten, Materialien. 4. Statusseminar, Forschungsverband 'Edelmetallemissionen', 1992
- [148] Hodge V., Stallard M., Koide M., Goldberg E.D., Determination of platinum and iridium in marine waters, sediments and organisms, *Anal. Chem.*, **58**, 616-620 (1986)
- [149] Eller R., Alt F., Tolg G., Tobschall H.J., An efficient combined procedure for the extreme trace analysis of gold, platinum, palladium and rhodium with the aid of graphite furnace atomic-absorption spectrometry and total-reflection X-ray fluorescence analysis, *Fresenius J. Anal. Chem.*, **334**, 723-739 (1989)
- [150] Laschka D., Nachtwey M., Untersuchungen zum Eintrag von Platin aus Kfz-Katalysatoren in die Umwelt. Report Bayerisches Landesamt für Wasserwirtschaft, Institute für Wasser- forschung, Munich 1993
- [151] Wildner H., Kalibration , Probenzufuhr und Detektion für die Platinbestimmung im sub pg/g-Bereich. Proceedings 3, Platin- Anwendertreffen, Herausgeber: Lustig S., Schramel P., PGSP-Forschungszentrum, Institute für Ecologische Chemie, München 1996
- [152] Helmers E., Schwarzer M., Schuster M., Comparison of palladium and platinum in environmental matrices: palladium pollution by automobile emissions?, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, **5**, 44-50 (1998)
- [153] Laschka D., Striebel T., Daub J., Nachtwey M., Platinum in rainwater discharges from roads. UWSF – Z Umweltchem Okotox, **8**, 124-129 (1996)
- [154] Barbante C., Cozzi G., Capodaglio G., Van de Velde K., Ferrari C., Veysseyre A., Boutron C.F., Scarponi G., Cescon P., Determination of Rh, Pd and Pt in polar and Alpine snow and ice by double focusing ICP-MS with microconcentric nebulization, *Anal. Chem.*, **71**, 4125-4133 (1999)
- [155] Van de Velde K., Barbante C., Cozzi G., Moret I., Bellomi T., Ferrari C., Boutron C., Changes in the occurrence of silver, gold, platinum, palladium and rhodium in Mont Blanc ice and snow since the 18th century, *Atmos. Environ.*, **34**, 3117-3127 (2000)
- [156] Laschka D., Nachtwey M., Platinum in municipal sewage treatment plants, *Chemosphere*, **34**, 1803-1812 (1997)
- [157] Kümmerer K., Helmers E., Hospital effluents as a source for platinum in the environment, *The Science of the Total Environment*, **193**, 179-184 (1997)
- [158] Rauch S., Morrison G.M., Motelica-Heino M., Donard O., w 8<sup>th</sup> International Conference on Urban Storm Drainage Proceedings, The Institution of Engineers, Sydney, Australia, **1**, 202 –209 (1999)
- [159] Rauch S., Motelica-Heino M., Morrison G.M., Donard O.F.X., Critical assessment of platinum group element determination in road and urban river sediments using ultrasonic nebulization and high resolution ICP-MS, *J. Anal. At Spectrom.*, **15**, 329-334 (2000)
- [160] Moldovan M., Rauch S., Gomez M., Palacios M.A., Morrison, G.M., Bioaccumulation of palladium, platinum and rhodium, from urban particulates and sediments by the freshwater isopod *Asellus aquaticus*, *Wat. Res.*, **35**, 4175-4183 (2001)
- [161] Tuit C.B., Ravizza G.E., Bothner M.H., Anthropogenic platinum, and palladium in the sediments of Boston Harbor, *Environ. Sci. Technol.*, **34**, 927-932 (2000)
- [162] De Vos E., Edwards S.J., McDonald I., Wray D.S., Carey P.J., A baseline survey of the distribution and origin of platinum, group elements in contemporary fluvial sediments of the, Kentish Stour, England, *Appl. Geochem.*, **17**, 1115-1121 (2002)
- [163] Whiteley J.D., Murray F., Autocatalyst-derived platinum, palladium and rhodium (PGE) in infiltration basin and wetland sediments receiving urban runoff, *Sci. Total Environ.*, **341**, 199-209 (2005)
- [164] Hees T., Wenclawiak B., Lustig S., Scramel P., Schwarzer M., Schuster M., Verstraete D., Dams R., Helmers E., Distribution of platinum group elements (Pt, Pd, Rh) in environmental and clinical matrices: Composition, analytical techniques and scientific outlook – Status report, *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.*, **5**, 105 (1998)

- [165] Schäfer J., Hannker D., Eckhardt J.D., Stüben D., Uptake of traffic-related heavy metals and platinum group elements (PGE) by plants, *Sci. Total Environ.*, **215**, 59-67 (1998)
- [166] Kowalska J., Asztemborska M., Golimowski J., Dlaczego pilnie obserwujemy nanogramowe zawartości platyny w środowisku, *Analityka*, **2**, 47-51 (2008)
- [167] Farago M.E., Parsons P.J., The Effects of Various Platinum Metal Species on the Water Plant *Eichhornia crassipes* (MART.), *Solms. Chem. Spec. Bioavail.*, **6**, 1-12 (1994)
- [168] Ely J.C., Neal C.R., Kulpa C.F., Schneegurt M.A., Seidler J.A., Jain J.C., Implications of Platinum-Group Element Accumulation along U.S. Roads from Catalytic-Converter Attrition, *Environ. Sci. Technol.*, **35**, 3816-3822 (2001)
- [169] Helmers E., Mergel N., Barchet R., Platinum in ash from sewage sludge incinerators and in grass, (in German), *UWSF – Z Umweltchem. Okotox.*, **6**, 130-134 (1994)
- [170] Becker J.S., Bellis D., Staton I., McLeod C.W., Dombovari J., Becker J.S., Determination of trace elements including platinum in tree bark by ICP mass spectrometry, *Fresenius J. Anal. Chem.*, **368**, 490–495 (2000)
- [171] Dongarra G., Varrica D., Sabatino G., Occurrence of platinum, palladium and gold in pine needles of *Pinus pinea* L. from the city of Palermo (Italy), *Appl. Geochem.*, **18**, 109-116 (2003)
- [172] Djingova R., Kovacheva P., Wagner G., Markert B., Distribution of platinum group elements and other traffic related elements among different plants along some highways in Germany, *Sci. Total Environ.*, **308**, 235–246 (2003)
- [173] Hoppstock K., Alt F., Cammann K., Weber G., Determination of platinum in biotic and environmental materials. Part II: asensitive voltammetric method, *Fresenius J. Anal. Chem.*, **335**, 813-816 (1989)
- [174] Schäfer J., Einträge und Kontaminationspfade Kfz-emittierter Platin-Gruppen-Elemente (PGE) in verschiedenen Umweltkompartimenten, rozprawa doktorska, University of Karlsruhe, Germany 1998
- [175] Rauch S., Morrison, G.M., Platinum uptake by the freshwater isopod *Asellus aquaticus* in urban rivers, *Sci. Total Environ.*, **235**, 261–268 (1999)
- [176] Zimmermann S., Alt F., Messerschmidt J., von Bohlen A., Taraschewski H., Sures B., Biological availability of traffic-related platinum-group elements (palladium, platinum, and rhodium) and other metals to the zebra mussel (*Dreissena polymorpha*) in water containing road dust, *Environ. Toxicol. Chem.*, **21**, 2713-2718 (2002)
- [177] Moore W. Jr., Hysell D., Hall L., Campbell K., Stara J.F., Preliminary studies on the toxicity and metabolism of palladium and platinum, *Environ. Health Perspect.*, **10**, 63-71 (1975)
- [178] Moore W. Jr., Malanchuk M., Crocker W., Hysell D., Cohen A., Stara J., Whole Body Retention in Rats of Different 191 Pt Compounds Following Inhalation Exposure, *Environ. Health Perspect.*, **12**, 35-39, (1975)
- [179] Ek K.H., Rauch S., Morrison G.M., Lindberg P., Platinum group elements in raptor eggs, faeces, blood, liver and kidney, *Sci Total Environ.*, **334-335**, 149-159 (2004)
- [180] Jensen K.H., Rauch S., Morrison G.M., Lindberg P., Platinum group elements in the feathers of raptors and their prey, *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, **42**, 338–347 (2002)
- [181] Artelt S., Creutzenberg O., Kock H., Levsen K., Nachtigall D., Heinrich, Bioavailability of fine dispersed platinum as emitted from automotive catalytic converters: a model study, *Sci. Total Environ.*, **228**, 219-242 (1999)
- [182] Ek K.H., Morrison G.M., Rauch S., Environmental routes for platinum group elements to biological materials—a review, *Sci. Total Environ.*, **334-335**, 21-38 (2004)
- [183] Sures B., Zimmermann S., Messerschmidt J., von Bohlen A., Alt F., First report on the uptake of automobile catalyst emitted palladium by European eels (*Anguilla anguilla*) following experimental exposure to road dust, *Environ. Pollut.*, **113**, 341-345 (2001)
- [184] Sures B., Thielen F., Baska F., Messerschmidt J., von Bohlen A., The intestinal parasite *Pomphorhynchus laevis* as a sensitive accumulation indicator for the platinum group metals Pt, Pd, and Rh, *Environ. Res.*, **98**, 83-88 (2005)
- [185] Merget R., Rosner G., Evaluation of the health risk of platinum group metals emitted from automotive catalytic converters, *Sci. Total Environ.*, **270**, 165-173 (2001)
- [186] Dubiella-Jackowska A., Polkowska Ż., Namieśnik J., Metale z grupy platynowców a transport drogowy, *Analityka*, **4**, 11-16 (2007)
- [187] Kaczmarczyk M., Bulska E., Platyna a zdrowie człowieka. Pierwiastek szkodliwy czy pomocny? *Analityka*, **2**, 34-39 (2007)

- [188] WHO- Environmental Health Criteria 125- Platinum, International Programme on Chemical Safety, Geneva 1991, <http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc125.htm>
- [189] Lindell B., Platinum, DECOS and NEG Basis for an Occupational Standard, 1997 [https://gupeaubguse/dspace/bitstream/2077/4161/1/ah\(1997\)\\_14pdf](https://gupeaubguse/dspace/bitstream/2077/4161/1/ah(1997)_14pdf).
- [190] Holbrook D.J. Assessment of toxicity of automotive metallic emissions. Assessment of fuel additives emission toxicity via selected assays of nucleic and protein synthesis. Research Triangle Park, N C, US EPA, Office of Research and Development, Health Effects Research Laboratories, 1976
- [191] Holbrook D.J., Washington M.E., Leake H.B., Brubaker P.E., Studies on the evaluation of the toxicity of various salts of lead, manganese, platinum, and palladium, *Environ. Health Persp.*, **10**, 95-101 (1975)
- [192] Iavicoli I., Bocca B., Petrucci F., Senofonte O., Carelli G., Alimonti A., Caroli S., Biomonitoring of traffic police officers exposed to airborne platinum, *Occup. Environ. Med.*, **61**, 636-639 (2004)
- [193] Bocca B., Alimonti A., Cristaudo A., Cristallini E., Petrucci F., Caroli S., Monitoring of the exposure to platinum-group elements for two Italian population groups through urine analysis, *Anal. Chim. Acta*, **512**, 19-25 (2004)
- [194] Iavicoli I., Carelli G., Bocca B., Caimi S., Fontana L., Alimonti A., Environmental and biological monitoring of iridium in the city of Rome, *Chemosphere*, **71**, 568-573 (2008)
- [195] Begerow J., Dunemann L., w: Antropogenic platinum group element emissions. Their impact on man and environment, Zereini F., Alt F. (edytorzy), Springer-Verlag 2000
- [196] Dubiella-Jackowska A., Polkowska Ż., Namieśnik J., Platinum Group Elements in the Environment: Emissions and Exposure, *Rev. Environ. Contam. Toxicol.*, (przyjęto do druku)
- [197] Balcerzak M., Analytical methods for the determination of platinum in biological and environmental materials, *Analyst*, **122**, 67R-74R (1997)
- [198] Dubiella-Jackowska A., Polkowska Ż., Namieśnik J., Platinum group elements: a challenge for environmental analytics, *Pol. J. Environ. Stud.*, **16**, 329-345 (2007)
- [199] Balcerzak M., Sample digestion methods for the determination of traces of precious metals by spectrometric techniques, *Anal. Sci.*, **18**, 737-750 (2002)
- [200] Cobelo-Garcia A., Turner A., Millward G.E., Couceiro F., Behaviour of palladium(II), platinum(IV), and rhodium(III) in artificial and natural waters: Influence of reactor surface and geochemistry on metal recovery, *Anal. Chim Acta*, **585**, 202-210 (2007)
- [201] Godlewska-Żyłkiewicz B., Hazards of errors in the palladium storage in determination by GFAAS, *Anal. Bioanal. Chem.*, **372**, 593-596 (2002)
- [202] Kowalska J., Asztemborska M., Godlewska-Żyłkiewicz B., Golimowski J., Systematic Errors in the Determination of Trace Metals, Part II. Memory Effects of Quartz Vessels Used for Sample Preparation in the Determination of Ultra-Trace Levels of Platinum, *Microchim. Acta*, **150**, 55-58 (2005)
- [203] Gryniewicz M., Polkowska Ż., Namieśnik J., Pobieranie próbek opadów atmosferycznych do analizy. Opis stosowanych próbników. *Ecol. Chem. Eng.*, **9**, 853-867 (2002)
- [204] Skarżyńska K., Polkowska Ż., Namieśnik J., Pobieranie próbek opadów i osadów atmosferycznych do analizy, *Ecol. Chem. Eng.*, **11**, 343-397 (2004)
- [205] Limbeck A., Microwave-assisted UV-digestion procedure for the accurate determination of Pd in natural waters, *Anal. Chim. Acta*, **575**, 114-119 (2006)
- [206] Myasoedova G.V., Mokhodoeva O.B., Kubrakova I.V., Trends in Sorption Preconcentration Combined with Noble Metal Determination, *Anal. Sci.*, **23**, 1031-1039 (2007)
- [207] Pyrzyńska K., Recent advances in solid-phase extraction of platinum and palladium, *Talanta*, **47**, 841-848 (1998)
- [208] Perry B.J., Speller D.V., Barefoot R.R., Van Loon J.C., A large sample, dry chlorination, ICP-MS analytical method for the determination of platinum group elements and gold in rocks, *Can. J. Appl. Spectrosc.*, **38**, 131-136 (1993)
- [209] Pearson D.G., Woodland S.J., Solvent extraction/anion exchange separation and determination of PGEs (Os, Ir, Pt, Pd, Ru) and Re-Os isotopes in geological samples by isotope dilution ICP-MS, *Chem. Geol.*, **165**, 87-107 (2000)
- [210] Hann S., Helmers E., Köllensperger G., Hoppstock K., Parry S., Rauch S., Roszbach M., Nuclear Analytical Methods for Platinum Group Elements, International Atomic Energy Agency, Wiedeń 2005

- [211] Ely J.C., Neal C.R., O'Neill J.A. Jr., Jain J.C., Quantifying the platinum group elements (PGEs) and gold in geological samples using cation exchange pretreatment and ultrasonic nebulization inductively coupled plasma mass spectrometry (USNICP- MS), *Chem. Geol.*, **157**, 219-234 (1999)
- [212] Jarvis I., Totland M.M., Jarvis K.E., Assessment of Dowex 1-X8-based anion-exchange procedures for the separation and determination of ruthenium, rhodium, palladium, iridium, platinum and gold in geological materials by inductively coupled plasma mass spectrometry, *Analyst*, **122**, 19-26 (1997)
- [213] Iglesias M., Antico E., Salvado V., On-line determination of trace levels of palladium by flame atomic absorption spectrometry, *Talanta*, **59**, 651-657 (2003)
- [214] Cantarero A., Gomez M.M., Camara C., Palacios M.A., On-line preconcentration and determination of trace platinum by flow-injection atomic absorption spectrometry, *Anal. Chim. Acta*, **296**, 205-211 (1994)
- [215] Hidalgo M.M., Gomez M.M., Palacios M.A., Trace enrichment and measurement of platinum by flow injection inductively coupled plasma mass spectrometry, *Fresenius J. Anal. Chem.*, **354**, 420-423 (1996)
- [216] Brzezicka M., Baranowska I., Methods for separation of trace amounts of platinum and investigation of the influence of interfering elements during platinum determination in copper ores and copper concentrates by graphite furnace atomic absorption spectrometry, *Spectrochim. Acta B*, **56**, 2513-2520 (2001)
- [217] Gaita R., Al-Bazi S.J., An ion-exchange method for selective separation of palladium, platinum and rhodium from solutions obtained by leaching automotive catalytic converters, *Talanta*, **41**, 249-255 (1995)
- [218] Matsubara I., Takeda Y., Ishida K., Improved recovery of trace amounts of gold (III), palladium (II) and platinum (IV) from large amounts of associated base metals using anion-exchange resins, *Fresenius J. Anal. Chem.*, **366**, 213-217 (2000)
- [219] Godlewska-Żyłkiewicz B., Leśniewska B., Michałowski J., Hulanicki A., Preconcentration of trace amounts of platinum in water on different sorbents, *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, **75**, 71-81 (1999)
- [220] Di P., Davey D.E., On-line preconcentration and separation of palladium, platinum and iridium using - amino pyridine resin with flame atomic absorption spectrometry, *Talanta*, **42**, 685-692 (1995)
- [221] Godlewska-Żyłkiewicz B., Leśniewska B., Gaśiewska U., Hulanicki A., Ion exchange preconcentration and separation of trace amounts of platinum and palladium, *Anal. Lett.*, **33**, 2805-2820 (2000)
- [222] Lasztity A., Kelko-Levai A., Zih-Perenyi K., Varga I., Flow-injection preconcentration and graphite furnace atomic absorption spectrometric determination of platinum, *Talanta*, **59**, 393-398 (2003)
- [223] Szpunar J., Łobiński R., Spektrometria masowa z jonizacją w plazmie sprzężonej indukcyjnie (ICP-MS), w: Zastosowanie metod spektrometrii atomowej w przemyśle i ochronie środowiska, Bulska E., Pyrzyńska K. (edytorzy), Sekcja Wydawnictwa ICHP PAN, Warszawa 1999
- [224] Ward N.I., Dudding L. M. Platinum emissions and levels in motorway dust samples: influence of traffic characteristics, *Sci. Total Environ.*, **334-335**, 457-463 (2004)
- [225] Lee C.-T.A., Wasserburg G.J., Kyte F.T. Platinum-group elements (PGE) and rhenium in marine sediments across the Cretaceous– Tertiary boundary: Constraints on Re-PGE transport in the marine environment, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **67**, 655-670 (2003)
- [226] Sures B., Zimmermann S., Sonntag C., Stüben D., Taraschewski H. The acanthocephalan *Paratenuisentis ambiguus* as a sensitive indicator of the precious metals Pt and Rh from automobile catalytic converters, *Environ. Pollut.*, **122**, 401-405 (2003)
- [227] Zimmermann S., Menzel Ch. M., Berner Z., Eckhardt J.-D., Stüben D., Alt F., Messerschmidt J., Taraschewski H., Sures B. Trace analysis of platinum in biological samples: a comparison between sector field ICP-MS and adsorptive cathodic stripping voltammetry following different digestion procedures, *Anal. Chim. Acta*, **439**, 203-209 (2001)
- [228] Morrison J. G., White P., Mcdougall S., Firth J. W., Woolfrey S. G., Graham M. A., Greenslade D. Validation of a highly sensitive ICP-MS method for the determination of platinum in biofluids: application to clinical pharmacokinetic studies with oxaliplatin, *J. Pharm. Biomed. Anal.*, **24**, 1-10 (2000)
- [229] Leśniewska B. A., Godlewska- Żyłkiewicz B., Rusczyńska A., Bulska E., Hulanicki A. Elimination of interferences in determination of platinum and palladium in environmental samples by inductively coupled plasma mass spectrometry, *Anal. Chim. Acta*, **564**, 236-242 (2006)
- [230] Bulska E., Krata A., Instrumentalne metody spektralne stosowane w analizie próbek środowiskowych, Z problematyki funkcjonowania krajobrazów nizinnych, Richling A, Lechnio J. (edytorzy), Wyd. Wydziału Geografii i Studiów Regionalnych Uniwersytetu Warszawskiego, Warszawa 2005, [http://paek.ukw.edu.pl/wydaw/monogr/funkcjono/6\\_eb\\_inn.pdf](http://paek.ukw.edu.pl/wydaw/monogr/funkcjono/6_eb_inn.pdf)



- [231] Poboży E., Pyrżyńska K., Trojanowicz M., Analiza przepływowa w ochronie środowiska, w: Nowe horyzonty i wyzwania w analityce i monitoringu środowiskowym, Namieśnik J., Chrzanowski W., Szpinek P. (edytorzy), Centrum Doskonałości Analityki i Monitoringu Środowiskowego, Gdańsk 2003
- [232] Gomez M.B., Gomez M.M., Palacios M.A., Control of interferences in the determination of Pt, Pd and Rh in airborne particulate matter by inductively coupled plasma mass spectrometry, *Anal. Chim. Acta*, **404**, 285-294 (2000)
- [233] Vaughan G. T., Florence T. M., Platinum in the human diet, blood, hair and excreta, *Sci. Total Environ.*, **111**, 47-58 (1992)
- [234] Fritsche J., Meisel T., Determination of anthropogenic input of Ru, Rh, Pd, Re, Os, Ir and Pt in soils along Austrian motorways by isotope dilution ICP-MS, *Sci. Total Environ.*, **325**, 145-154 (2004)
- [235] Kümmerer K., Helmers E., Hubner P., Mascart G., Milandri M., Reinthaler F., Zwakenberg M., European hospitals as a source for platinum in the environment in comparison with other sources, *Sci. Total Environ.*, **225**, 155-165 (1999)
- [236] Ojeda B.C., Rojas S.F., Pavón C.J.M., de Torres G.A., Automated on-line separation-preconcentration system for platinum determination by electrothermal atomic absorption spectrometry, *Anal. Chim. Acta*, **494**, 97-103 (2003)
- [237] Gregurek D., Melcher F., Niskavaara H., Pavlov V.A., Reimann C., Stumpfl E.F., Platinum-group elements (Rh, Pt, Pd) and Au distribution in snow samples from the Kola Peninsula, NW Russia, *Atmos. Environ.*, **33**, 3281-3290 (1999)
- [238] Ocena i kontrola jakości wyników pomiarów analitycznych, Konieczka P., Namieśnik J. (edytorzy), WNT, Warszawa 2007
- [239] Beamish F.E., The Analytical Chemistry of the Noble Metals, Pergamon Press, Oxford 1966
- [240] Korkisch J., Handbook of Ion Exchange Resins: Their Application in Inorganic Analytical Chemistry, CRC Press, Boca Raton 1989
- [241] Meisel T., Moser J., Fellner N., Wegscheider W., Simplified method for the determination of Ru, Pd, Re, Os, Ir and Pt in chromitites and other geological materials by isotope dilution ICP-MS and acid digestion, *Analyst*, **126**, 322-328 (2001)
- [242] Dziwulska U., Bajguz A., Godlewska-Żyłkiewicz B., The Use of Algae *Chlorella vulgaris* Immobilized on Cellex-T Support for Separation/Preconcentration of Trace Amounts of Platinum and Palladium before GFAAS Determination, *Anal. Lett.*, **37**, 2189-2203 (2004)
- [243] Fan Z., Determination of platinum and palladium in environmental materials by inductively coupled plasma atomic emission spectrometric after sorption on amberlite XAD-4 loaded with diphenylthiourea, *Chem. J.*, **6**, 23 (2004), <http://www.chemistrymag.org/cji/2004/064023pe.htm>
- [244] Camel V., Solid phase extraction of trace elements (review), *Spectrochim. Acta B*, **58**, 1177-1233 (2003)
- [245] Pu Q., Su Z., Hu Z., Chang X., Yang M., 2-Mercaptobenzothiazole-bonded silica gel as selective adsorbent for preconcentration of gold, platinum and palladium prior to their simultaneous inductively coupled plasma optical emission spectrometric determination, *J. Anal. At. Spectrom.*, **13**, 249-253 (1998)
- [246] Konieczka P., Namiesnik J., Zygmunt B., Bulska E., Świtaj-zawadzka A., Naganowska A., Kremer E., Rompa M., Ocena i kontrola jakości wyników analitycznych, Konieczka P., Namieśnik J. (edytorzy), CEEAM, Gdańsk 2004
- [247] Polkowska Ż., Skarżyńska K., Dubiella-Jackowska A., Staszek W., Namieśnik J., Evaluation of pollutant loading in the runoff waters from a major urban highway (Gdansk Beltway, Poland), *Global Nest Int. J.*, **9**, 269-275 (2007)
- [248] Tanner P. A., Analysis of Hong Kong daily bulk and wet deposition data from 1994 to 1995, *Atmos. Environ.*, **33**, 1757-1766 (1999)
- [249] Williams M.R., Fisher T.R., Melack J.M., Chemical composition and deposition of rain in the central Amazon, Brazil, *Atmos. Environ.*, **31**, 207-217 (1997)
- [250] Treier K., Pajuste K., Frey J., Recent trends in chemical composition of bulk precipitation at Estonian monitoring stations 1994-2001, *Atmos. Environ.*, **38**, 7009-7019 (2004)
- [251] Cini R., Prodi F., Santachiara G., Porcu F., Bellandi S., Stortini A.M., Oppo C., Udisti R., Pantani F., Chemical characterization of clod episode at a ridge site in Tuscan Appennines, Italy, *Atmos. Environ.*, **61**, 311-334 (2002)
- [252] Herckes P., Wendling R., Sauret N., Mirabel P., Wortham H., Cloudwater studies at a high elevation site in the Vosges Mountains (France), *Environ. Pollut.*, **117**, 169-177 (2002)



- [253] Zimmermann F., Matschullat J., Brüggemann E., Plebow K., Wienhaus O., Temporal and elevation-related variability in precipitation chemistry from 1993 to 2002, Eastern Erzgebirge, Germany, *Wat. Air Soil Pollut.*, **170**, 123-141, 2006
- [254] Möller D., Acker K., Wieprecht W., A relationship between liquid water content and chemical composition in clouds, *Atmos. Res.*, **41**, 321-335 (1996)
- [255] Hara H., Kitamura M., Mori A., Noguchi I., Ohizumi T., Seto S., Takeuchi T., Deguchi T., Precipitation chemistry in Japan 1989–1993, *Wat. Air Soil Pollut.*, **165**, 61-75 (1995)
- [256] Safai P.D., Rao P.S.P., Momin G.A., Ali K., Chate D.M., Praveen P.S., Chemical composition of precipitation during 1984–2002 at Pune, India, *Atmos. Environ.*, **38**, 1705-1714 (2004)
- [257] Kang G., Collett J.L. Jr., Shin D.-Y., Fujita S.-I., Kim H.-K., Comparison of the chemical composition of precipitation on the western and eastern coasts of Korea, *Wat. Air Soil Pollut.*, **151**, 11-34 (2004)
- [258] Hara H., Acid deposition chemistry in Japan, *Bull. Institut. Public Health*, **42**, 1-12 (1993)  
Losno R., Bergametti G., Carlier P., Mouvier, G., Major ions in marine rainwater with attention to sources of alkaline and acidic species, *Atmos. Environ.*, **25A**, 763-770, 1991
- [259] Ishizaka W.Y., Takenaka C., Chemical characteristics of cloud water over the Japan Sea and the Northwestern Pacific Ocean near the central part of Japan: airborne measurements, *Atmos. Environ.*, **35**, 645-655 (2001)
- [260] Koichi W., Yusaku T., Nobuhiro S., Yasuhito I., Hiroshi T., Yukiko D., Fog and rain water chemistry at Mt. Fuji: A case study during the September 2002 campaign, *Atmos. Res.*, **82**, 652-662 (2006)
- [261] Khemani L.T., Momin G.A., Rao P.S.P., Pillai A.G., Safai P.D., Mohan K., Rao, M.G., Atmospheric pollutants and their influence on acidification of rain water at an industrial location on the west coast of India, *Atmos. Environ.*, **28**, 3145-3154 (1994)
- [262] Tuncel S.G., Ungör S., Rain water chemistry in Ankara, Turkey, *Atmos. Environ.*, **30**, 2721-2727, 1996
- [263] Jiries A., Chemical composition of dew in Amman, Jordan, *Atmos. Res.*, **57**, 261-268 (2001)
- [264] Arsene C., Olariu R.I., Mihalopoulos N., Chemical composition of rainwater in the northeastern Romania, Iasi region (2003–2006), *Atmos. Environ.*, **41**, 9452-9467 (2007)
- [265] Andre F., Jonard M., Ponette Q., Influence of meteorological factors and polluting environment on rain chemistry and wet deposition in a rural area near Chimay, Belgium, *Atmos. Environ.*, **41**, 1426-1439 (2007)
- [266] Polkowska Ż, Astel A., Walna B., Małek S., Mędrzycka K., Górecki T, Siepak J, Namieśnik J., Chemometric analysis of rainwater and throughfall at several sites in Poland, *Atmos. Environ.*, **39**, 837-855 (2005)
- [267] Saxena A., Kulshrestha U.C., Kumar N., Kumari K.M., Srivastava S.S, Characterization of precipitation at Agra, *Atmos. Environ.*, **30**, 3405-3412 (1996)
- [268] Seinfeld J.H., Pandis S.N., Atmospheric Chemistry and Physics from Air Pollution to Climate Change, Wiley, 1998
- [269] Keene W.C., Galloway J.N., Organic acidity in precipitation of North-America, *Atmos. Environ.*, **18**, 2491-2497 (1984)

- [270] Skarżyńska K., Osady atmosferyczne jako wskaźnik oceny stopnia zanieczyszczenia powietrza atmosferycznego, rozprawa doktorska pod kierunkiem prof. dr hab. inż. Jacka Namieśnika, Politechnika Gdańska, Gdańsk, 2007
- [271] Astel A., Mazerski J., Namieśnik J., Wykorzystanie technik chemometrycznych w badaniach analitycznych środowiska, w: Nowe horyzonty i wyzwania w analityce i monitoringu środowiskowym, Namieśnik J., Chrzanowski W., Szpinek P. (edytorzy), Centrum Doskonałości Analityki i Monitoringu Środowiskowego, Gdańsk 2003, [http://www.pg.gda.pl/chem/CEEAM/Dokumenty/CEEAM\\_ksiazka\\_polska/Rozdzialy/rozdzial\\_007.pdf](http://www.pg.gda.pl/chem/CEEAM/Dokumenty/CEEAM_ksiazka_polska/Rozdzialy/rozdzial_007.pdf)
- [272] Asaf L., Nativ R., Shain D., Hassan M., Geyer S., Controls on the chemical and isotopic compositions of urban stormwater in a semiarid zone, *J. Hydrol.*, **294**, 270-293 (2004)
- [273] Chui P.C., Characteristics of stormwater quality from two urban catchments in Singapore, *Environ. Monit. Assess.*, **44**, 173-181(1997)
- [274] Legret M., Pagotto C., Evaluation of pollutant loadings in the runoff waters from a major rural highway, *Sci. Total Environ.*, **235**, 143-150 (1999)
- [275] Polkowska Ż., Grynkiewicz M., Zabiegała B., Namieśnik J., Levels of Pollutants in Runoff Water from Roads with High Traffic Intensity in the City of Gdańsk, Poland, *Pol. J. Environ. Stud.*, **10**, 351-363 (2001)
- [276] Boisson J.G., Vallais C, Road runoff effects on the biological quality of freshwater ecosystem, Materiały: 3rd International Conference 04.05-06.05.1998, Lyon, Francja, 67-74, 1998
- [277] Herrmann M., Pust J. Pott R., The chemical composition of throughfall beneath oak, birch and pine canopies in Northwest Germany, *Plant Ecol.*, **184**, 273-285 (2006)
- [278] Aikawa M., Hiraki T., Tamaki M., Comparative field study on precipitation, throughfall, stemflow, fog water, and atmospheric aerosol and gases at urban and rural sites in Japan, *Sci. Total Environ.*, **366**, 275-285 (2006)
- [279] Rao P.S.P., Momin G.A., Safai P.D., Pillai A.G., Khemani L.T., Rain water and throughfall chemistry in the silent valley forest in South India, *Atmos. Environ.*, **29**, 1879-2215 (1995)
- [280] Rodrigo A., Avila A., Roda F., The chemistry of precipitation, throughfall and stemflow in two holm oak (*Quercus ilex* L.) forests under a contrasted pollution environment in NE Spain, *Sci. Total Environ.*, **305**, 195-205 (2003)
- [281] Herrmann M., Pust J., Pott R., The chemical composition of throughfall beneath oak, birch and pine canopies in Northwest Germany, *Plant Ecol.*, **184**, 273-285 (2006)
- [282] Matsuura Y., Sanada M., Takahashi M., Sakai Y., Tanaka N., Long-term monitoring study on rain, throughfall, and stemflow chemistry in evergreen coniferous forests in Hokkaido, northern Japan, *Wat. Air Soil Pollut.*, **130**, 1661-1666 (2001)
- [283] Hegde P., Major Ionic Composition of Aerosol, Rainwater and its Impact on Surface and Sub-surface Waters, in and Around Mangalore, West Coast of India, *Environ. Monit. Assess.*, **133**, 119-125 (2007)
- [284] Fitzpatrick M.L., Long D.T., Pijanowski B.C., Exploring the effects of urban and agricultural land use on surface water chemistry, across a regional watershed, using multivariate statistics, *Appl. Geochem.*, **22**, 1825-1840 (2007)
- [285] Kopáček J., Stuchlík E., Hardekopf D., Chemical composition of the Tatra Mountain lakes: Recovery from acidification, *Biologia*, **61**, S21-S33 (2006)
- [286] Anshumali, Ramanathan A.L., Seasonal variation in the major ion chemistry of Pandoh Lake, Mandi District, Himachal Pradesh, India, *Appl. Geochem.*, **22**, 1736-1747 (2007)
- [287] Naik M.S., Khemani L.T., Momin G.A., Rao P.S.P., Safai P.D., Pillai A.G., Chemical composition of fresh snow from Gulmarg, North India, *Environ. Pollut.*, **87**, 167-171 (1995)
- [288] Jenkins M.D., Drever J.I., Reider R.G., Buchanan T., Chemical composition of fresh snow on Mount Everest, *J. Geophys. Res.*, **92**, 10999-11002 (1987)
- [289] Reynolds B., The chemical composition of snow at a rural upland site in mid-Wales, *Atmos. Environ.*, **17**, 1849-1851 (1983)
- [290] Tranter M., Davies T.D., Abrahams P.W., Blackwood I., Brimblecombe P., Vincent C.E., Spatial variability in the chemical composition of snowcover in a small, remote, scottisch catchment, *Atmos. Environ.*, **21**, 853-862 (1987)
- [291] Gunz D.W., Hoffmann, M.R., Field investigations on the snow chemistry in central and southern California. I. Inorganic ions and hydrogen peroxide, *Atmos. Environ.*, **24A**, 1661-1671 (1990)

- [292] Allen S. K., Allen C.W., Phenol concentrations in air and rain water samples collected near a wood preserving facility, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, **59**, 702-707 (1997)
- [293] Schmidt-Baumler K., Heberer T., Stan H.J., Occurrence and distribution of organic contaminants in the aquatic system in Berlin. Part II. Substituted phenols in Berlin surface water, *Acta Hydrochim. Hydrobiol.*, **27**, 143-149 (1999)
- [294] Levsen K., Behnert S., Prieß B., Svoboda M., Winkeler H.D., Zietlow J., Organic compounds in precipitation, *Chemosphere*, **21**, 1037-1061 (1990)
- [295] Levsen K., Behnert S., Mussmann P., Raabe M., Prieß B., Organic compounds in cloud and rain water, *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, **52**, 87-97 (1993)
- [296] Leuenberger C., Ligocki M.P., Pankow J.F., Trace organic compounds in rain. 4. Identities, concentrations, and scavenging mechanisms for phenols in urban air and rain, *Environ. Sci. Technol.*, **19**, 1053-1058 (1985)
- [297] Leuenberger C., Czuczwa J., Tremp J., Giger W., Nitrated phenols in rain-atmospheric occurrence of phytotoxic pollutants, *Chemosphere*, **17**, 511-515 (1988)
- [298] Vanni A., Pellegrino V., Gamberini R., Calabria A., An evidence for nitrophenol contamination in Antarctic fresh-water and snow. Simultaneous determination of nitrophenols and nitroarenes at ng/L levels, *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, **79**, 349-365 (2001)
- [299] Rippen G., Zietz E., Frank R., Knacker T., Klopffer W., Do airborne nitrophenols contribute to forest decline? *Environ. Technol. Lett.*, **8**, 475-482 (1987)
- [300] Wennrich L., Efer J., Engewald W., Gas-chromatographic trace analysis of underivatized nitrophenols. *Chromatographia*, **41**, 361-366 (1995)
- [301] Schussler W., Nitschke L., Nitrophenols in precipitation, *Chemosphere*, **42**, 277-283 (2001)
- [302] Grynkiewicz M., Polkowska Ż., Kot-Wasik A., Namieśnik J., Determination of Phenols in Runoff, *Pol. J. Environ. Stud.*, **11**, 85-89 (2002)
- [303] Polkowska Ż., Dubiella-Jackowska A., Zabiegała B, Namieśnik J., Skład zanieczyszczeń wprowadzanych do środowiska wzdłuż dróg o różnym natężeniu ruchu pojazdów mechanicznych, *Ecol. Chem. Eng.*, **14**, 59-83, 2007
- [304] Hinkel M., Reischl A., Schramm K.-W., Trautner F., Reissinger M., Hutzinger O., Concentration levels of nitrated phenols in conifer needles, *Chemosphere*, **18**, 2433-2439 (1989)
- [305] Natangelo M., Mangiapan S., Bagnati R., Benfenati E., Fanelli R., Increased concentrations of nitrophenols in leaves from a damaged forestal site, *Chemosphere*, **38**, 1495-1503 (1999)
- [306] Economou C., Mihalopoulos N., Formaldehyde in the rainwater in the eastern Mediterranean: occurrence, deposition and contribution to organic carbon budget, *Atmos. Environ.*, **36**, 1337-1347 (2002)
- [307] Polkowska Ż., Skarżyńska K., Górecki T., Namieśnik J., Formaldehyde in Various Forms of Atmospheric Precipitation and Deposition from Highly Urbanized Regions, *J. Atmos. Chem.*, **53**, 211-236 (2006)
- [308] Matsumoto K., Kawai S., Igawa M., Dominant factors controlling concentrations of aldehydes in rain, fog, dew water, and in the gas phase, *Atmos. Environ.*, **39**, 7321-7329 (2005)
- [309] Motyka K., Onjia A., Mikuska P., Vecera Z., Flow-injection chemiluminescence determination of formaldehyde in water, *Talanta*, **71**, 900-905 (2007)
- [310] Ensafi A.A., Honarmand E., Flow injection determination of formaldehyde by its catalytic effect on the oxidation of sulfonazo III by bromate with spectrophotometric detection, *Anal. Sci.*, **21**, 545-548 (2005)
- [311] Obata H., Yoshida T., Ogawa H., Determination of picomolar levels of platinum in estuarine waters: A comparison of cathodic stripping voltammetry and isotope dilution-inductively coupled plasma mass spectrometry, *Anal. Chim. Acta*, **580**, 32-38 (2006)
- [312] Odiyo J.O., Bapela H.M., Mugwedi R., Chimuka L., Metals in environmental media: A study of trace and platinum group metals in Thohoyandou, South Africa, *Water SA*, **31**, 581-588 (2005), <http://www.wrc.org.za>
- [313] Astel A., Chemometria jako wydajne narzędzie analizy danych środowiskowych (część II). Analiza rozpoznawcza, *LAB*, **3**, 38-45 (2007)
- [314] Massart D.L., Kaufman L., The interpretation of analytical. chemical data by the use of cluster analysis. Wiley, Nowy Jork 1983
- [315] Szczepaniak K., Astel A., Bioindykacja + chemometria = ?. Statystyka i data mining w badaniach naukowych, Wydawnictwo STATSOFT, 2006

## ZAŁĄCZNIK 1

## a) pH

Tabela 44. Analiza normalności rozkładu dla wartości parametru pH

Test Sharpio-Wilka	OP1_pH	OP2_pH	S_pH	Z_pH	C_pH	Zr_pH
wartość testowa-W	0,9133	0,9045	0,9196	0,8662	0,9053	0,9726
poziom istotności-P	P<0.0001	0,0001	P<0.0001	P<0.0001	0,0976	0,8616
rozkład normalny	nie	nie	nie	nie	tak	tak
podsumowanie	***	***	***	***	***	***
poziomu istotności-p						
skośność	1,278	1,489	1,101	1,249	-0,8812	-0,2065
kurtoza	3,223	5,690	3,226	2,053	2,643	0,03333

Tabela 45. Analiza różnic wartości median parametru pH pomiędzy wszelkimi kombinacjami głównych matryc

Test Kruskala-Wallisa	pH		
poziom istotności-P	P<0.0001		
podsumowanie poziomu istotności-p	***		
różnica między medianami	tak		
statystycznie istotna	tak		
liczba porównywanych grup	6		
Test Dunna	wartość różnicy pomiędzy sumą rang	różnica sumy rang statystycznie istotna (P < 0,05)	podsumowanie
OP1_pH vs OP2_pH	-2,07	nie	ns
OP1_pH vs Z_pH	-64,4	tak	**
OP1_pH vs S_pH	-204	tak	***
OP1_pH vs C_pH	-211	tak	***
OP1_pH vs Zr_pH	-198	tak	***
OP2_pH vs Z_pH	-62,4	tak	*
OP2_pH vs S_pH	-202	tak	***
OP2_pH vs C_pH	-209	tak	***
OP2_pH vs Zr_pH	-196	tak	***
Z_pH vs S_pH	-139	tak	***
Z_pH vs C_pH	-147	tak	***
Z_pH vs Zr_pH	-134	tak	***
S_pH vs C_pH	-7,61	nie	ns
S_pH vs Zr_pH	5,41	nie	ns
C_pH vs Zr_pH	13,0	nie	ns

## b) przewodnictwo elektrolityczne

Tabela 46. Analiza normalności rozkładu dla wartości przewodnictwa elektrolitycznego (CON)

Test Sharpio-Wilka	CON_OP1	CON_OP2	CON_S	CON_Z	CON_C	CON_Zr
wartość testowa-W	0,5793	0,3930	0,4986	0,5963	0,7974	0,7308
poziom istotności-P	P<0.0001	P<0.0001	P<0.0001	P<0.0001	0,0025	0,0003
rozkład normalny	nie	nie	nie	nie	nie	nie
podsumowanie	***	***	***	***	**	***
poziomu istotności-p						
skośność	3,013	4,789	4,361	3,776	1,411	1,835
kurtoza	9,932	25,78	23,31	19,43	1,218	2,847

**Tabela 47.** Analiza różnic wartości median przewodnictwa elektrolitycznego pomiędzy wszelkimi kombinacjami głównych matryc

Test Kruskala-Wallisa		CON		
poziom istotności-P		P<0.0001		
podsumowanie poziomu istotności-p		***		
różnica między medianami statystycznie istotna		tak		
liczba porównywanych grup		6		
Test Dunna	wartość różnicy pomiędzy sumą rang	różnica sumy rang statystycznie istotna (P < 0,05)	podsumowanie	
OP1_CON vs OP2_CON	-81,25	tak	***	
OP1_CON vs Z_CON	-110,2	tak	***	
OP1_CON vs S_CON	-241,4	tak	***	
OP1_CON vs C_CON	-230,0	tak	***	
OP1_CON vs Zr_CON	-211,2	tak	***	
OP2_CON vs Z_CON	-28,96	nie	ns	
OP2_CON vs S_CON	-160,2	tak	***	
OP2_CON vs C_CON	-148,7	tak	***	
OP2_CON vs Zr_CON	-130,0	tak	**	
Z_CON vs S_CON	-131,2	tak	***	
Z_CON vs C_CON	-119,8	tak	**	
Z_CON vs Zr_CON	-101,0	tak	*	
S_CON vs C_CON	11,45	nie	ns	
S_CON vs Zr_CON	30,20	nie	ns	
C_CON vs Zr_CON	18,75	nie	ns	

## c) jony sodowe

**Tabela 48.** Analiza normalności rozkładu dla stężeń jonów sodowych

Test Sharpio-Wilka	OP_Na <sup>+</sup>	OP2_Na <sup>+</sup>	Z_Na <sup>+</sup>	S_Na <sup>+</sup>	C_Na <sup>+</sup>	Zr_Na <sup>+</sup>
wartość testowa-W	0,5835	0,6477	0,5314	0,6996	0,7774	0,7117
poziom istotności-P	P<0.0001	P<0.0001	P<0.0001	P<0.0001	0,0014	0,0002
rozkład normalny	nie	nie	nie	nie	nie	nie
podsumowanie poziomu istotności-p	***	***	***	***	**	***
skośność	3,707	2,117	3,562	2,126	2,289	2,378
kurtoza	16,75	3,625	14,57	4,954	6,944	6,252

**Tabela 49.** Analiza różnic wartości median stężeń jonów sodowych pomiędzy wszelkimi kombinacjami głównych matryc

Test Kruskala-Wallisa		Na <sup>+</sup>			
poziom istotności-P		P<0.0001			
podsumowanie poziomu istotności-p		***			
różnica między medianami statystycznie istotna		tak			
liczba porównywanych grup		6			
Test Dunna	wartość różnicy pomiędzy sumą rang	różnica sumy rang statystycznie istotna (P < 0,05)		podsumowanie	
1	2	3	4		
OP1_Na <sup>+</sup> vs OP2_Na <sup>+</sup>	-73,29	tak	**		
OP1_Na <sup>+</sup> vs Z_Na <sup>+</sup>	-117,5	tak	***		
OP1_Na <sup>+</sup> vs S_Na <sup>+</sup>	-233,5	tak	***		

**Tabela 49. ciąg dalszy**

1	2	3	4
OP1_Na <sup>+</sup> vs C_Na <sup>+</sup>	-191,1	tak	***
OP1_Na <sup>+</sup> vs Zr_Na <sup>+</sup>	-118,4	tak	**
OP2_Na <sup>+</sup> vs Z_Na <sup>+</sup>	-44,18	nie	ns
OP2_Na <sup>+</sup> vs S_Na <sup>+</sup>	-160,2	tak	***
OP2_Na <sup>+</sup> vs C_Na <sup>+</sup>	-117,8	tak	**
OP2_Na <sup>+</sup> vs Zr_Na <sup>+</sup>	-45,15	nie	ns
Z_Na <sup>+</sup> vs S_Na <sup>+</sup>	-116,0	tak	***
Z_Na <sup>+</sup> vs C_Na <sup>+</sup>	-73,65	nie	ns
Z_Na <sup>+</sup> vs Zr_Na <sup>+</sup>	-0,9723	nie	ns
S_Na <sup>+</sup> vs C_Na <sup>+</sup>	42,35	nie	ns
S_Na <sup>+</sup> vs Zr_Na <sup>+</sup>	115,0	tak	**
C_Na <sup>+</sup> vs Zr_Na <sup>+</sup>	72,68	nie	ns

**d) jony amonowe****Tabela 50. Analiza normalności rozkładu dla stężeń jonów amonowych**

Test Sharpio-Wilka	OP_NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	OP2_NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Z_NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	S_NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	C_NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Zr_NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>
wartość testowa-W	0,9316	0,9291	0,08295	0,1718	0,8253	0,9259
poziom istotności-P	0,0003	0,0011	P<0.0001	P<0.0001	0,0060	0,1856
rozkład normalny	nie	nie	nie	nie	nie	tak
podsumowanie	***	**	***	***	**	ns
poziomu istotności-p						
skośność	1,138	1,009	10,93	6,319	0,3535	-0,7508
kurtoza	3,264	2,482	119,9	41,14	-1,538	-0,1996

**Tabela 51. Analiza różnic wartości median stężeń jonów amonowych pomiędzy wszelkimi kombinacjami głównych matryc**

Test Kruskala-Wallis	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>		
poziom istotności-P	P<0.0001		
podsumowanie poziomu	***		
istotności-p			
różnica między medianami	tak		
statystycznie istotna			
liczba porównywanych grup	6		
Test Dunna	wartość różnicy pomiędzy sumą rang	różnica sumy rang statystycznie istotna (P < 0,05)	podsumowanie
OP1_NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> vs OP2_NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	-24,81	nie	ns
OP1_NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> vs Z_NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	13,33	nie	ns
OP1_NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> vs S_NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	92,25	tak	***
OP1_NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> vs C_NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	42,07	nie	ns
OP1_NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> vs Zr_NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	-25,04	nie	ns
OP2_NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> vs Z_NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	38,14	nie	ns
OP2_NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> vs S_NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	117,1	tak	***
OP2_NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> vs C_NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	66,88	nie	ns
OP2_NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> vs Zr_NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	-0,2249	nie	ns
Z_NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> vs S_NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	78,92	tak	***
Z_NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> vs C_NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	28,74	nie	ns
Z_NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> vs Zr_NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	-38,37	nie	ns
S_NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> vs C_NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	-50,18	nie	ns
S_NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> vs Zr_NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	-117,3	tak	**
C_NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> vs Zr_NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	-67,11	nie	ns

## e) jony potasowe

Tabela 52. Analiza normalności rozkładu dla stężeń jonów potasowych

Test Sharpio-Wilka	OP_K <sup>+</sup>	OP2_K <sup>+</sup>	Z_K <sup>+</sup>	S_K <sup>+</sup>	C_K <sup>+</sup>	Zr_K <sup>+</sup>
wartość testowa-W	0,8259	0,6179	0,8007	0,7389	0,8899	0,8513
poziom istotności-P	P<0.0001	P<0.0001	P<0.0001	P<0.0001	0,0556	0,0112
rozkład normalny	nie	nie	nie	nie	Yes	nie
podsumowanie	***	***	***	***	ns	*
poziomu istotności-p						
skośność	1,896	3,220	2,468	2,957	0,4087	1,678
kurtoza	4,421	11,79	9,568	13,99	-1,347	4,130

Tabela 53. Analiza różnic wartości median stężeń jonów potasowych pomiędzy wszelkimi kombinacjami głównych matryc

Test Kruskala-Wallisa	K <sup>+</sup>		
poziom istotności-P	P<0.0001		
podsumowanie poziomu	***		
istotności-p			
różnica między medianami	tak		
statystycznie istotna			
liczba porównywanych grup	6		

Test Dunna	wartość różnicy pomiędzy sumą rang	różnica sumy rang statystycznie istotna (P < 0,05)	podsumowanie
OP1_K <sup>+</sup> vs OP2_K <sup>+</sup>	-167,2	tak	***
OP1_K <sup>+</sup> vs Z_K <sup>+</sup>	-117,8	tak	***
OP1_K <sup>+</sup> vs S_K <sup>+</sup>	-194,9	tak	***
OP1_K <sup>+</sup> vs C_K <sup>+</sup>	-195,2	tak	***
OP1_K <sup>+</sup> vs Zr_K <sup>+</sup>	-93,60	nie	ns
OP2_K <sup>+</sup> vs Z_K <sup>+</sup>	49,34	nie	ns
OP2_K <sup>+</sup> vs S_K <sup>+</sup>	-27,75	nie	ns
OP2_K <sup>+</sup> vs C_K <sup>+</sup>	-28,05	nie	ns
OP2_K <sup>+</sup> vs Zr_K <sup>+</sup>	73,57	nie	ns
Z_K <sup>+</sup> vs S_K <sup>+</sup>	-77,09	tak	***
Z_K <sup>+</sup> vs C_K <sup>+</sup>	-77,38	nie	ns
Z_K <sup>+</sup> vs Zr_K <sup>+</sup>	24,23	nie	ns
S_K <sup>+</sup> vs C_K <sup>+</sup>	-0,2909	nie	ns
S_K <sup>+</sup> vs Zr_K <sup>+</sup>	101,3	tak	*
C_K <sup>+</sup> vs Zr_K <sup>+</sup>	101,6	nie	ns

## f) jony magnezowe

Tabela 54. Analiza normalności rozkładu dla stężeń jonów magnezowych

Test Sharpio-Wilka	OP_Mg <sup>2+</sup>	OP2_Mg <sup>2+</sup>	Z_Mg <sup>2+</sup>	S_Mg <sup>2+</sup>	C_Mg <sup>2+</sup>	Zr_Mg <sup>2+</sup>
wartość testowa-W	0,6220	0,7144	0,5663	0,5607	0,7606	0,9717
poziom istotności-P	P<0.0001	P<0.0001	P<0.0001	P<0.0001	0,0009	0,8476
rozkład normalny	nie	nie	nie	nie	nie	tak
podsumowanie	***	***	***	***	***	ns
poziomu istotności-p						
skośność	3,225	2,103	4,038	4,546	1,856	0,3584
kurtoza	12,50	4,133	21,14	27,99	3,138	0,09668



**Tabela 55.** Analiza różnic wartości median stężeń jonów magnezowych pomiędzy wszelkimi kombinacjami głównych matryc

Test Kruskala-Wallisa	Mg <sup>2+</sup>		
poziom istotności-P	P<0.0001		
podsumowanie poziomu istotności-p	***		
różnica między medianami statystycznie istotna	tak		
liczba porównywanych grup	6		
Test Dunna	wartość różnicy pomiędzy sumą rang	różnica sumy rang statystycznie istotna (P < 0,05)	podsumowanie
OP1_Mg <sup>2+</sup> vs OP2_Mg <sup>2+</sup>	-102,3	tak	***
OP1_Mg <sup>2+</sup> vs Z_Mg <sup>2+</sup>	-71,64	tak	***
OP1_Mg <sup>2+</sup> vs S_Mg <sup>2+</sup>	-161,8	tak	***
OP1_Mg <sup>2+</sup> vs C_Mg <sup>2+</sup>	-259,1	tak	***
OP1_Mg <sup>2+</sup> vs Zr_Mg <sup>2+</sup>	-254,2	tak	***
OP2_Mg <sup>2+</sup> vs Z_Mg <sup>2+</sup>	30,69	niw	ns
OP2_Mg <sup>2+</sup> vs S_Mg <sup>2+</sup>	-59,48	tak	*
OP2_Mg <sup>2+</sup> vs C_Mg <sup>2+</sup>	-156,7	tak	***
OP2_Mg <sup>2+</sup> vs Zr_Mg <sup>2+</sup>	-151,9	tak	***
Z_Mg <sup>2+</sup> vs S_Mg <sup>2+</sup>	-90,18	tak	***
Z_Mg <sup>2+</sup> vs C_Mg <sup>2+</sup>	-187,4	tak	***
Z_Mg <sup>2+</sup> vs Zr_Mg <sup>2+</sup>	-182,6	tak	***
S_Mg <sup>2+</sup> vs C_Mg <sup>2+</sup>	-97,24	tak	*
S_Mg <sup>2+</sup> vs Zr_Mg <sup>2+</sup>	-92,42	tak	*
C_Mg <sup>2+</sup> vs Zr_Mg <sup>2+</sup>	4,824	nie	ns

**g) jony wapniowe****Tabela 56.** Analiza normalności rozkładu dla stężeń jonów wapniowych

Test Sharpio-Wilka	OP_Ca <sup>2+</sup>	OP2_Ca <sup>2+</sup>	Z_Ca <sup>2+</sup>	S_Ca <sup>2+</sup>	C_Ca <sup>2+</sup>	Zr_Ca <sup>2+</sup>
wartość testowa-W	0,6740	0,7532	0,7853	0,7859	0,9741	0,8814
poziom istotności-P	P<0.0001	P<0.0001	P<0.0001	P<0.0001	0,9003	0,0335
rozkład normalny	nie	nie	nie	nie	tak	nie
podsumowanie poziomu istotności-p	***	***	***	***	ns	*
skośność	3,315	2,331	1,670	1,923	-0,2809	0,9934
kurtoza	15,10	6,876	2,573	3,878	-0,2773	0,4472

**Tabela 57.** Analiza różnic wartości median stężeń jonów wapniowych pomiędzy wszelkimi kombinacjami głównych matryc

Test Kruskala-Wallisa	Ca <sup>2+</sup>		
poziom istotności-P	P<0.0001		
podsumowanie poziomu istotności-p	***		
różnica między medianami statystycznie istotna	tak		
liczba porównywanych grup	6		
Test Dunna	wartość różnicy pomiędzy sumą rang	różnica sumy rang statystycznie istotna (P < 0,05)	podsumowanie
1	2	3	4
OP1_Ca <sup>2+</sup> vs OP2_Ca <sup>2+</sup>	-67,09	tak	*
OP1_Ca <sup>2+</sup> vs Z_Ca <sup>2+</sup>	-93,39	tak	***
OP1_Ca <sup>2+</sup> vs S_Ca <sup>2+</sup>	-232,5	tak	***



**Tabela 58.** ciąg dalszy

1	2	3	4
OP1_Ca <sup>2+</sup> vs C_Ca <sup>2+</sup>	-280,7	tak	***
OP1_Ca <sup>2+</sup> vs Zr_Ca <sup>2+</sup>	-230,6	tak	***
OP2_Ca <sup>2+</sup> vs Z_Ca <sup>2+</sup>	-26,29	nie	ns
OP2_Ca <sup>2+</sup> vs S_Ca <sup>2+</sup>	-165,4	tak	***
OP2_Ca <sup>2+</sup> vs C_Ca <sup>2+</sup>	-213,6	tak	***
OP2_Ca <sup>2+</sup> vs Zr_Ca <sup>2+</sup>	-163,5	tak	***
Z_Ca <sup>2+</sup> vs S_Ca <sup>2+</sup>	-139,1	tak	***
Z_Ca <sup>2+</sup> vs C_Ca <sup>2+</sup>	-187,3	tak	***
Z_Ca <sup>2+</sup> vs Zr_Ca <sup>2+</sup>	-137,3	tak	***
S_Ca <sup>2+</sup> vs C_Ca <sup>2+</sup>	-48,16	nie	ns
S_Ca <sup>2+</sup> vs Zr_Ca <sup>2+</sup>	1,860	nie	ns
C_Ca <sup>2+</sup> vs Zr_Ca <sup>2+</sup>	50,01	nie	ns

**h) jony fluorkowe****Tabela 59.** Analiza normalności rozkładu dla stężeń jonów fluorkowych

Test Sharpio-Wilka	OP_F <sup>-</sup>	OP2_F <sup>-</sup>	Z_F <sup>-</sup>	S_F <sup>-</sup>	C_F <sup>-</sup>	Zr_F <sup>-</sup>
wartość testowa-W	0,6600	0,3741	0,6876	0,1663	0,8246	0,8426
poziom istotności-P	P<0.0001	P<0.0001	P<0.0001	P<0.0001	0,0059	0,0083
rozkład normalny	nie	nie	nie	nie	nie	nie
podsumowanie	***	***	***	***	**	**
poziomu istotności-p						
skośność	2,976	5,159	2,848	7,607	0,9923	1,304
kurtoza	11,01	31,32	10,16	58,94	0,2577	0,9660

**Tabela 60.** Analiza różnic wartości median stężeń jonów fluorkowych pomiędzy wszelkimi kombinacjami głównych matryc

Test Kruskala-Wallisa	F <sup>-</sup>
poziom istotności-P	0,0040
podsumowanie poziomu	**
istotności-p	
różnica między medianami	tak
statystycznie istotna	
liczba porównywanych grup	6

Test Dunna	wartość różnicy pomiędzy sumą rang	różnica sumy rang statystycznie istotna (P < 0,05)	podsumowanie
OP1_F <sup>-</sup> vs OP2_F <sup>-</sup>	-67,60	tak	*
OP1_F <sup>-</sup> vs Z_F <sup>-</sup>	-57,44	tak	*
OP1_F <sup>-</sup> vs S_F <sup>-</sup>	-24,48	nie	ns
OP1_F <sup>-</sup> vs C_F <sup>-</sup>	-60,55	nie	ns
OP1_F <sup>-</sup> vs Zr_F <sup>-</sup>	-41,22	nie	ns
OP2_F <sup>-</sup> vs Z_F <sup>-</sup>	10,16	nie	ns
OP2_F <sup>-</sup> vs S_F <sup>-</sup>	43,12	nie	ns
OP2_F <sup>-</sup> vs C_F <sup>-</sup>	7,053	nie	ns
OP2_F <sup>-</sup> vs Zr_F <sup>-</sup>	26,38	nie	ns
Z_F <sup>-</sup> vs S_F <sup>-</sup>	32,96	nie	ns
Z_F <sup>-</sup> vs C_F <sup>-</sup>	-3,110	nie	ns
Z_F <sup>-</sup> vs Zr_F <sup>-</sup>	16,22	nie	ns
S_F <sup>-</sup> vs C_F <sup>-</sup>	-36,07	nie	ns
S_F <sup>-</sup> vs Zr_F <sup>-</sup>	-16,74	nie	ns
C_F <sup>-</sup> vs Zr_F <sup>-</sup>	19,33	nie	ns

## i) jony chlorkowe

Tabela 61. Analiza normalności rozkładu dla stężeń jonów chlorkowych

Test Sharpio-Wilka	OP_Cl <sup>-</sup>	OP2_Cl <sup>-</sup>	Z_Cl <sup>-</sup>	S_Cl <sup>-</sup>	C_Cl <sup>-</sup>	Zr_Cl <sup>-</sup>
wartość testowa-W	0,6315	0,7368	0,4238	0,5574	0,9328	0,7114
poziom istotności-P	P<0.0001	P<0.0001	P<0.0001	P<0.0001	0,2696	0,0002
rozkład normalny	nie	nie	nie	nie	Yes	nie
podsumowanie	***	***	***	***	ns	***
poziomu istotności-p						
skośność	3,294	1,952	5,776	3,862	0,8768	1,746
kurtoza	12,78	3,496	42,06	18,89	0,4769	2,117

Tabela 62. Analiza różnic wartości median stężeń jonów chlorkowych pomiędzy wszelkimi kombinacjami głównych matryc

Test Kruskala-Wallisa	CI
poziom istotności-P	P<0.0001
podsumowanie poziomu istotności-p	***
różnica między medianami statystycznie istotna	tak
liczba porównywanych grup	6

Test Dunna	wartość różnicy pomiędzy sumą rang	różnica sumy rang statystycznie istotna (P < 0,05)	podsumowanie
OP1_Cl <sup>-</sup> vs OP2_Cl <sup>-</sup>	-62,05	nie	*
OP1_Cl <sup>-</sup> vs Z_Cl <sup>-</sup>	-124,5	tak	***
OP1_Cl <sup>-</sup> vs S_Cl <sup>-</sup>	-247,3	tak	***
OP1_Cl <sup>-</sup> vs C_Cl <sup>-</sup>	-235,3	tak	***
OP1_Cl <sup>-</sup> vs Zr_Cl <sup>-</sup>	-142,4	tak	***
OP2_Cl <sup>-</sup> vs Z_Cl <sup>-</sup>	-62,49	tak	*
OP2_Cl <sup>-</sup> vs S_Cl <sup>-</sup>	-185,3	tak	***
OP2_Cl <sup>-</sup> vs C_Cl <sup>-</sup>	-173,3	tak	***
OP2_Cl <sup>-</sup> vs Zr_Cl <sup>-</sup>	-80,39	nie	ns
Z_Cl <sup>-</sup> vs S_Cl <sup>-</sup>	-122,8	tak	***
Z_Cl <sup>-</sup> vs C_Cl <sup>-</sup>	-110,8	tak	**
Z_Cl <sup>-</sup> vs Zr_Cl <sup>-</sup>	-17,90	nie	ns
S_Cl <sup>-</sup> vs C_Cl <sup>-</sup>	12,00	nie	ns
S_Cl <sup>-</sup> vs Zr_Cl <sup>-</sup>	104,9	tak	*
C_Cl <sup>-</sup> vs Zr_Cl <sup>-</sup>	92,88	nie	ns

## j) jony azotanowe (V)

Tabela 63. Analiza normalności rozkładu dla stężeń jonów azotanowych (V)

Test Sharpio-Wilka	OP_NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	OP2_NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Z_NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	S_NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	C_NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Zr_NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
wartość testowa-W	0,4788	0,4515	0,6668	0,2756	0,8802	0,8240
poziom istotności-P	P<0.0001	P<0.0001	P<0.0001	P<0.0001	0,0391	0,0044
rozkład normalny	nie	nie	nie	nie	nie	nie
podsumowanie	***	***	***	***	*	**
poziomu istotności-p						
skośność	4,962	4,453	2,263	6,492	-0,7206	0,02928
kurtoza	29,88	21,52	5,023	46,36	-0,7348	-2,015

**Tabela 64.** Analiza różnic wartości median stężeń jonów azotanowych (V) pomiędzy wszelkimi kombinacjami głównych matryc

Test Kruskala-Wallisa		NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>		
poziom istotności-P		0.0001		
podsumowanie poziomu istotności-p		***		
różnica między medianami statystycznie istotna		tak		
liczba porównywanych grup		6		
Test Dunna	wartość różnicy pomiędzy sumą rang	różnica sumy rang statystycznie istotna (P < 0,05)	podsumowanie	
OP1_NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> vs OP2_NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-38,07	nie	ns	
OP1_NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> vs Z_NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	27,36	nie	ns	
OP1_NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> vs S_NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-34,66	nie	ns	
OP1_NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> vs C_NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-37,80	nie	ns	
OP1_NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> vs Zr_NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-66,63	nie	ns	
OP2_NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> vs Z_NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	65,43	tak	**	
OP2_NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> vs S_NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	3,411	nie	ns	
OP2_NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> vs C_NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0,2692	nie	ns	
OP2_NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> vs Zr_NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-28,55	nie	ns	
Z_NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> vs S_NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-62,02	tak	**	
Z_NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> vs C_NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-65,17	nie	ns	
Z_NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> vs Zr_NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-93,99	tak	*	
S_NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> vs C_NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-3,142	nie	ns	
S_NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> vs Zr_NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-31,97	nie	ns	
C_NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> vs Zr_NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-28,82	nie	ns	

**i) jony siarczanowe (VI)****Tabela 65.** Analiza normalności rozkładu dla stężeń jonów siarczanowych (VI)

Test Shapiro-Wilka	OP_SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	OP2_SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Z_SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	S_SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	C_SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Zr_SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
wartość testowa-W	0,7515	0,7945	0,7143	0,7816	0,8689	0,9385
poziom istotności-P	P<0.0001	P<0.0001	P<0.0001	P<0.0001	0,0262	0,3011
rozkład normalny	nie	nie	nie	nie	nie	tak
podsumowanie poziomu istotności-p	***	***	***	***	*	ns
skośność	2,936	2,041	2,742	2,032	1,580	-0,2282
kurtoza	13,57	4,880	10,41	5,110	3,323	0,6569

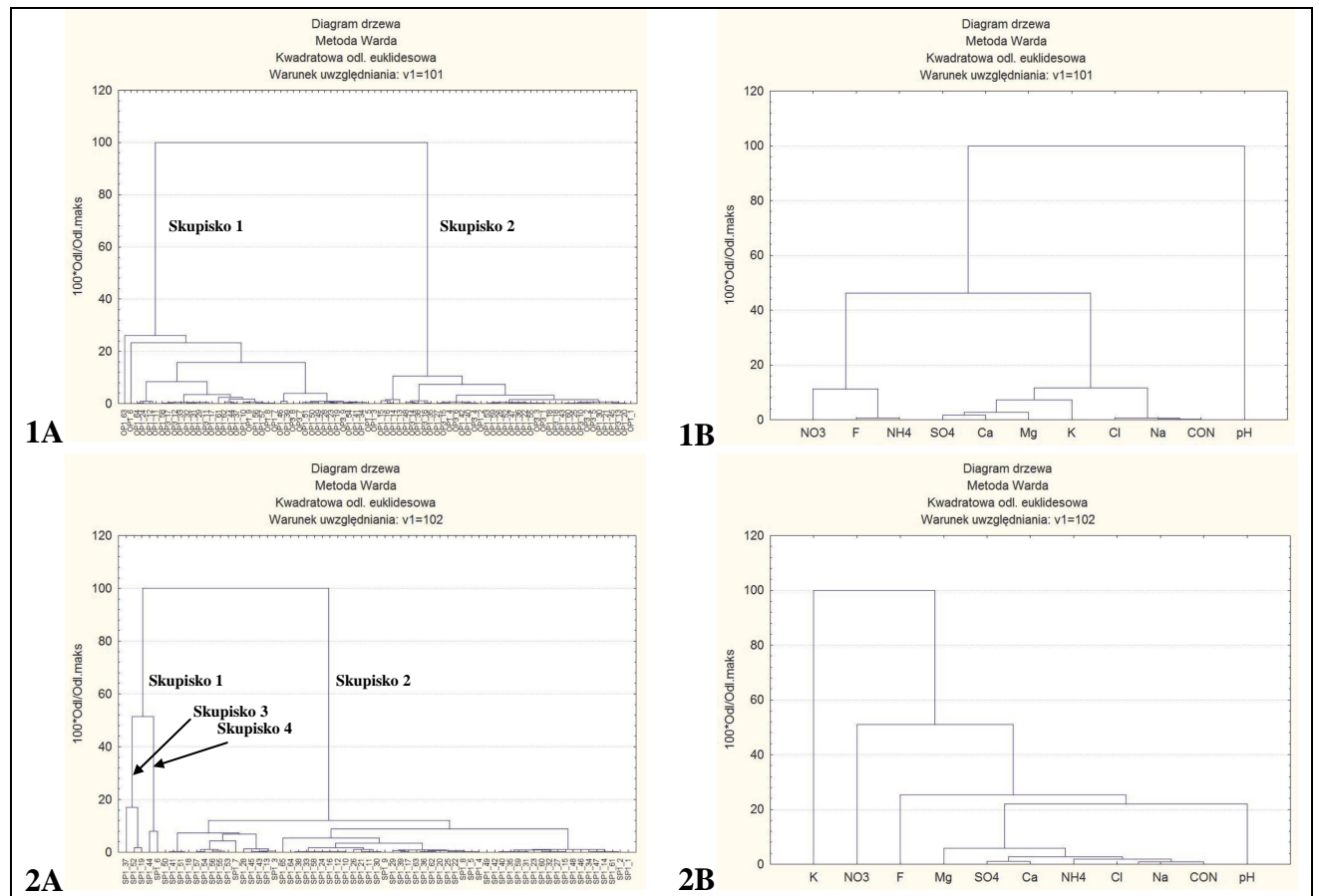
**Tabela 66.** Analiza różnic wartości median stężeń jonów chlorkowych pomiędzy wszelkimi kombinacjami głównych matryc

Test Kruskala-Wallisa		SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>		
poziom istotności-P		P<0.0001		
podsumowanie poziomu istotności-p		***		
różnica między medianami statystycznie istotna		tak		
liczba porównywanych grup		6		
Test Dunna	wartość różnicy pomiędzy sumą rang	różnica sumy rang statystycznie istotna (P < 0,05)	podsumowanie	
1	2	3	4	
OP1_SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> vs OP2_SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	-59,08	tak	*	
OP1_SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> vs Z_SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	-17,71	nie	ns	
OP1_SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> vs S_SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	-190,5	tak	***	

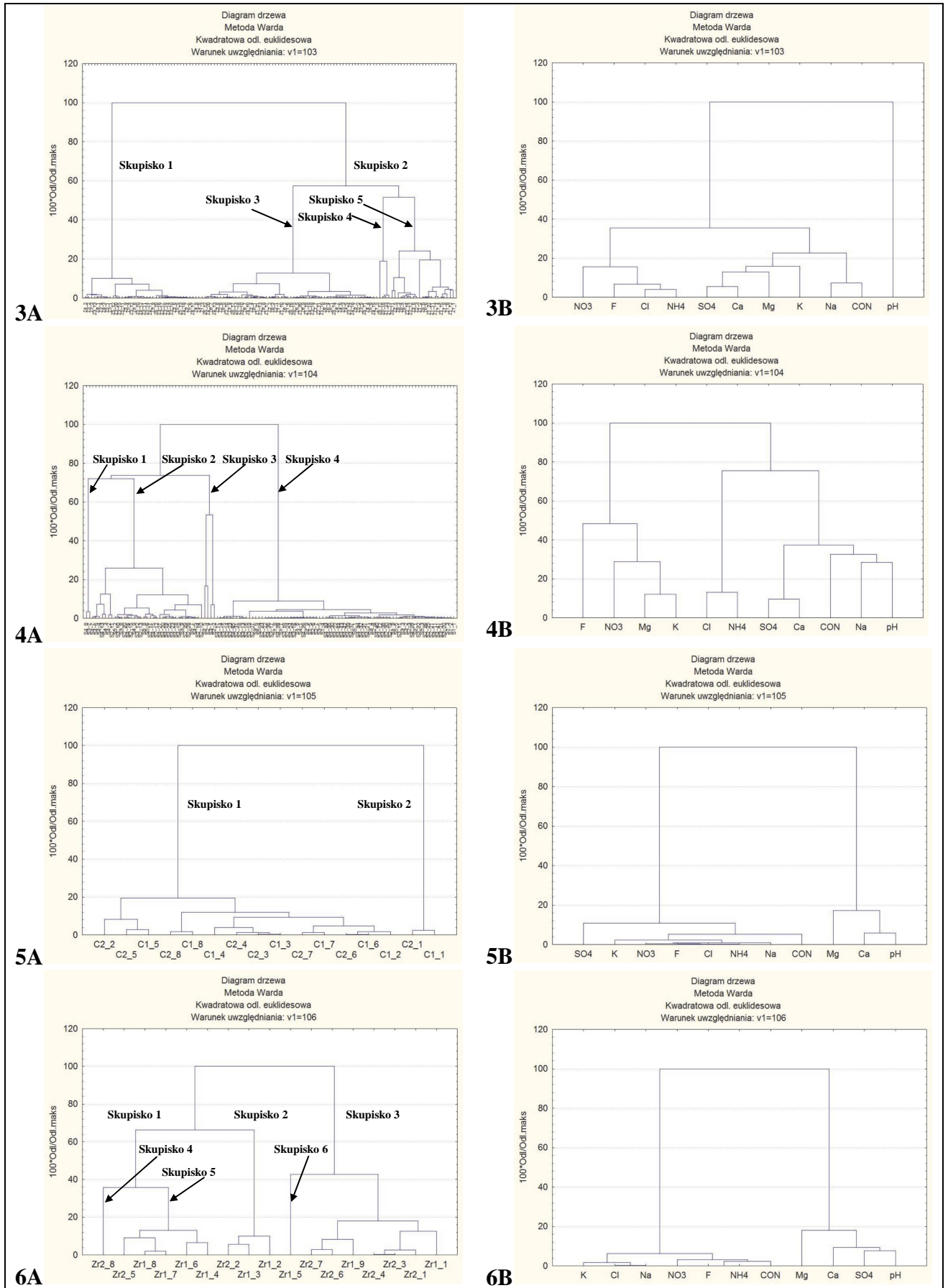
Tabela 66. ciąg dalszy

1	2	3	4
OP1_SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> vs C_SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	-209,4	tak	***
OP1_SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> vs Zr_SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	-224,0	tak	***
OP2_SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> vs Z_SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	41,37	nie	ns
OP2_SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> vs S_SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	-131,4	tak	***
OP2_SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> vs C_SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	-150,4	tak	***
OP2_SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> vs Zr_SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	-164,9	tak	***
Z_SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> vs S_SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	-172,7	tak	***
Z_SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> vs C_SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	-191,7	tak	***
Z_SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> vs Zr_SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	-206,3	tak	***
S_SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> vs C_SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	-18,98	nie	ns
S_SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> vs Zr_SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	-33,51	nie	ns
C_SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> vs Zr_SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	-14,53	nie	ns

## ZAŁĄCZNIK 2



Rysunek 70. Diagramy wiązki podobieństw obiektów (A) i cech (B): 1- wody opadowe, 2- wody podkoronowe



Rysunek 71. Diagramy wiązkowe podobieństw obiektów (A) i cech (B): 3- zbiorniki bezodpływowe, 4- wody spływne z ulic 5- cieki melioracyjne, 6- wody źródlane

