



# ROZPRAWA DOKTORSKA

Wydział Chemii

Zakład Analizy Śladowej

**Opracowanie metody poboru próbek i analizy wybranych zanieczyszczeń  
środowiska za pomocą urządzeń pomiarowych sprzężonych z bezzałogowym  
statkiem powietrznym**

*Development of a method for sampling and analysis of selected environmental  
pollutants using measuring devices coupled to an unmanned aerial vehicle*

**Michał Adamski**

**Rok wykonania - 2024**

*Praca przedłożona Radzie Naukowej Dyscypliny Nauki Chemiczne*

*Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu*

*celem uzyskania stopnia doktora nauk chemicznych.*

Promotor: prof. UAM dr hab. inż. Agata Dąbrowska

*Na wstępie pragnę złożyć serdeczne podziękowania mojej Promotor,  
**Pani prof. UAM dr hab. Agacie Dąbrowskiej**, za nieocenione  
wsparcie, ogromną cierpliwość oraz cenne wskazówki, które pozwoliły  
mi zrealizować niniejszą rozprawę doktorską.*

*Szczególne podziękowania kieruję także do  
**Pana prof. dr hab. inż. Adama Dąbrowskiego**, którego wiedza,  
doświadczenie oraz otwartość były nieocenionym wsparciem w  
trakcie realizacji projektu badawczego.*

*Dziękuję **mgr. Karolinie Brończyk** oraz **dr inż. Adamowi Konieczce** za  
pomoc merytoryczną, a także za stworzenie przyjaznej i motywującej  
atmosfery w trakcie pracy nad doktoratem. Ich życzliwość i  
zaangażowanie były dla mnie nieocenioną pomocą.*

*Dziękuję także **Panu Piotrowi Walczakowi** za inspirację i motywację  
do podjęcia tej wyjątkowej drogi naukowej.*

*Pracę tę dedykuję swojej Rodzinie,  
a w szczególności **Rodzicom**.*

### **Streszczenie**

Rozprawa doktorska miała na celu opracowanie oraz optymalizację skutecznej metody analizy próbek powietrza pobieranych za pomocą aparatury sprzężonej z bezzałogowym statkiem powietrznym (BSP), ze szczególnym uwzględnieniem związków karbonylowych, w tym aldehydów. Związki te odgrywają kluczową rolę jako markery zanieczyszczenia powietrza, ponieważ ich obecność jest powszechna zarówno w wyniku działalności człowieka, jak i naturalnych procesów atmosferycznych. Wysoka toksyczność aldehydów, zwłaszcza formaldehydu i acetaldehydu, sprawia, że ich monitorowanie ma bezpośrednie znaczenie dla zdrowia publicznego. Ponadto związki karbonylowe są wysoce polarne i labilne, co stanowi wyzwanie w kontekście ich precyzyjnej analizy, wymagając zaawansowanych technik analitycznych.

Opracowano i zintegrowano aparaturę do pobierania próbek powietrza z BSP, a także zoptymalizowano metodykę pobierania próbek gazowych. Kluczowym elementem pracy było zastosowanie zaawansowanych technik chromatograficznych oraz metod przygotowania próbek, takich jak derywatywacja i dyspersyjna mikroekstrakcja ciecz-ciecz (DLLME) i jej modyfikacja (DLLME-SFO). Proces derywatywacji umożliwił przekształcenie lotnych związków karbonylowych w bardziej trwałe i łatwe do analizy pochodne, natomiast technika DLLME-SFO pozwoliła na efektywną ekstrakcję analitów przy minimalnym zużyciu rozpuszczalników. W laboratorium przeprowadzono szczegółową analizę chemiczną pobranych próbek z wykorzystaniem metod chromatografii gazowej w układzie z selektywnym detektorem wychwytu elektronów (GC-ECD). W ramach realizacji badań stosowano czujniki elektrochemiczne, które umożliwiały pomiary w czasie rzeczywistym. Wyniki pomiarów były porównywane z wynikami uzyskiwanymi techniką chromatograficzną w laboratorium stacjonarnym.

### **Słowa kluczowe**

bezzałogowy statek powietrzny (BSP), związki karbonylowe, monitoring jakości powietrza, lotne związki organiczne (LZO), technika DLLME-SFO, analiza chromatograficzna, zanieczyszczenia powietrza, czujniki elektrochemiczne, derywatywacja, próbki powietrza.

## **Abstract**

The dissertation aimed to develop and optimise an effective method for the analysis of air samples collected with an unmanned aerial vehicle (BSP)-coupled apparatus, with a particular focus on carbonyl compounds, including aldehydes. These compounds play a key role as markers of air pollution, as their presence is widespread both as a result of human activities and natural atmospheric processes. The high toxicity of aldehydes, especially formaldehyde and acetaldehyde, makes their monitoring of direct relevance to public health. In addition, carbonyl compounds are highly polar and labile, which poses a challenge for their precise analysis, requiring advanced analytical techniques.

A BSP air sampling apparatus was developed and integrated, and the gas sampling methodology was optimised. A key element of the work was the application of advanced chromatographic techniques and sample preparation methods, such as derivatisation and dispersive liquid-liquid microextraction (DLLME) and its modification (DLLME-SFO). The derivatisation process allowed the conversion of volatile carbonyl compounds into more stable and easily analysable derivatives, while the DLLME-SFO technique allowed efficient extraction of analytes with minimal solvent consumption. In the laboratory, detailed chemical analysis of collected samples was performed using gas chromatography methods in a selective electron capture detector (GC-ECD) system. Electrochemical sensors were used in the implementation of the study, which allowed real-time measurements. The results of the measurements were compared with those obtained using the chromatographic technique in a benchtop laboratory.

## **Keywords**

unmanned aerial vehicle (UAV), carbonyl compounds, air quality monitoring, volatile organic compounds (VOCs), DLLME-SFO technique, chromatographic analysis, air pollutants, electrochemical sensors, derivatization, air samples.

## Wykaz akronimów

AAS	Spektrometria absorpcyjna atomowa (Atomic Absorption Spectroscopy)
AQI	Indeks jakości powietrza (Air quality index)
ATR	Spektroskopia osłabionego całkowitego odbicia w podczerwieni (Attenuated Total Reflectance)
BOA	Chlorek benzoylu (Benzoyl chloride)
BSP	Bezzałogowy statek powietrzny
CCA	Amerykańska ustawa o czystym powietrzu (Clean Air Act)
CO <sub>2</sub> eq	Dwutlenek węgla ekwiwalent
DBP	Produkty uboczne dezynfekcji (Disinfection By-Products)
DCPH	2,4-Dichlorofenylhydrazyna (2,4-Dichlorophenylhydrazine)
DES	Głębokie rozpuszczalniki eutektyczne (Deep Eutectic Solvent)
DLLME	Dyspersyjna mikroekstrakcja w układzie ciecz-ciecz (Dispersive liquid-liquid microextraction)
DLLME-SFO	Dyspersyjna mikroekstrakcja ciecz-ciecz oparta na zestalaniu unoszącej się kropli organicznej (Dispersive liquid-liquid microextraction based on solidification of floating organic droplet)
DNA	Kwas deoksyrybonukleinowy (deoxyribonucleic acid)
DNPH	2,4-dinitrofenylohydrazyna (2,4-Dinitrophenylhydrazine)
DNPH	2,4-Dinitrofenylohydrazyna (2,4-Dinitrophenylhydrazine)
DNSH	2,4-Dinitrobenzenosulfonylhydrazyna (2,4-Dinitrobenzenesulfonylhydrazine)
EC	Czujnik elektrochemiczny (Electrochemical sensor)
EPA	Agencja Ochrony Środowiska Stanów Zjednoczonych (Environmental Protection Agency)
FTIR	Spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera (Fourier Transform Infrared Spectroscopy)
GC	Chromatografia gazowa (Gas chromatography)
GC-ECD	Chromatografia gazowa sprzężona z detektorem wychwytu elektronów (Gas chromatography coupled with electron capture detector)

GC-MS	Chromatografia gazowa sprzężona ze spektrometrią mas (Gas Chromatography-Mass Spectrometry)
GIOS	Główny Inspektorat Ochrony Środowiska
HPLC	High-Performance Liquid Chromatography (Chromatografia cieczowa wysokosprawna)
HS	Zatężanie analitów z fazy nadpowierzchniowej (Head-Space)
ICP-MS	Spektrometria mas z jonizacją w plazmie sprzężonej indukcyjnie (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry)
IL	Ciecze jonowe (Ionic Liquid)
ITEX	Ekstrakcja w rurce (In-Tube Extraction)
LEL	Dolna granica wybuchowości (Lower Explosive Limit)
LIF	Fluorescencja wywołana laserem (Laser-induced fluorescence)
LLE	Ekstrakcja ciecz-ciecz (Liquid-Liquid Extraction)
LS-MS	Spektrometria mas z jonami wtórnymi w cieczy (Liquid Secondary Ion Mass Spectrometry)
LZO	Lotne związki organiczne
MOS	Czujnik półprzewodnikowy z tlenków metali (Metal Oxide Semiconductor Sensors)
NAAQS	Krajowe Standardy Jakości Powietrza w Stanach Zjednoczonych (National Ambient Air Quality Standards)
NDIR	Niedyspersyjne czujniki podczerwieni (Non-Dispersive Infrared)
NIR	Bliska podczerwień (Near infrared)
NOM	Naturalna materia organiczna (Natural Organic Matter)
OES	Spektroskopia emisji optycznej (Optical Emission Spectroscopy)
OTC	Stężenia progowe zapachu (Odor Threshold Concentration)
PET	Tereftalan polietylenu (Polyethylene Terephthalate)
PFBHA	Chlorowodorek o-(2,3,4,5,6-pentafluorobenzyl) hydroksyloaminy (Pentafluorobenzylhydroxylamine)
PFBOA	O-(2,3,4,5,6-pentafluorobenzyl) hydroksylamina (Perfluorobutyrate)
PFPH	Pentafluorofenylhydrazyna (Pentafluorophenylhydrazine)
PID	Czujnik fotojonizacyjny (Photoionization Detector)

PLLZO	Półlotne związki organiczne
PM	Pyły zawieszone (particulate matter)
PPB	Części na miliard (Parts Per Billion)
PPM	Części na milion (Parts Per Million)
PPT	Część na bilion (Parts Per Trillion)
SPE	Ekstrakcja do fazy stałej (Solid-Phase Extraction)
SPME	Mikroekstrakcja do fazy stałej (Solid Phase Microextraction)
SUPRAS	Ekstrakcja cieczą nadkrytyczną z użyciem adsorbentu odwrotno-fazowego (SUPERcritical Fluid Extraction with Reverse-Phase Adsorbent)
TCPH	2,4,6-Trichlorofenylhydrazyna (2,4,6-Trichlorophenylhydrazine)
TOC	Całkowity węgiel organiczny (Total organic carbon)
TOF-MS	Spektrometria mas z czasem przelotu (Time of Flight - Mass Spectrometry)
UEL	Górna granica wybuchowości (Upper Explosive Limit)
UV-Vis-NIR	Spektroskopia absorpcyjna w ultrafiolecie i bliskiej podczerwieni (Ultraviolet-Visible-Near Infrared Spectroscopy)
WHO	Światowa Organizacja Zdrowia (World Health Organization)
WWA	Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne
XRF	Fluorescencja rentgenowska (X-ray fluorescence)



## Spis treści

<b>1</b>	<b>WSTĘP</b> .....	<b>11</b>
<b>2</b>	<b>CZĘŚĆ LITERATUROWA</b> .....	<b>13</b>
2.1	CHARAKTERYSTYKA I ŹRÓDŁA ZANIECZYSZCZEŃ POWIETRZA.....	13
<b>50µG/M<sup>3</sup>*</b>	.....	<b>15</b>
2.2	CHARAKTERYSTYKA ALDEHYDÓW JAKO MARKERÓW ZANIECZYSZCZEŃ ŚRODOWISKA.....	17
2.2.1	<i>Charakterystyka aldehydów</i> .....	18
2.2.2	<i>Źródła aldehydów, naturalne oraz pochodzenia antropogenicznego</i> .....	20
2.3	DOPUSZCZALNE KONCENTRACJE ZANIECZYSZCZEŃ POWIETRZA W ASPEKTCIE REGULACJI PRAWNYCH. ....	22
2.4	TRADYCYJNE I NOWOCZESNE METODY MONITOROWANIA JAKOŚCI POWIETRZA .....	28
2.4.1	<i>Znaczenie monitoringu jakości powietrza</i> .....	28
2.4.2	<i>Stacjonarne stacje monitorowania i tradycyjne metody analizy jakości powietrza</i> .....	29
2.4.3	<i>Wykorzystanie bezzałogowych statków powietrznych w monitoringu jakości powietrza (metody off-line, on-line)</i> .....	32
2.4.4	<i>Rodzaje oraz charakterystyka czujników nisko-kosztowych stosowanych w monitoringu jakości powietrza</i> .....	41
2.5	METODY ANALITYCZNE I TECHNIKI PRZYGOTOWANIA PRÓBEK W ANALIZIE ZANIECZYSZCZEŃ POWIETRZA .....	48
2.5.1	<i>Metody i techniki analityczne w oznaczaniu próbek powietrza</i> .....	48
2.5.2	<i>Technika derywatywacji</i> .....	56
2.5.3	<i>Metody ekstrakcyjne ze szczególnym uwzględnieniem techniki DLLME</i> .....	58
<b>3</b>	<b>CEL I ZAKRES PRACY</b> .....	<b>62</b>
<b>4</b>	<b>CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA</b> .....	<b>63</b>
4.1	APARATURA, ODCZYNNIKI ORAZ CHARAKTERYSTYKA PRÓBEK UŻYTYCH W BADANIACH LABORATORYJNYCH .....	63
4.1.1	<i>Aparatura</i> .....	63
4.1.2	<i>Odczynniki</i> .....	65
4.1.3	<i>Charakterystyka próbek i przygotowanie do analizy w laboratorium stacjonarnym</i> .....	66
4.2	OPRACOWANIE URZĄDZENIA DO POBIERANIA PRÓBEK POWIETRZA SPRZĘŻONEGO Z BEZZAŁOGOWYM STATKIEM POWIETRZNYM (BSP) .....	67
4.2.1	<i>Specyfikacja techniczna bezzałogowego statku powietrznego (BSP)</i> .....	68
4.2.2	<i>Opis i budowa aparatury kontrolno-pomiarowej do poboru i analizy próbek powietrza</i> .....	70
4.2.3	<i>Wybór i charakterystyka zastosowanych czujników elektrochemicznych</i> .....	75
4.2.4	<i>Opis działania aparatury kontrolno-pomiarowej sprzężonej z BSP</i> .....	78
<b>5</b>	<b>DYSKUSJA WYNIKÓW</b> .....	<b>80</b>
5.1	BADANIA LABORATORYJNE .....	81
5.1.1	<i>Pobór próbek powietrza do dalszej analizy w laboratorium stacjonarnym przy użyciu aparatury kontrolno – pomiarowej</i> .....	81
5.1.2	<i>Desorpcja analitów ze złoża rurek sorpcyjnych</i> .....	84
5.1.3	<i>Procedura derywatywacji próbek</i> .....	85

5.1.4	Zastosowanie dyspersyjnej mikroekstrakcji ciecz-ciecz (DLLME-SFO, Dispersive Liquid-Liquid Microextraction based on Solidification of Floating Organic Droplet).....	88
5.1.5	Przygotowanie wzorców aldehydów .....	91
5.1.6	Analiza chromatograficzna (GC-ECD).....	94
5.1.7	Analiza chromatograficzna (GC-MS) .....	96
5.1.8	Wyniki analiz chromatograficznych (GC-ECD) próbek środowiskowych .....	97
5.1.9	Wyniki oznaczeń aldehydów z wykorzystaniem techniki DLLME-SFO.....	100
5.2	ZASTOSOWANIE CZUJNIKÓW ELEKTROCHEMICZNYCH .....	101
5.2.1	Wykorzystanie czujników elektrochemicznych i metod chromatograficznych w analizie emisji zanieczyszczeń z materiałów opakowaniowych .....	101
5.2.2	Oznaczanie zanieczyszczeń w spalinach samochodowych z użyciem aparatury kontrolno-pomiarowej.....	110
5.2.3	Pomiary stacjonarne zanieczyszczeń powietrza .....	117
<b>6</b>	<b>PODSUMOWANIE I WNIOSKI .....</b>	<b>120</b>
6.1	REZULTATY PRZEPROWADZONYCH BADAŃ .....	120
6.1.1	Opracowanie procedury analitycznej.....	120
6.1.2	Opracowanie aparatury kontrolno-pomiarowej do pobierania próbek, sprzężonej z bezzatogowym statkiem powietrznym (BSP).....	121
6.2	POTENCJALNE ZASTOSOWANIA OPRACOWANEJ METODY POBORU PRÓBEK I ANALIZY WYBRANYCH ZANIECZYSZCZEŃ W RÓŻNYCH KONTEKSTACH MONITOROWANIA ŚRODOWISKA .....	122
<b>7</b>	<b>LITERATURA .....</b>	<b>123</b>
<b>8</b>	<b>SPIS RYSUNKÓW .....</b>	<b>136</b>
<b>9</b>	<b>SPIS TABEL .....</b>	<b>139</b>
	<b>DORÓBEK NAUKOWY .....</b>	<b>140</b>

# 1 Wstęp

Ze względu na wpływ emisji związków chemicznych pochodzenia zarówno antropogenicznego, jak i naturalnego, skład atmosfery ulega ciągłym zmianom. Substancje chemiczne uwalniane do atmosfery wpływają na jakość powietrza, co z kolei oddziałuje na zdrowie ludzi i zwierząt [1]. Znaczne ilości szkodliwych substancji powstają podczas spalania paliw stałych, w procesach przemysłowych oraz w wyniku intensywnego transportu drogowego i lotniczego. W aglomeracjach miejskich szczególnie uciążliwa jest niska emisja gazów i pyłów zawieszonych (PM10, PM2.5), której źródło znajduje się na wysokości do 30 metrów. Powoduje ona znaczące pogorszenie jakości powietrza w skali lokalnej. Wiele związków emitowanych do atmosfery, przykładowo takich jak benzen i benzo[a]piren, z grupy wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA), ma również właściwości rakotwórcze [2].

Korelacja między niską jakością powietrza a negatywnymi skutkami zdrowotnymi została jednoznacznie potwierdzona [1 - 5]. Zanieczyszczenie powietrza przyczynia się przede wszystkim do chorób górnych dróg oddechowych, takich jak przewlekłe zapalenie oskrzeli, niewydolność oddechowa oraz choroby alergiczne, a także może prowadzić do rozwoju schorzeń układu krążenia. Oprócz negatywnego wpływu na zdrowie ludzi i innych organizmów żywych, substancje toksyczne uwalniane podczas emisji gazów i pyłów powodują również zakwaszenie i zanieczyszczenie gleb oraz wód metalami ciężkimi. Zjawisko to prowadzi także do zmniejszenia plonów rolnych przez bezpośrednie oddziaływanie na rośliny oraz ograniczenie przenikania światła słonecznego do powierzchni gruntu, jak również do zwiększonego nagrzewania się atmosfery, co skutkuje ogólnym wzrostem temperatury i wpływa na zmiany klimatyczne na Ziemi [6].

Te skutki podkreślają konieczność ciągłego monitorowania jakości powietrza [7]. Dotychczasowe pomiary realizowane są najczęściej przez stacjonarne stacje pomiarowe, które wykorzystują urządzenia działające w oparciu o metody referencyjne. Niestety, ich liczba jest często ograniczona, co skutkuje niewystarczającą gęstością danych, zwłaszcza na obszarach o zmiennej charakterystyce zanieczyszczenia powietrza, takich jak aglomeracje miejskie. Pomiary wykonywane za pomocą załogowych samolotów i satelitów są również stosowane, jednak charakteryzują się one stosunkowo niską rozdzielczością przestrzenną i czasową, co sprawia, że mogą być nieodpowiednie do zastosowań lokalnych i regionalnych. Dodatkowo, koszty sprzętu i jego obsługi w obu tych metodach są wysokie, co ogranicza ich użycie do sporadycznych testów, a nie rutynowych analiz na dużą skalę. Ponadto, pomiary w pobliżu źródeł zanieczyszczeń nie zawsze są możliwe, ponieważ mogą być zbyt niebezpieczne lub ryzykowne dla osób dokonujących pomiarów lub pobierających próbki do analizy.

Ze względu na te ograniczenia, coraz częściej bada się możliwość adaptacji bezzałogowych statków powietrznych (BSP) do przenoszenia sprzętu kontrolno-pomiarowego w celu zbierania danych w czasie rzeczywistym z wielu punktów lub pobierania próbek do analizy w laboratorium stacjonarnym [8]. BSP są szczególnie użyteczne w niebezpiecznych lub trudno dostępnych miejscach, gdzie wymagane są szczegółowe informacje na temat rozkładu aerozoli i stężeń zanieczyszczeń gazowych w celu oceny ich

wpływu na zdrowie ludzi i środowisko. Dzięki swojej mobilności, mogą być wykorzystywane zarówno do badań na większych obszarach, jak i do analizy punktowych źródeł emisji, umożliwiając uzyskanie większej ilości danych pomiarowych w porównaniu do tradycyjnych metod. To z kolei pozwala na bardziej precyzyjne określenie poziomu zagrożenia i jego źródła w określonym czasie i przestrzeni. Główne zalety małych, lekkich bezzałogowych statków powietrznych to ich stosunkowo niski koszt, łatwość obsługi oraz możliwość adaptacji do różnych zastosowań, w tym pomiarów atmosferycznych [9].

## 2 Część literaturowa

### 2.1 Charakterystyka i źródła zanieczyszczeń powietrza

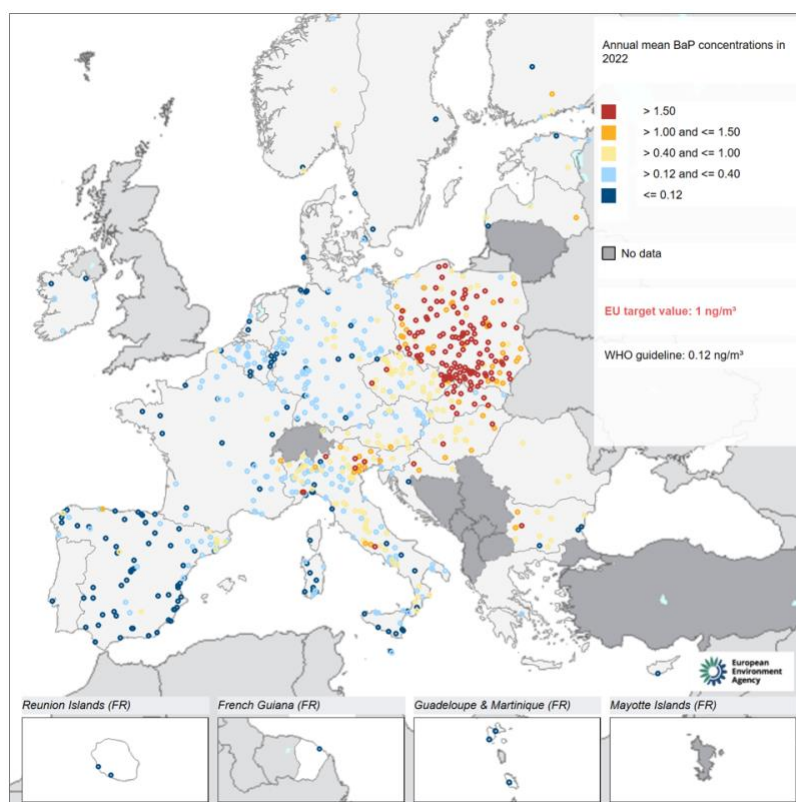
Zanieczyszczenia powietrza spowodowane jest uwalnianiem szkodliwych związków chemicznych do atmosfery. Źródła emisji zanieczyszczeń mogą być zarówno pochodzenia antropogenicznego takich jak przemysł, transport, spalanie paliw kopalnych, rolnictwo jak i wynikiem naturalnych procesów zachodzących na Ziemi: erozja gleby, wybuchy wulkanów, emisje z roślinności, pożary lasów [10]. Stanowią one różnorodną grupę substancji chemicznych, fizycznych i biologicznych, które mogą negatywnie wpływać na zdrowie ludzi, zwierząt i roślin, a także na stan środowiska. Znaczne ilości szkodliwych substancji są generowane podczas spalania paliw stałych, w procesach przemysłowych oraz w wyniku intensywnego transportu drogowego i lotniczego. W obszarach miejskich szczególnie uciążliwa jest niska emisja gazów i pyłów zawieszonych (PM 10, PM 2,5), czyli emisja, której źródło znajduje się na wysokości nie większej niż 30 metrów. Powoduje to znaczące pogorszenie jakości powietrza w skali lokalnej [11, 12].

Zanieczyszczenia powietrza atmosferycznego można sklasyfikować według stanu skupienia na: zanieczyszczenia gazowe, pyły zawieszane i aerozole [12]. Do najbardziej charakterystycznych zanieczyszczeń gazowych należą między innymi tlenki azotu ( $\text{NO}_x$ ), których głównymi źródłami są procesy spalania paliw w silnikach samochodowych oraz w przemyśle (spalanie paliw kopalnych w elektrowniach).  $\text{NO}_x$  są prekursorami tworzenia ozonu troposferycznego i kwasów azotowych, które przyczyniają się do zakwaszenia środowiska. Dwutlenek azotu  $\text{NO}_2$  uszkadza komórki układu immunologicznego w płucach i powoduje zwiększenie podatności na infekcje układu oddechowego. Długotrwałe narażenie zwiększa ryzyko chorób układu oddechowego. Z kolei dwutlenek siarki ( $\text{SO}_2$ ), jeden z najbardziej rozpowszechnionych gazów zanieczyszczających powietrze atmosferyczne, powstaje głównie podczas spalania paliw kopalnych zawierających siarkę, takich jak węgiel i ropa naftowa.  $\text{SO}_2$  jest prekursorem kwasu siarkowego, który prowadzi do powstawania kwaśnych deszczy. Wysokie stężenia  $\text{SO}_2$  wpływają niekorzystnie na układ oddechowy, uszkadzając nabłonek dróg oddechowych (nos, gardło, płuca) oraz powodując ich zwężenie. Do grupy zanieczyszczeń gazowych należą również tlenki węgla. Tlenek węgla (CO) jest produktem niepełnego spalania paliw. Długotrwała ekspozycja na działanie CO wywołuje zmiany w układzie naczyniowo-sercowym. CO łączy się z hemoglobina we krwi uniemożliwiając prawidłowy transport tlenu, zwiększa ryzyko wywołania napadu dławicy sercowej, zawału mięśnia sercowego, zaburzenia rytmu i obniżenia progu pobudliwości dla migotania komór. Obniża również odporność organizmu. Dwutlenek węgla ( $\text{CO}_2$ ) choć naturalnie występujący w atmosferze, jego nadmierne emisje pochodzą z działalności przemysłowej, transportu oraz spalania paliw kopalnych.  $\text{CO}_2$  jest głównym gazem cieplarnianym przyczyniającym się do globalnego ocieplenia [6,10,12].

Do grupy związków szczególnie niebezpiecznych należą lotne związki organiczne (LZO). Lotne związki organiczne (LZO) stanowią grupę związków chemicznych, które charakteryzują się wysoką prężnością pary i łatwością wchodzenia w fazę gazową przy normalnych warunkach atmosferycznych. Związki te

są szczególnie niebezpieczne ze względu na ich szerokie źródła emisji oraz zdolność do akumulacji w środowisku. Pochodzą one głównie z procesów parowania paliw, rozpuszczalników oraz różnorodnych procesów przemysłowych. Istotnym przedstawicielem tej grupy są Wielopierścieniowe Węglowodory Aromatyczne (WWA) [2], które występują w węglu oraz produktach ropopochodnych. WWA dostają się do atmosfery na skutek niekompletnego spalania paliw stałych i płynnych, a także w wyniku spalania śmieci. W związku z tym, szczególnie w miejscach, gdzie spalanie tych materiałów jest powszechne, ich stężenie w powietrzu może być niebezpiecznie wysokie.

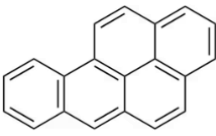
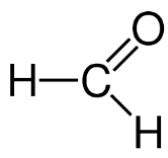
Wśród związków należących do tej grupy najczęściej spotykanymi są benzo[a]piren i naftalen, które charakteryzują się szczególną toksycznością. Benzo[a]piren (BaP) jest jednym z najbardziej rozpowszechnionych kancerogenów atmosferycznych [13]. Powstaje on głównie podczas spalania paliw stałych, takich jak węgiel i drewno, które są wykorzystywane do celów grzewczych. Oprócz tego, mniejsze ilości tego związku emitowane są również w wyniku działalności przemysłowej oraz spalania odpadów rolniczych. Wysokie stężenia benzo[a]pirenu stwierdzono szczególnie w krajach, gdzie używanie węgla i innych paliw stałych do ogrzewania budynków mieszkalnych jest powszechne, co dotyczy zwłaszcza regionów Europy Wschodniej oraz Włoch (Rysunek 1) [14]. Problem ten ma szczególne znaczenie w kontekście ochrony zdrowia publicznego, gdyż benzo[a]piren, jako związek kancerogeny, wykazuje silne działanie mutagenne oraz genotoksyczne, co czyni go jednym z najgroźniejszych zanieczyszczeń atmosferycznych. Naftalen, drugi z szeroko rozpowszechnionych przedstawicieli WWA, również stanowi poważne zagrożenie dla zdrowia ludzi, wykazując właściwości drażniące i toksyczne.



Rysunek 1. Średnie stężenie BaP w Europie w 2022 roku ( $\text{ng}/\text{m}^3$ ) [14]

Długotrwałe narażenie na wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA) może prowadzić do poważnych skutków zdrowotnych, w tym do rozwoju katarakty, uszkodzenia narządów wewnętrznych, takich jak nerki i wątroba, a także do niewydolności układu odpornościowego oraz wzrostu ryzyka wystąpienia nowotworów. Ekspozycja na te związki ma również negatywny wpływ na rozwój dzieci, hamując ich rozwój mentalny, co potwierdzają liczne badania [2]. Z kolei formaldehyd (aldehyd mrówkowy, HCHO) jest organicznym związkiem chemicznym, który powstaje w wyniku reakcji silnych utleniaczy, takich jak ozon, z substancjami organicznymi, np. tworzywami sztucznymi oraz w trakcie reakcji spalania. W środowisku człowieka formaldehyd działa szkodliwie poprzez zakłócanie syntezy białek, które są niezbędne dla prawidłowego funkcjonowania organizmu, co prowadzi do licznych dysfunkcji na poziomie komórkowym. Ponadto, substancja ta wykazuje depresyjny wpływ na układ nerwowy oraz klasyfikowana jest jako potencjalny alergen, co może wywoływać reakcje alergiczne [15, 16]. Formaldehyd, podobnie jak benzo[a]piren, wykazuje także silne działanie kancerogenne oraz genotoksyczne, przyczyniając się do uszkodzeń DNA i zwiększając ryzyko rozwoju nowotworów u ludzi [13]. Ogólna charakterystyka obu związków, w tym ich właściwości toksykologiczne oraz dopuszczalne stężenia w wodzie i powietrzu, została szczegółowo przedstawiona w Tabeli 1 [17].

Tabela 1. Dopuszczalne stężenia benzo(a)pirenu i formaldehydu w powietrzu i wodzie

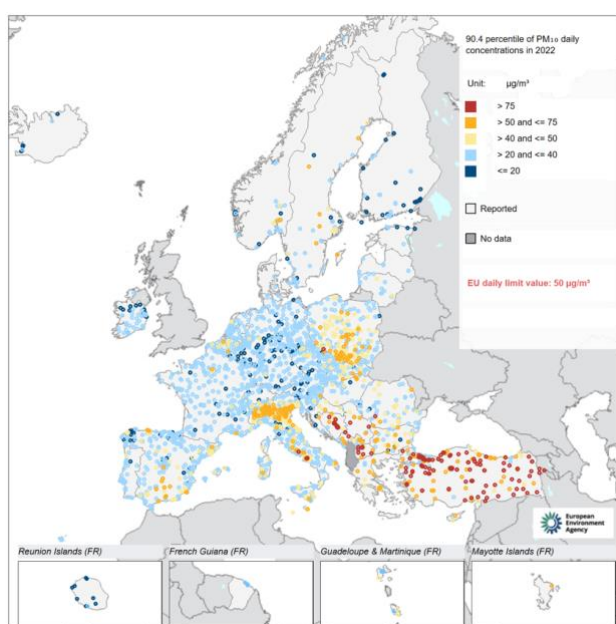
Związek	Wzór strukturalny	Masa molowa [g/mol]	Dopuszczalna zawartość w powietrzu	Dopuszczalna zawartość w wodzie przeznaczonej do picia
Benzo(a)piren	$C_{20}H_{12}$ 	252,3	1 ng/m <sup>3</sup>	0,01 µg/l
Formaldehyd	$HCHO$ 	30,0	50µg/m <sup>3</sup> *	-

\*jedenrazowo w ciągu 20 minut

Kolejną grupę ważnych zanieczyszczeń powietrza stanowią pyły zawieszane (PM), będące między innymi jednym z głównych zanieczyszczeń wchodzących w skład smogu w Polsce [18]. Składają się z mieszaniny cząstek zawieszonych w powietrzu, będących mieszaniną substancji organicznych i nieorganicznych. Mogą adsorbować na swojej powierzchni substancje toksyczne i kancerogenne takie jak wielopierścieniowe węglowodory (np. benzo(a)piren  $C_{20}H_{12}$  i naftalen  $C_{10}H_8$ ), metale ciężkie oraz dioksyny i furany [13]. Cząstki są klasyfikowane głównie według ich właściwości aerodynamicznych, ponieważ te właściwości determinują procesy transportu i usuwania z powietrza oraz miejsca depozycji i ścieżki oczyszczania w drogach oddechowych. Średnica aerodynamiczna jest używana jako wskaźnik wielkości cząstek, odpowiada ona rozmiarowi kuli o jednostkowej gęstości, która ma takie same właściwości aerodynamiczne jak cząstka będąca przedmiotem zainteresowania. Cząstki o średnicy

aerodynamicznej mniejszej niż 10 mikrometrów - PM<sub>10</sub>, powstają głównie z procesów mechanicznych oraz spalania. PM<sub>10</sub> mogą powodować choroby układu oddechowego i krążenia. PM<sub>2.5</sub> są to cząstki o średnicy aerodynamicznej mniejszej niż 2.5 mikrometra. Powstają głównie podczas spalania paliw oraz w procesach przemysłowych. PM<sub>2.5</sub> mogą penetrować głębiej do płuc, powodując poważne problemy zdrowotne, w tym choroby serca i płuc [19 - 21].

Stężenia pyłu zawieszonego PM<sub>10</sub>, które przekraczają dzienny dopuszczalny limit określony przez Unię Europejską, są szczególnie często notowane w krajach takich jak Włochy oraz niektóre państwa Europy Wschodniej. W regionach tych, zwłaszcza w Europie Środkowej i Wschodniej, powszechnie stosowane są paliwa stałe, w tym węgiel i drewno, do celów grzewczych w gospodarstwach domowych. Dodatkowo paliwa te są używane w niektórych zakładach przemysłowych oraz elektrowniach, co przyczynia się do znacznego zwiększenia emisji pyłów zawieszonych. Jednym z najbardziej zanieczyszczonych obszarów w Europie jest Dolina Padu w północnych Włoszech. Region ten charakteryzuje się wysokim zagęszczeniem ludności oraz intensywną działalnością przemysłową. Specyficzne warunki meteorologiczne i geograficzne panujące w dolinie sprzyjają akumulacji zanieczyszczeń powietrza, co skutkuje częstymi przekroczeniami dopuszczalnych norm stężeń PM<sub>10</sub>. Te niekorzystne warunki obejmują niską cyrkulację powietrza, co powoduje, że pyły zawieszone oraz inne zanieczyszczenia utrzymują się w atmosferze przez dłuższy czas, zamiast ulegać rozproszeniu. W innych częściach Europy, takich jak południowa Hiszpania oraz Wyspy Kanaryjskie, również notuje się przekroczenia dziennego limitu dla stężeń PM<sub>10</sub>, jednak w tych regionach głównym źródłem pyłu są naturalne czynniki, w tym napływ pyłu saharyjskiego. Pył ten, przemieszczający się z Afryki Północnej, wpływa na jakość powietrza w tych obszarach, przyczyniając się do okresowych wzrostów stężenia pyłów zawieszonych. Zjawisko to jest szczególnie widoczne w czasie burz piaskowych, które przenoszą duże ilości cząstek pyłu na znaczne odległości, co ma znaczący wpływ na jakość powietrza na południu Europy (Rysunek 2) [14].



Rysunek 2. Średnie stężenia PM<sub>10</sub> w Europie w 2022 r. (ng/m<sup>3</sup>) [14]



Aerozole atmosferyczne to drobne cząsteczki zawieszone w atmosferze, które mogą pochodzić zarówno z naturalnych, jak i antropogenicznych źródeł. Ich skład, właściwości oraz wpływ na środowisko i zdrowie ludzi są przedmiotem intensywnych badań, ze względu na ich istotną rolę w kształtowaniu bilansu radiacyjnego Ziemi oraz w zdrowiu publicznym.

Naturalne źródła aerozoli obejmują między innymi pył wulkaniczny, który jest wyrzucany w trakcie erupcji wulkanów i może mieć znaczący wpływ na klimat. Cząstki wulkaniczne mogą unosić się w atmosferze przez długi czas, wpływając na albedo Ziemi, co z kolei może prowadzić do zmian temperatury. Inne naturalne aerozole to pyłki roślinne, które są emitowane podczas pylenia roślin, oraz cząstki pochodzące z erozji glebowej. Pyłki roślinne są istotne dla cyklu biogeochemicznego, ponieważ mogą wpływać na cykl wody oraz jakość powietrza. Cząstki te mogą także oddziaływać na zdrowie ludzi, szczególnie w kontekście alergii i chorób układu oddechowego. Z kolei antropogeniczne źródła aerozoli obejmują spaliny samochodowe, które zawierają liczne związki chemiczne, w tym tlenki azotu, tlenki węgla oraz cząstki stałe. Spaliny te są wynikiem procesów spalania paliw kopalnych w silnikach spalinowych, a ich skład chemiczny zależy od rodzaju paliwa oraz technologii spalania. Inne ważne źródła antropogeniczne to emisje przemysłowe, takie jak cząstki powstające w wyniku procesów produkcyjnych, spalania w piecach przemysłowych czy w wyniku obróbki chemicznej. Przykłady to aerozole generowane w przemyśle chemicznym, metalurgicznym czy w sektorze energetycznym. Aerozole mają istotny wpływ na bilans radiacyjny Ziemi. Oddziałują one na promieniowanie słoneczne poprzez rozpraszanie i absorpcję światła. Cząstki aerozoli mogą zmieniać albedo powierzchni Ziemi, co wpływa na ilość energii słonecznej odbijającej się od powierzchni i docierającej do powierzchni Ziemi. Na przykład, cząstki siarczanowe powstałe w wyniku spalania paliw kopalnych mają wysoką zdolność do rozpraszania promieniowania słonecznego, co może prowadzić do ochłodzenia atmosfery, podczas gdy cząstki węgla mogą pochłaniać promieniowanie słoneczne, przyczyniając się do jej ocieplenia.

Zanieczyszczenia powietrza mają bezpośredni i pośredni wpływ na zdrowie ludzi. Długotrwałe narażenie na wysokie stężenia zanieczyszczeń powietrza może prowadzić do rozwoju chorób układu oddechowego (astma, przewlekłe zapalenie oskrzeli), chorób układu krążenia (nadciśnienie, choroba niedokrwienna serca), a także nowotworów [22]. Mogą także prowadzić do degradacji środowiska naturalnego poprzez zakwaszenie gleb i wód, uszkodzenie roślinności oraz zmiany klimatyczne. Kwaśne deszcze, spowodowane emisjami  $\text{SO}_2$  i  $\text{NO}_x$ , prowadzą do zakwaszenia ekosystemów wodnych i lądowych, co zagraża bioróżnorodności. Zanieczyszczenia powietrza, takie jak  $\text{CO}_2$ , metan ( $\text{CH}_4$ ) i inne gazy cieplarniane, przyczyniają się do globalnego ocieplenia. Zwiększone stężenie gazów cieplarnianych w atmosferze powoduje efekt cieplarniany, który prowadzi do podnoszenia się globalnych temperatur, topnienia lodowców i zmian w wzorcach pogodowych.

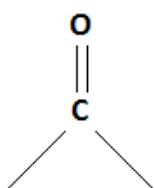
## **2.2 Charakterystyka aldehydów jako markerów zanieczyszczeń środowiska.**

Wzrost ilości aldehydów w środowisku budzi coraz większe obawy z uwagi na ich potencjalnie szkodliwy wpływ na zdrowie ludzi oraz ekosystemy. Aldehydy pełnią jednak istotną rolę jako markery zanieczyszczeń środowiskowych, co uzasadnia konieczność ich szczegółowej analizy. Ich obecność może wskazywać na obecność innych, trudniejszych do wykrycia związków, będących wynikiem

procesów przemysłowych czy dezynfekcji [16, 17]. Mimo że związki te charakteryzują się szybką biodegradacją, co mogłoby sugerować brak potrzeby restrykcyjnej kontroli, to monitorowanie tych substancji pozostaje kluczowe. Umożliwia ono bowiem wczesne ostrzeżenie o możliwych zanieczyszczeniach oraz ich źródłach, a także pozwala na minimalizację ryzyka negatywnego wpływu na zdrowie ludzi i środowisko. Choć aldehydy są tylko częścią produktów ubocznych reakcji zachodzących w środowisku, ich analiza może dostarczyć cennych informacji o obecności innych, niezidentyfikowanych jeszcze związków, które mogą mieć nieznaną, ale potencjalnie niebezpieczną wpływ na organizmy żywe.

### 2.2.1 Charakterystyka aldehydów

Aldehydy to grupa związków organicznych, w których atom węgla tworzy podwójne wiązanie z atomem tlenu, pojedyncze wiązanie z atomem wodoru oraz pojedyncze wiązanie z innym atomem lub grupą atomów (oznaczane symbolem R w ogólnych wzorach chemicznych i schematach strukturalnych). Charakterystycznym elementem struktury aldehydów jest grupa karbonylowa (C=O) (Rysunek 3), która jest polarna i odpowiada za większość właściwości chemicznych i fizycznych tych związków [23, 24].



Rysunek 3. Grupa karbonylowa

Polaryzacja grupy karbonylowej wynika z różnicy elektroujemności między atomami węgla i tlenu, co powoduje, że tlen przyciąga większą ilość elektronów, stając się częściowo ujemny, a węgiel – częściowo dodatni. Ta polaryzacja wpływa na właściwości fizyczne aldehydów, takie jak temperatura topnienia, temperatura wrzenia, rozpuszczalność oraz moment dipolowy. Węglowodory, które są niepolarne, mają znacznie niższe temperatury topnienia i wrzenia w porównaniu do aldehydów i ketonów o podobnej masie cząsteczkowej. Na przykład butan ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), propanal ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$ ) i aceton ( $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ ) mają podobną masę molową, ale ich temperatury wrzenia różnią się znacznie. Różnica ta wynika z silniejszych oddziaływań między cząsteczkami polarnymi aldehydów, co wymaga wyższej temperatury do ich rozdzielenia. Aldehydy o niskiej masie cząsteczkowej, takie jak formaldehyd i acetaldehyd, są gazami lub cieczami w temperaturze pokojowej. Z kolei aldehydy o większych masach cząsteczkowych są ciałami stałymi lub cieczami. Rozpuszczalność aldehydów w wodzie zależy od liczby atomów węgla w ich cząsteczkach – aldehydy o krótszych łańcuchach węglowych (do pięciu atomów) są dobrze rozpuszczalne w wodzie, natomiast aldehydy o dłuższych łańcuchach węglowych stają się nierozpuszczalne [23, 24].

W obecności wodoru na atomie węgla sąsiadującym z grupą karbonylową (tzw. atom  $\alpha$ ) aldehydy mogą ulegać tautomerizacji, czyli specyficznemu rodzajowi izomerizacji. W takim procesie wodór migruje z

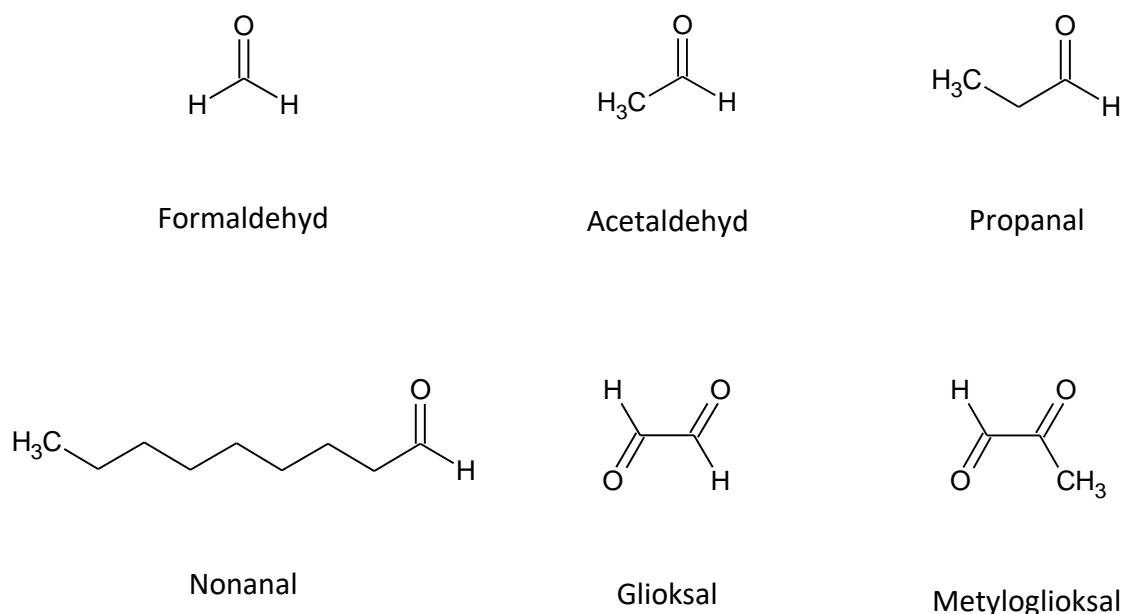
węgla  $\alpha$  na tlen grupy karbonylowej, co prowadzi do powstania izomerów keto i enolowych. Forma keto, w której wodór jest związany z węglem  $\alpha$ , jest zazwyczaj bardziej stabilna niż forma enolowa. Jednak oba izomery istnieją w równowadze, co jest kluczowe w niektórych reakcjach chemicznych aldehydów. Polaryzacja cząsteczek może być kwantyfikowana przez wielkość zwaną momentem dipolowym, którą mierzy się po umieszczeniu związku w polu elektrycznym i analizie łatwości, z jaką jego cząsteczki ustawiają się zgodnie z kierunkiem pola. Ujemne końce cząsteczek skierowane są w stronę dodatniej strony pola, a dodatnie końce w stronę ujemnej. Większość węglowodorów charakteryzuje się brakiem lub bardzo niskim momentem dipolowym, natomiast aldehydy wykazują znacznie wyższe wartości tej wielkości. W przypadku, gdy aldehyd posiada co najmniej jeden atom wodoru na węglu sąsiadującym z grupą karbonylową, zwanym węglem alfa ( $\alpha$ ), ten wodór może migrować na atom tlenu grupy karbonylowej, a wiązanie podwójne przemieszcza się na węgiel  $\alpha$ . W efekcie, związki karbonylowe z  $\alpha$ -wodorem mogą występować w dwóch formach izomerycznych, zwanych tautomerami. W formie keto wodór jest związany z węglem  $\alpha$ , natomiast w formie enolowej wodór jest związany z tlenem karbonylowym, co jest związane z przemieszczeniem wiązania podwójnego. Izomery keto i enol istnieją w równowadze, przy czym w prostych przypadkach forma keto jest znacznie bardziej stabilna niż forma enolowa. Na przykład w przypadku acetaldehydu tylko około 6 na 10 milionów cząsteczek występuje w formie enolowej w dowolnym momencie. Niemniej jednak, równowaga ta zawsze istnieje, a każda cząsteczka acetaldehydu (jak i każda inna z  $\alpha$ -wodorem) ulega wielokrotnemu przekształceniu w formę enolową i z powrotem w ciągu sekundy. Jest to istotne, ponieważ wiele reakcji związków karbonylowych zachodzi właśnie za pośrednictwem form enolowych [23, 24].

Aldehydy mogą być łatwo utlenione do kwasów karboksylowych przez różne utleniacze, nawet przez tlen z powietrza. Aldehydy aromatyczne ( $\text{ArCHO}$ ) i inne aldehydy, które nie posiadają  $\alpha$ -wodoru, ulegają nietypowej reakcji utleniająco-redukującej, zwanej reakcją Cannizzaro, w której aldehyd pod wpływem mocnej zasady (np.  $\text{NaOH}$ ) ulega jednoczesnej redukcji i utlenieniu, dając kwas karboksylowy i alkohol pierwszorzędowy ( $2\text{RCHO} \rightarrow \text{RCOOH} + \text{RCH}_2\text{OH}$ ) [23, 24].

Aldehydy znajdują szerokie zastosowanie w przemyśle chemicznym i farmaceutycznym. Formaldehyd jest jednym z najważniejszych aldehydów przemysłowych, używanym do produkcji polimerów, takich jak bakelit, oraz żywic fenolowych i aminowych. Formaldehyd jest również stosowany jako konserwant i środek dezynfekujący, a także w syntezie wielu innych związków organicznych. Innym aldehydem o istotnym znaczeniu przemysłowym jest acetaldehyd, który jest wykorzystywany w produkcji tworzyw sztucznych, rozpuszczalników i barwników. Aldehydy aromatyczne, takie jak benzaldehyd, znajdują zastosowanie w przemyśle perfumeryjnym i spożywczym jako aromaty i dodatki smakowe. Aldehydy są również istotne w syntezie leków i substancji biologicznie aktywnych. Na przykład retinal, aldehyd witaminy A, pełni kluczową rolę w procesie widzenia, a fosforan pirydoksalu, będący pochodną witaminy B6, jest koenzymem uczestniczącym w wielu reakcjach enzymatycznych [24].

Aldehydy, zwłaszcza te o niskiej masie cząsteczkowej, jak formaldehyd, mogą stanowić poważne zagrożenie dla środowiska i zdrowia ludzkiego. Formaldehyd jest klasyfikowany jako substancja rakotwórcza i może powodować podrażnienia dróg oddechowych, skóry i oczu [13]. Wysokie stężenia

aldehydów w powietrzu, szczególnie w zamkniętych pomieszczeniach, mogą prowadzić do poważnych problemów zdrowotnych, takich jak astma czy reakcje alergiczne. Z punktu widzenia ochrony środowiska, aldehydy mogą ulegać degradacji w atmosferze, ale procesy te często prowadzą do powstawania bardziej toksycznych produktów ubocznych [15]. Dlatego kontrola emisji aldehydów do atmosfery oraz właściwe zarządzanie odpadami zawierającymi aldehydy są kluczowe dla minimalizowania ich wpływu na zdrowie publiczne i środowisko. W związku z ich toksycznością i zdolnością do łatwego utleniania w powietrzu, aldehydy wymagają szczególnej ostrożności podczas ich stosowania i magazynowania. Na poniższym rysunku 4 przedstawiono przykładowe aldehydy identyfikowane najczęściej w środowisku naturalnym.



Rysunek 4. Przykładowe aldehydy oraz ich wzory strukturalne, powszechnie występujące w środowisku [23]

### 2.2.2 Źródła aldehydów, naturalne oraz pochodzenia antropogenicznego

Związki karbonylowe, w tym aldehydy, mogą być emitowane bezpośrednio do atmosfery zarówno ze źródeł naturalnych, jak i w wyniku działalności ludzkiej. Związki te powstają na skutek różnych reakcji fotochemicznych, na przykład w wyniku utleniania węglowodorów przez silne utleniacze, takie jak ozon czy rodniki hydroksylowe [25, 26] Uznawane są również za prekursory wtórnych aerozoli organicznych [27]. W związku z tym odgrywają istotną rolę w chemii atmosferycznej. Główne źródła związków karbonylowych w atmosferze to procesy biologiczne, spaliny samochodowe oraz emisje związane ze spalaniem paliw stałych. Z powodu tych źródeł, związki karbonylowe są powszechnie wykrywane w atmosferze, a dominującymi związkami są formaldehyd i acetaldehyd. Dodatkowo mogą pojawić się także dialdehydy, takie jak glioksal i metyloglioksal [28]

Jako związki polarne, aldehydy rozpuszczają się dobrze w wodzie, co sprawia, że tzw. opad mokry (deszcze, śniegi) stanowi istotny mechanizm usuwania tych substancji z atmosfery i transportu do ekosystemów odbierających, głównie wód powierzchniowych i gruntowych [29]. Opady deszczu i śniegu powodują zatem duży przepływ zanieczyszczeń atmosfery, w tym związków karbonylowych.

Wiele badań wskazuje, że aldehydy są jednymi z najczęściej identyfikowanych związków w wodach naturalnych [30, 31]. Zauważono, że stężenie aldehydów w środowisku nie zawsze zależy od parametrów meteorologicznych, takich jak temperatura powietrza, promieniowanie UV czy stężenie ozonu [30]. Natomiast po okresie długich susz, gdy wreszcie pojawią się pierwsze opady, wody deszczowe mogą zawierać szczególnie duże stężenie zanieczyszczeń, ilość samego formaldehydu może przekraczać w pierwszej dobie nawet 1000 µg/l. Długoterminowe badania wód powierzchniowych również pozwoliły zaobserwować cykliczny wzrost stężeń aldehydów sięgających do kilkuset µg/l. Stężenie związków karbonylowych w wodzie deszczowej zależy od ich gazowej koncentracji w otoczeniu, rozpuszczalności w wodzie oraz stałej Henry'ego, częstotliwości opadów oraz intensywności deszczu.

Aldehydy są przykładem związków emitowanych do środowiska również podczas procesów wegetacyjnych roślin. Stanowią one część olejków eterycznych, nadając roślinom charakterystyczny smak i zapach. Obecność niektórych lotnych związków organicznych w roślinach oraz ich emisja w warunkach stresu środowiskowego tworzy system obronny przeciwko szkodnikom i infekcjom bakteryjnym oraz stanowi sposób odstraszania konkurencji, produkowane są jako tzw. metabolity wtórne [30]. W badaniach Hu i współpracowników [33] zidentyfikowano różne aldehydy (C2 - C13, heksenal, nonenal, benzaldehyd i furfural), które były emitowane przez liście topoli i klonu w wyniku stresu środowiskowego, takiego jak uszkodzenie mechaniczne lub podwyższone stężenie ozonu. Roczne globalne emisje aldehydów z roślin szacuje się na 7–22 miliony ton [32]. W przeciwieństwie do tego, badania przeprowadzone w Whistler Peak (Kolumbia Brytyjska, Kanada) i Davis (Kalifornia) wykazały, że całkowite stężenia aldehydów zależą od mieszanek prekursorów, które znacznie różnią się między miejscami antropogenicznymi [34]. W Raven's Nest (Whistler) oznaczone całkowite stężenia aldehydów wahały się od 12 do 25 µM, przy czym najczęściej występował formaldehyd, stwierdzany w zakresie od 3.8 do 10.4 µM. Zidentyfikowano również acetyldehyd, propanal oraz pentanal. W Davis formaldehyd stwierdzono w stężeniach od 5.5 do 7.3 µM, obok gliksalu i metylogliksalu [34].

W literaturze wymienia się również inne szlaki powstawania aldehydów w środowisku, takie jak procesy fotochemiczne zachodzące w obecności materii organicznej lub w wyniku metabolizmu mikroorganizmów. W jednym z badań wykazano, że fitoplankton jest ważnym źródłem związków karbonylowych w wodach powierzchniowych [35]. Aldehydy zidentyfikowano w nich na poziomie stężeń od 32.7 do 346.2 µg/l, z formaldehydem, acetyldehydem i propanalem mającymi największy udział. Aldehydy zidentyfikowano również jako główne produkty reakcji kwasu oleinowego (n-nonanal) i kwasu linolowego (2-nonanal, 4-nonanal, n-hexanal) z ozonem. Kwas oleinowy i linolowy są dominującymi rozpuszczalnymi organicznymi składnikami aerozoli morskich i miejskich [26].

Wiele czynników wpływa również na stężenie produkowanych aldehydów w trakcie procesu chlorowania. Jednym z najważniejszych jest wielkość dawki środka dezynfekującego. Dąbrowska i Nawrocki [36, 37] wskazali, że można zaobserwować proporcjonalną zależność między dawką chloru przypadającą na gram całkowitego węgla organicznego (TOC) a ilością powstałych aldehydów. Proporcjonalna zależność była jednak zauważana tylko w przypadku wód powierzchniowych. W

przypadku wód infiltracyjnych zawartość aldehydów utrzymywała się na stabilnym, porównywalnym poziomie.

Ozon jest również silnym utleniaczem, występuje naturalnie w troposferze, jego stężenie jest często monitorowane przez służby zajmujące się badaniem środowiska. Jako silny utleniacz jest wykorzystywany w dezynfekcji. Jego szczególną zaletą jest to, że nie powoduje nieakceptowalnych zmian w smaku i zapachu wody pitnej, jak ma to miejsce w przypadku procesów chlorowania [38]. Ozon przede wszystkim atakuje wszelkie związki o naturze nienasyconej lub zawierające pierścień aromatyczny w swojej strukturze. Aldehydy mogą powstawać zarówno w wyniku bezpośredniej reakcji ozonu cząsteczkowego z substancjami humusowymi w wodzie, jak i jako produkt reakcji między związkami organicznymi a rodnikami hydroksylowymi powstającymi po rozpadzie cząsteczki ozonu [39, 40]. Ozonowanie powoduje częściowe utlenienie frakcji kwasu fulwowego z NOM i zwiększa proporcję frakcji hydrofilowej (do 70%) [41]. Wśród aldehydów powstających w wyniku ozonowania najczęściej wymienia się formaldehyd [40], acetyldehyd, propanal, butanal [42], glioksal i metyloglioksal [31, 43, 44].

W ostatnich latach coraz większą uwagę poświęca się związkom karbonylowym, szczególnie tym o niskiej masie cząsteczkowej, które są produktami ubocznymi dezynfekcji (DBP) oraz powstają w procesach uzdatniania wody pitnej [40, 45]. Do najważniejszych organicznych produktów ubocznych ozonowania wód naturalnych zalicza się niskocząsteczkowe związki karbonylowe, takie jak formaldehyd, acetyldehyd, aceton, glioksal i metyloglioksal [40, 46, 47]. Wskazuje się, że acetyldehyd obecny w chlorowanej wodzie może być prekursorem rakotwórczego trichloroacetaldehydu (chloralu) [37, 42]. Zgodnie z danymi WHO, chloral w dawkach równych lub większych niż 120 mg/kg masy ciała dziennie powoduje martwicę wątroby u szczurów. Może oddziaływać na centralny układ nerwowy u ludzi przyczyniając się do chorób depresyjnych. Z kolei glioksal może powodować raka żołądka. Oprócz tych niekorzystnych właściwości, aldehydy mogą przyczyniać się do nieakceptowalnych zmian w organoleptycznych właściwościach wód pitnych, ponieważ formaldehyd, acetyldehyd i inne aldehydy o krótkich łańcuchach charakteryzują się nieprzyjemnymi zapachami oraz bardzo niskimi stężeniami progowymi zapachu (OTC) [48-51]. Aldehydy pojawiające się w środowisku w różnych stężeniach, mogą tworzyć wraz z innymi związkami mieszaniny o bardzo zróżnicowanej nucie zapachowej i przyczyniać się do powstawania nieprzyjemnych zapachów, a tym samym obniżyć jakość organoleptyczną wody i powietrza.

### **2.3 Dopuszczalne koncentracje zanieczyszczeń powietrza w aspekcie regulacji prawnych.**

Ze względu na wymienione wcześniej zagrożenia w różnych częściach świata powstały regulacje prawne określające dopuszczalne normy jakości powietrza oraz wytyczne dotyczące redukcji zanieczyszczeń. Przykładowo Unia Europejska wdrożyła politykę dotyczącą jakości powietrza poprzez odpowiednie Dyrektywy: Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2008/50/WE z dnia 21 maja 2008 r. w sprawie jakości powietrza i czystsze powietrze dla Europy oraz Dyrektywa 2004/107/WE

Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 15 grudnia 2004 r. w sprawie arsenu, kadmu, rtęci, niklu i wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych w otaczającym powietrzu [52, 53].

Obecne dyrektywy dotyczące jakości powietrza w Unii Europejskiej (UE) stanowią rozwinięcie i kontynuację przepisów z wcześniejszego prawodawstwa, które obejmowały wiele norm dotyczących jakości powietrza ustanowionych w przeszłości. Przeszłe regulacje miały na celu określenie maksymalnych dopuszczalnych stężeń poszczególnych zanieczyszczeń, a ich dziedzictwo wciąż kształtuje obecne ramy prawne. Polityka ta przyczyniła się do znaczącego zmniejszenia liczby przekroczeń norm dla większości typowych zanieczyszczeń powietrza w ostatniej dekadzie, co można przypisać wprowadzeniu i egzekwowaniu surowszych standardów oraz lepszym technologiom kontroli emisji. Jednakże mimo tych postępów problem jakości powietrza pozostaje wciąż nierozwiązany. Chociaż liczba osób narażonych na szkodliwe skutki zanieczyszczeń powietrza znacząco spadła w ciągu ostatnich kilku dziesięcioleci, nadal występują przekroczenia unijnych norm jakości powietrza dla kilku zanieczyszczeń. To zjawisko może być wynikiem niejednorodnego tempa postępu w różnych regionach, a także wyzwań związanych z lokalnymi źródłami emisji, które mogą nie być w pełni objęte obowiązującymi regulacjami. W odpowiedzi na te wyzwania, w 2022 roku, w ramach Europejskiego Zielonego Ładu, Komisja Europejska zaproponowała nowelizację dyrektyw dotyczących jakości powietrza. Głównym celem tej nowelizacji jest dostosowanie norm jakości powietrza do najnowszych zaleceń Światowej Organizacji Zdrowia (WHO), które zawarte są w najnowszych wytycznych dotyczących jakości powietrza. WHO regularnie aktualizuje swoje rekomendacje na podstawie najnowszych badań naukowych dotyczących wpływu zanieczyszczeń powietrza na zdrowie ludzi. Celem jest lepsze zabezpieczenie zdrowia publicznego poprzez ustalenie bardziej rygorystycznych norm, które odpowiadają najnowszym danym naukowym i dowodom.

Normy i cele jakości powietrza w UE dla wybranych zanieczyszczeń, wynikające z aktualnych przepisów legislacyjnych, są podsumowane w poniższej tabeli (Tabela 2) [54]. Przepisy te określają maksymalne dopuszczalne stężenia różnych zanieczyszczeń powietrza, takich jak dwutlenek siarki, dwutlenek azotu, ozon, cząstki stałe (PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub>) oraz inne substancje. Normy te obowiązują w różnych okresach czasu, co wynika z różnorodnych skutków zdrowotnych związanych z różnymi zanieczyszczeniami, które mogą występować w zależności od długości i intensywności ekspozycji. Na przykład, niektóre zanieczyszczenia, takie jak ozon, mogą prowadzić do problemów zdrowotnych przy krótkotrwałej, ale intensywnej ekspozycji, podczas gdy inne, jak cząstki stałe, mogą mieć długofalowe efekty zdrowotne przy przewlekłej ekspozycji. Rewizja dyrektyw w sprawie jakości powietrza jest zatem kluczowym krokiem w dążeniu do poprawy jakości powietrza w Europie, uwzględniającym najnowsze badania naukowe i zmieniające się warunki środowiskowe oraz zdrowotne. Poprawa jakości powietrza ma istotne znaczenie dla zdrowia publicznego, zmniejszając ryzyko chorób związanych z zanieczyszczeniem powietrza oraz poprawiając ogólną jakość życia mieszkańców Unii Europejskiej.

Tabela 2. Normy Unii Europejskiej, przyjęte także przez polski Główny Inspektorat Środowiska dla wybranych zanieczyszczeń

Zanieczyszczenie	Przedział czasowy	Wytyczne dyrektywy UE [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]
PM <sub>2,5</sub>	rok	25
	doła	-
PM <sub>10</sub>	rok	40
	doła	50
NO <sub>2</sub>	rok	40
	1 godzina	200
O <sub>3</sub>	8 godzin	120
SO <sub>2</sub>	doła	125
	1 godzina	350

Parlament Europejski jako instytucja odpowiedzialna za legislację na poziomie Unii Europejskiej, nieustannie pracuje nad aktualizacją i zaostrzaniem norm dotyczących zanieczyszczeń powietrza. Celem tych działań jest dostosowanie przepisów do zmieniających się warunków środowiskowych oraz rosnącej wiedzy naukowej na temat wpływu zanieczyszczeń na zdrowie ludzi. Pomimo tych wysiłków, obecne normy jakości powietrza w Unii Europejskiej, choć bardziej rygorystyczne niż te ustanowione w przeszłości, wciąż są mniej surowe w porównaniu do poziomów zalecanych przez Światową Organizację Zdrowia (WHO). WHO regularnie aktualizuje swoje wytyczne dotyczące jakości powietrza na podstawie najnowszych badań naukowych, które wskazują na coraz to bardziej szczegółowe i precyzyjne stężenia poszczególnych zanieczyszczeń, przy których ryzyko zdrowotne jest minimalizowane [55].

Wytyczne WHO są oparte na obszernych badaniach epidemiologicznych i toksykologicznych, które ujawniają wpływ długotrwałej i krótkotrwałej ekspozycji na różne zanieczyszczenia powietrza, takie jak cząstki stałe (PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub>), dwutlenek azotu (NO<sub>2</sub>), ozon (O<sub>3</sub>) oraz inne substancje chemiczne. WHO zaleca stężenia, które są znacznie bardziej restrykcyjne niż te, które są obecnie przyjęte w przepisach Unii Europejskiej. Na przykład, rekomendacje WHO dotyczące stężenia PM<sub>2.5</sub> są znacznie niższe od wartości granicznych ustalonych przez UE, co odzwierciedla rosnące zrozumienie skutków zdrowotnych związanych z drobnymi cząstkami stałymi [56]. Tabela 3 ilustruje różnice pomiędzy aktualnymi normami jakości powietrza UE a zaleceniami WHO. Przedstawia ona poziomy dopuszczalne dla poszczególnych zanieczyszczeń, które są aktualnie obowiązujące w UE, a także poziomy rekomendowane przez WHO, wskazując na wyraźne różnice w poziomach stężeń, które mają na celu minimalizację ryzyka zdrowotnego. Pomimo ciągłych działań legislacyjnych i postępujących reform, różnice te wskazują na potrzebę dalszych reform i dostosowań, aby lepiej odpowiadać na najnowsze badania i poprawić ogólną jakość powietrza w Europie.



Wprowadzenie bardziej rygorystycznych norm jest nie tylko kwestią ochrony zdrowia publicznego, ale również odpowiedzią na rosnące wymagania społeczne i polityczne w zakresie ochrony środowiska. Działania te mają na celu zmniejszenie liczby przedwczesnych zgonów oraz chorób związanych z zanieczyszczeniem powietrza, poprawę jakości życia mieszkańców oraz zachowanie integralności ekosystemów. W związku z tym, kontynuowanie prac nad aktualizacją przepisów i ich zgodnością z międzynarodowymi standardami jest kluczowe dla efektywnego zarządzania jakością powietrza na poziomie Unii Europejskiej.

Tabela 3. Maksymalne dopuszczalne poziomy koncentracji wybranych zanieczyszczeń zalecane przez Światową Organizację Zdrowia (WHO)

Zanieczyszczenie	Przedział czasowy	Rekomendacje WHO z 2005 r. [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]	Nowa norma WHO z 2021 r. [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]	Polskie normy wg. GIOŚ [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]
PM2.5	średnia roczna	10	5	20
	średnia dobową	25	15	-
PM10	średnia roczna	20	15	40
	średnia dobową	50	45	50*
NO <sub>2</sub>	średnia roczna	40	10	40
	średnia dobową	-	25	200
O <sub>3</sub>	szczyt sezonu (sezon letni)	-	60**	-
	8 godzin	100	100	-
SO <sub>2</sub>	średnia dobową	20	40	125
	godzina	-	-	350
CO	dość	-	4	1000**

Podobnie jak Unia Europejska, Stany Zjednoczone, począwszy od lat siedemdziesiątych XX wieku, przyjęły Ustawę o Czystym Powietrzu (Clean Air Act, CAA) [57], która stanowi kompleksowy akt prawny na poziomie federalnym, regulujący emisje zanieczyszczeń do atmosfery ze źródeł stacjonarnych i mobilnych. Ustawa ta była kamieniem milowym w amerykańskiej polityce ochrony środowiska i wprowadziła systematyczne ramy dla zarządzania jakością powietrza w całym kraju. Jej celem było znaczne ograniczenie zanieczyszczenia powietrza, które wówczas osiągnęło alarmujące poziomy, co miało poważne konsekwencje zdrowotne dla społeczeństwa [57].

Ustawa o Czystym Powietrzu przyznaje Agencji Ochrony Środowiska (EPA) szerokie uprawnienia do ustanawiania krajowych norm jakości powietrza atmosferycznego (NAAQS) [58]. NAAQS to kluczowe wskaźniki, które mają na celu ochronę zdrowia publicznego oraz dobrobytu społecznego poprzez

regulowanie poziomów zanieczyszczeń powietrza. W ramach tej ustawy, EPA jest odpowiedzialna za ustalanie i egzekwowanie limitów dla sześciu głównych zanieczyszczeń, określanych jako „zanieczyszczenia kryterialne”. Te zanieczyszczenia są uznawane za szczególnie szkodliwe dla zdrowia ludzkiego i środowiska, a ich kontrola jest kluczowa dla poprawy jakości powietrza. Ustawa o Czystym Powietrzu definiuje dwa podstawowe rodzaje norm jakości powietrza: normy podstawowe i normy drugorzędne. Normy podstawowe są skoncentrowane na ochronie zdrowia publicznego, w tym szczególnie osób należących do grup wrażliwych, takich jak dzieci, osoby starsze oraz osoby z chorobami układu oddechowego, takimi jak astma. Te normy mają na celu minimalizowanie ryzyka wystąpienia problemów zdrowotnych związanych z narażeniem na zanieczyszczenia powietrza. Z kolei normy drugorzędne koncentrują się na ochronie dobrostanu publicznego i środowiska. Obejmuje to zmniejszenie wpływu zanieczyszczeń na widoczność w krajobrazach naturalnych, ochronę roślinności, upraw, fauny oraz budynków przed szkodliwymi skutkami zanieczyszczeń. Normy te mają na celu również ochronę przed długofalowymi skutkami zanieczyszczeń, takimi jak uszkodzenia ekosystemów oraz degradacja jakości gleby i wody [57].

Aktualizacja Ustawy o Czystym Powietrzu w 1990 roku była istotnym krokiem w kierunku dostosowania norm do nowoczesnych potrzeb i naukowych odkryć. W ramach tej nowelizacji, wprowadzono szereg środków mających na celu bardziej rygorystyczne egzekwowanie norm, a także zapewnienie lepszej ochrony zdrowia i środowiska. Poniższa Tabela 4 przedstawia maksymalne dopuszczalne poziomej koncentracji zanieczyszczeń zgodnie z normami ustalonymi przez EPA, które są wciąż monitorowane i aktualizowane w odpowiedzi na nowe badania i zmieniające się warunki środowiskowe [57, 58]. Wartość tych norm stanowi istotny punkt odniesienia dla oceny jakości powietrza i skuteczności polityki ochrony środowiska w Stanach Zjednoczonych.

Tabela 4. Maksymalne dopuszczalne poziomej koncentracji wybranych zanieczyszczeń ustanowione przez amerykańską Agencję Ochrony Środowiska (EPA)

Zanieczyszczenie	Normy podstawowe / drugorzędne	Przedział czasowy	Wytyczne EPA*	Komentarz
Tlenek węgla (CO)	Podstawowe	8 godzin	9 ppm	Nie może być przekraczana częściej niż raz w roku
		1 godzina	35 ppm	
Ołów (Pb)	Podstawowe i drugorzędne	Średnia krocząca z 3 miesięcy	0.15 µg/m <sup>3</sup>	Nie może być przekraczana
Dwutlenek azotu (NO <sub>2</sub> )	Podstawowe	1 godzina	100 ppb	98 percentyl 1-godzinnych maksymalnych stężeń dziennych, uśrednionych w ciągu 3 lat
	Podstawowe i drugorzędne	1 rok	53 ppb	Średnia roczna

<b>Ozon (O<sub>3</sub>)</b>	Podstawowe i drugorzędne	8 godzin	0,070 ppm	Roczne czwarte najwyższe dzienne maksymalne stężenie 8-godzinne, uśrednione dla 3 lat
<b>Pył zawieszony PM<sub>2,5</sub></b>	Podstawowe	1 rok	9.0 µg/m <sup>3</sup>	Średnia roczna, uśredniona dla 3 lat
	Drugorzędne	1 rok	15.0 µg/m <sup>3</sup>	Średnia roczna, uśredniona dla 3 lat
	Podstawowe i drugorzędne	24 godziny	35 µg/m <sup>3</sup>	Percentyl 98, uśredniony dla 3 lat
<b>Pył zawieszony PM<sub>10</sub></b>	Podstawowe i drugorzędne	24 godziny	150 µg/m <sup>3</sup>	Nie może być przekraczana częściej niż raz w roku, średnio w ciągu 3 lat.
<b>Dwutlenek siarki (SO<sub>2</sub>)</b>	Podstawowe	1 godzina	75 ppb	99. percentyl 1-godzinnych maksymalnych stężeń dziennych, uśredniony dla 3 lat
	Drugorzędne	3 godziny	0,5 ppm	Nie może być przekraczana częściej niż raz w roku

\* Jednostkami miary dla norm są części na milion (ppm) na objętość, części na miliard (ppb) na objętość i mikrogramy na metr sześcienny powietrza (µg/m<sup>3</sup>).

W ostatnich latach wiele krajów poza Europą i Stanami Zjednoczonymi wdrożyło systemy regulacyjne mające na celu poprawę jakości powietrza, dostosowując się do globalnych standardów i zobowiązań środowiskowych. Przykłady takich działań można znaleźć w krajach rozwijających się, jak Indie czy Chiny, które borykają się z poważnymi problemami związanymi z zanieczyszczeniem powietrza i zdrowiem publicznym. Inne kraje, jak Brazylia czy RPA, również implementują przepisy dotyczące jakości powietrza, choć często mają one charakter mniej rygorystyczny w porównaniu do norm obowiązujących w krajach rozwiniętych.

Kluczowym elementem skutecznego przestrzegania tych norm jest efektywne monitorowanie jakości powietrza, które stanowi fundament systemów zarządzania środowiskowego. Monitorowanie jakości powietrza obejmuje pomiar stężeń zanieczyszczeń w atmosferze za pomocą różnych technologii, takich jak stacje pomiarowe, sensory bezprzewodowe oraz stacje pomiarowe. Nowoczesne technologie, takie jak systemy monitorowania w czasie rzeczywistym oraz technologie analityczne, jak spektroskopia i chromatografia, pozwalają na precyzyjne określenie stężeń zanieczyszczeń oraz ich źródeł. Efektywne monitorowanie wymaga również odpowiednich procedur raportowania i analizy danych, aby zapewnić, że informacje o poziomach zanieczyszczeń są dokładne i aktualne. Dane te są następnie wykorzystywane do podejmowania decyzji politycznych oraz działań mających na celu poprawę jakości powietrza. Właściwe zarządzanie tymi informacjami pozwala na wprowadzenie skutecznych środków zaradczych, takich jak regulacje dotyczące emisji, zmiany w polityce transportowej czy promowanie technologii czystego powietrza. Monitorowanie jakości powietrza jest więc nie tylko istotne dla

utrzymania zgodności z normami środowiskowymi, ale także dla ochrony zdrowia publicznego i zapewnienia zrównoważonego rozwoju. Poprawa systemów monitorowania oraz wdrażanie innowacyjnych technologii pomiarowych są kluczowe dla skutecznego zarządzania jakością powietrza i ochrony środowiska globalnego.

## **2.4 Tradycyjne i nowoczesne metody monitorowania jakości powietrza**

### **2.4.1 Znaczenie monitoringu jakości powietrza**

Monitoring jakości powietrza to kluczowy element zarządzania środowiskiem, mający istotne znaczenie dla zdrowia publicznego, ochrony środowiska oraz zrównoważonego rozwoju. Opiera się na systematycznym zbieraniu, analizowaniu i interpretowaniu danych dotyczących zanieczyszczeń powietrza. W ramach monitoringu jakości powietrza realizowane są między innymi zadania związane z badaniem i oceną stanu zanieczyszczenia powietrza, udostępnianiem informacji o jakości powietrza oraz o ryzyku wystąpienia przekroczenia i wystąpieniu przekroczenia poziomu informowania, poziomu alarmowego, poziomu dopuszczalnego i poziomu docelowego substancji w powietrzu [59].

Zanieczyszczenia powietrza są związane z wieloma chorobami układu oddechowego, krążenia, a także nowotworami [60]. Regularny monitoring pozwala na wczesne wykrycie niebezpiecznych poziomów zanieczyszczeń, co umożliwia wprowadzenie środków zaradczych i ograniczenie narażenia populacji na szkodliwe substancje [61]. Dane z monitoringu są niezbędne do prowadzenia badań nad długoterminowymi skutkami zdrowotnymi zanieczyszczeń. Pozwala to na lepsze zrozumienie wpływu różnych substancji na zdrowie i rozwój odpowiednich regulacji. Zanieczyszczenia powietrza mogą mieć negatywny wpływ na roślinność, glebę, wodę oraz różnorodność biologiczną. Monitoring umożliwia ocenę stopnia tego wpływu i identyfikację obszarów wymagających interwencji. Monitoring substancji takich jak  $\text{SO}_2$  i  $\text{NO}_x$  jest kluczowy dla oceny kwasowości opadów (kwaśne deszcze), które mogą prowadzić do degradacji środowiska naturalnego, w tym zakwaszenia jezior i gleb.

Dane z monitoringu są podstawą do tworzenia polityk ochrony środowiska, w tym norm jakości powietrza, które są następnie wprowadzane w życie przez odpowiednie instytucje. Regularny monitoring umożliwia ocenę skuteczności wdrażanych polityk oraz środków kontroli emisji. Dzięki temu możliwe jest dostosowywanie działań w odpowiedzi na zmieniające się warunki. Monitoring pozwala na szybką identyfikację i reagowanie na incydenty związane z gwałtownym wzrostem zanieczyszczeń, takie jak awarie przemysłowe, pożary lasów, czy wysokie stężenia smogu. Odpowiednie działania mogą ograniczyć negatywne skutki dla zdrowia i środowiska. W przypadku wystąpienia krytycznych poziomów zanieczyszczeń, monitoring umożliwia wydawanie ostrzeżeń i zaleceń dla ludności, co może zminimalizować narażenie na szkodliwe substancje. Monitoring dostarcza dane, które są podstawą do badań nad źródłami emisji zanieczyszczeń, ich przemieszczaniem się w atmosferze oraz reakcjami chemicznymi, jakie zachodzą w powietrzu. Stały rozwój technologii monitoringu, w tym mobilnych stacji pomiarowych, satelitów oraz sensorów internetowych, jest kluczowy dla zwiększenia dokładności, dostępności i spójności danych na temat jakości powietrza.

Zanieczyszczenia powietrza nie znają granic, a ich efekty mogą być odczuwalne daleko poza miejscem emisji [19]. Monitoring jakości powietrza na poziomie globalnym jest kluczowy dla międzynarodowej współpracy w walce z globalnymi wyzwaniami, takimi jak zmiany klimatyczne, transport transgraniczny zanieczyszczeń czy ochrona warstwy ozonowej [62]. Dane z monitoringu jakości powietrza są istotnym narzędziem w edukacji społeczeństwa na temat zagrożeń związanych z zanieczyszczeniami oraz sposobów, w jakie każdy może przyczynić się do poprawy jakości powietrza. Publiczne raportowanie stanu jakości powietrza może inspirować jednostki i społeczności do podejmowania działań na rzecz zmniejszenia emisji zanieczyszczeń, np. przez ograniczenie korzystania z pojazdów mechanicznych czy wybór alternatywnych źródeł energii.

#### **2.4.2 Stacjonarne stacje monitorowania i tradycyjne metody analizy jakości powietrza**

Stałe punkty poboru próbek na terenie Europy są zlokalizowane na różnych typach stacji, które definiuje się na podstawie kryteriów lokalizacji w makroskali i mikroskali [14]. W zależności od dominujących źródeł emisji, stacje monitorujące klasyfikuje się w następujący sposób:

- Stacje komunikacyjne: zlokalizowane w bezpośrednim sąsiedztwie głównej arterii drogowej;
- Stacje przemysłowe: zlokalizowane w pobliżu obszaru przemysłowego lub źródła przemysłowych emisji;
- Stacje monitorujące poziom tła: gdzie poziomy zanieczyszczeń są reprezentatywne dla średniego narażenia populacji ogólnej lub roślinności.

W zależności od rozkładu i zagęszczenia zabudowy, obszar otaczający stację klasyfikuje się jako:

- Miejski: obszar ciągłej zabudowy miejskiej;
- Podmiejski: obszar w dużej mierze zabudowany, ale mniej gęsto niż obszar miejski;
- Wiejski: wszystkie pozostałe obszary.

W Polsce monitoring jakości powietrza realizowany jest w ramach Państwowego Monitoringu Środowiska (PMŚ), koordynowany i prowadzony jest przez Głównego Inspektora Ochrony Środowiska. W ramach monitoringu jakości powietrza realizowane są zadania związane z badaniem i oceną stanu zanieczyszczenia atmosfery zgodnie z ustawą z dnia 27 kwietnia 2001 r. – Prawo ochrony środowiska, która transponuje wymagania dyrektywy Parlamentu Europejskiego i Rady 2008/50/WE z dnia 21 maja 2008 r. w sprawie jakości powietrza i czystszej powietrza dla Europy, dyrektywy Parlamentu Europejskiego i Rady 2004/107/WE z dnia 15 grudnia 2004 r. dotyczącej arsenu, kadmu, niklu, rtęci oraz wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych w powietrzu, a także dyrektywy Komisji (UE) 2015/1480 z dnia 28 sierpnia 2015 r., zmieniającej niektóre załączniki do dyrektyw 2004/107/WE i 2008/50/WE, ustanawiającej przepisy dotyczące metod referencyjnych, zatwierdzania danych i lokalizacji punktów pomiarowych w ocenie jakości powietrza [52, 53, 63].

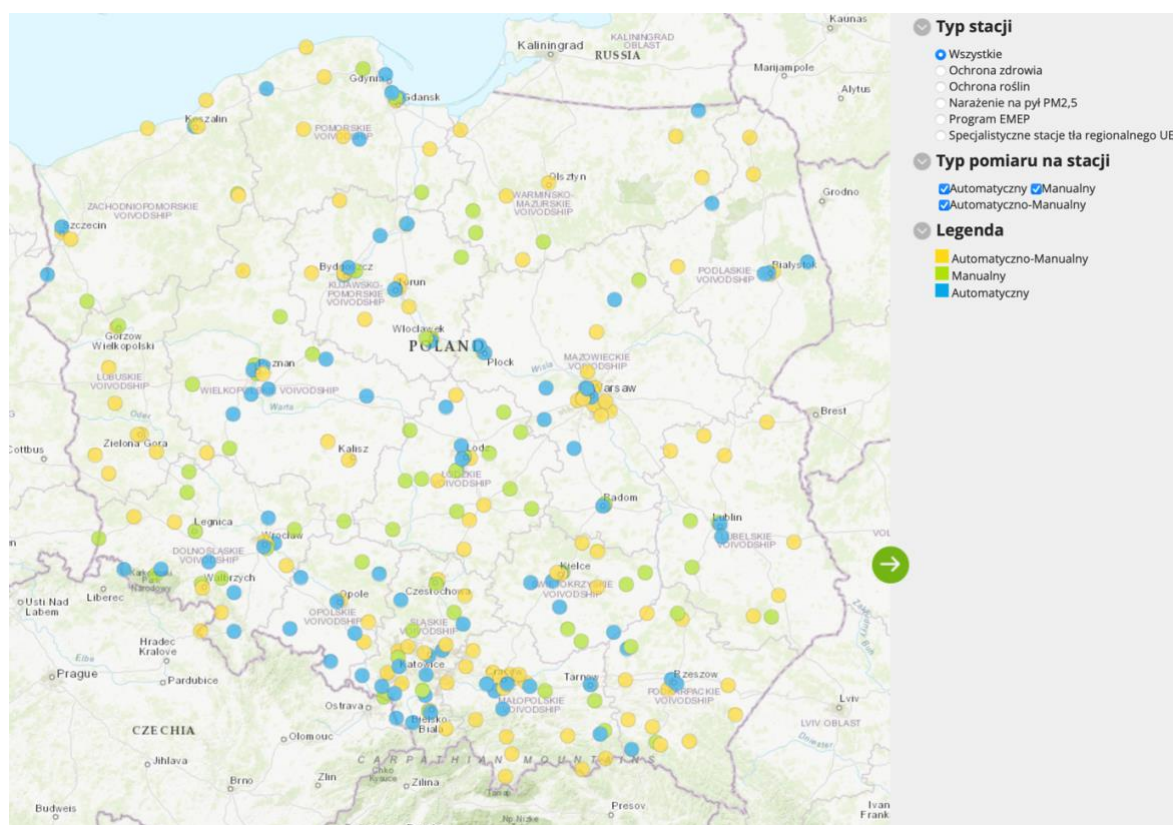
System monitorowania jakości powietrza w poszczególnych województwach opiera się głównie na sieciach stacji pomiarowych rozmieszczonych strategicznie w newralgicznych punktach regionu, zwłaszcza w obszarach miejskich, gdzie analizy wykazują wysokie stężenia zanieczyszczeń. Istnieją również alternatywne sieci monitoringu [64] nie są jednak tak powszechne, ich skuteczność nie jest

również wystarczająco udokumentowana. Kryteria lokalizacji stanowisk stacji pomiarowych określają przepisy Rozporządzenia Ministra Klimatu i Środowiska z dnia 11 grudnia 2020 r. w sprawie dokonywania oceny poziomów substancji w powietrzu, w szczególności załączniki nr 2 i 3 (Dz.U. z 2020 r. poz. 2279) [65]. Decyzje dotyczące lokalizacji stacji pomiarowych oraz ich programów pomiarowych podejmuje Główny Inspektorat Ochrony Środowiska (GIOŚ). W celu ustalenia odpowiedniego sposobu oceny jakości powietrza w poszczególnych strefach, w tym liczby stacji, ich zakresu pomiarowego oraz lokalizacji, GIOŚ przeprowadza w ramach Państwowego Monitoringu Środowiska (PMŚ) wieloletnie oceny jakości powietrza. Dla uzyskania informacji na temat przestrzennego rozkładu stężeń zanieczyszczeń, pomiary te mogą być uzupełniane wynikami modelowania matematycznego rozprzestrzeniania się zanieczyszczeń [54].

Główny Inspektorat Ochrony Środowiska (GIOŚ) prowadzi szeroki zakres pomiarów związanych z jakością powietrza, obejmujących różne zanieczyszczenia atmosferyczne oraz skład pyłów zawieszonych. Do kluczowych parametrów monitorowanych przez GIOŚ należą stężenia dwutlenku siarki ( $\text{SO}_2$ ), dwutlenku azotu ( $\text{NO}_2$ ), tlenków azotu ( $\text{NO}_x$ ), benzenu ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ), tlenku węgla ( $\text{CO}$ ), ozonu ( $\text{O}_3$ ), a także pyłów zawieszonych  $\text{PM}_{10}$  i  $\text{PM}_{2,5}$ . Oprócz tego, realizowane są pomiary zawartości metali ciężkich, takich jak ołów ( $\text{Pb}$ ), arsen ( $\text{As}$ ), kadm ( $\text{Cd}$ ), nikiel ( $\text{Ni}$ ) oraz benzo(a)piren ( $\text{BaP}$ ) w pyłe  $\text{PM}_{10}$  [54].

Na wybranych stacjach miejskich prowadzone są także szczegółowe analizy składu chemicznego pyłu  $\text{PM}_{10}$ . W ramach tych badań sprawdzana jest zawartość sześciu wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA), obok benzo(a)pirenu, który jest jednym z najgroźniejszych zanieczyszczeń pod względem zdrowotnym i ekologicznym [54]. W pomiarach tych uwzględnia się również kationy, takie jak sód ( $\text{Na}^+$ ), potas ( $\text{K}^+$ ), wapń ( $\text{Ca}^{2+}$ ), magnez ( $\text{Mg}^{2+}$ ) oraz amonowy ( $\text{NH}_4^+$ ), a także aniony, takie jak siarczan ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), azotan ( $\text{NO}_3^-$ ) i chlorek ( $\text{Cl}^-$ ). Analizowane są także frakcje węgla organicznego i elementarnego w pyłe  $\text{PM}_{2,5}$  oraz stężenie całkowitej rtęci gazowej [54].

W Polsce, obecnie monitorowanie jakości powietrza realizowane jest na 1783 stanowiskach pomiarowych. Z tych stanowisk, 1001 to stacje automatyczne, co stanowi 56% wszystkich punktów pomiarowych, natomiast 782 to stanowiska manualne, stanowiące 44% całości. Spośród wszystkich stacji pomiarowych, łącznie 279 stacji jest przeznaczonych do monitorowania jakości powietrza, z czego 186 to stacje automatyczne lub automatyczno-manualne [54]. Najwięcej stanowisk pomiarowych znajduje się w województwach śląskim, kujawsko-pomorskim oraz małopolskim, gdzie liczba stacji wynosi odpowiednio 206, 178 i 162. Jest to ściśle związane z wysokimi stężeniami zanieczyszczeń w tych regionach, co wymaga intensywnego monitorowania. Z kolei w województwach opolskim oraz podlaskim, gdzie liczba stanowisk jest mniejsza (odpowiednio 59 i 65), monitorowanie jakości powietrza jest mniej rozbudowane. Rozkład stacji pomiarowych na mapie Polski ilustruje rysunek 5, prezentujący rozmieszczenie stacji pomiarowych GIOŚ oraz ich koncentrację w poszczególnych regionach [54].



Rysunek 5. Rozmieszczenie stacji pomiarowych GIOŚ na obszarze Polski [54]

Dotychczas pomiary atmosferyczne były realizowane głównie przez stacjonarne stacje pomiarowe, wyposażone w urządzenia działające na podstawie referencyjnych metod pomiarowych. Niestety, ich liczba jest często ograniczona, co skutkuje niedostateczną gęstością danych, zwłaszcza w obszarach o zmiennych charakterystykach zanieczyszczenia powietrza, takich jak aglomeracje miejskie [66]. Pomiary realizowane za pomocą załogowych statków powietrznych oraz satelitów również znajdują zastosowanie, jednak metody te charakteryzują się stosunkowo niską rozdzielczością przestrzenną i czasową, co czyni je nieodpowiednimi do zastosowań lokalnych i regionalnych. Ponadto, koszty związane z wyposażeniem i eksploatacją tych platform są na tyle wysokie, że ograniczają ich wykorzystanie do sporadycznych badań, zamiast rutynowych analiz na dużą skalę. Dodatkowo, pomiary w pobliżu źródeł zanieczyszczeń nie zawsze są możliwe do przeprowadzenia, a ich realizacja może stanowić zagrożenie dla osób przeprowadzających pomiary lub pobierających próbki do dalszej analizy.

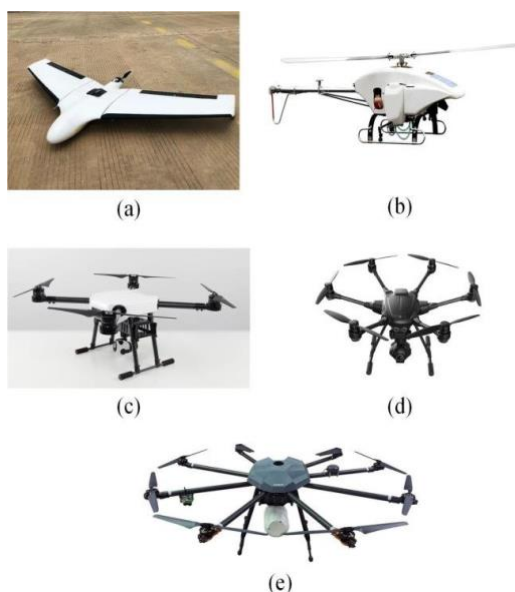
W związku z powyższymi ograniczeniami, coraz częściej badana jest możliwość adaptacji bezzałogowych statków powietrznych do przenoszenia urządzeń kontrolno-pomiarowych, w celu zbierania danych w czasie rzeczywistym z wielu punktów [9, 67] lub pobierania próbek do dalszej analizy w laboratorium stacjonarnym [68].

### 2.4.3 Wykorzystanie bezzałogowych statków powietrznych w monitoringu jakości powietrza (metody off-line, on-line)

Zastosowanie bezzałogowych statków powietrznych (BSP) staje się coraz powszechniejsze, zwłaszcza w miejscach niebezpiecznych lub trudno dostępnych, gdzie istnieje potrzeba uzyskania szczegółowych informacji na temat rozkładu aerozoli i stężeń zanieczyszczeń gazowych w celu oceny wpływu zanieczyszczeń na zdrowie ludzkie i środowisko [69 - 71]. Dzięki swojej mobilności, BSP mogą być wykorzystywane zarówno do badań na większych obszarach, jak i do analizy źródeł emisji punktowej. Umożliwiają one uzyskanie większej ilości danych pomiarowych w porównaniu do klasycznych metod, co przekłada się na bardziej precyzyjne określenie poziomu zagrożenia i jego źródła w danym miejscu i czasie. Główną zaletą małych, lekkich BSP jest ich stosunkowo niski koszt, łatwość obsługi oraz elastyczność w dostosowaniu do różnych zastosowań, w tym pomiarów atmosferycznych. Mimo, iż obszar zastosowań BSP w monitoringu środowiskowym jest nadal stosunkowo nowy, to warto podkreślić, że jednocześnie dynamicznie się rozwija o czym świadczą liczne prace poświęcone tej tematyce [68, 72-79]

#### 2.4.3.1 Charakterystyka i klasyfikacja bezzałogowych statków powietrznych

Bezzałogowy statek powietrzny (BSP) to samolot, który nie wymaga obecności załogi na pokładzie i nie posiada możliwości przewożenia pasażerów, będąc sterowanym zdalnie lub działającym autonomicznie. Choć BSP są często kojarzone z zastosowaniami militarnymi, od kilku lat znajdują także zastosowanie na rynku cywilnym, w różnych dziedzinach gospodarki. BSP doskonale sprawdzają się jako platformy fotogrametryczne, do monitorowania stanu upraw, rurociągów, linii energetycznych i innych obiektów. Jednym z głównych zastosowań BSP jest monitoring środowiskowy, ze szczególnym uwzględnieniem jakości powietrza. Istnieje wiele typów i modeli bezzałogowych statków powietrznych (Rysunek 6).



Rysunek 6. Przykłady bezzałogowych statków powietrznych (a – płatowiec; b – helikopter; c – czterowirnikowiec; d – sześciowirnikowiec; e - ośmiowirnikowiec) [80]



Przykładowe osiągi BSP i ich możliwości są ściśle związane z rozmiarem oraz konstrukcją, co wpływa na udźwig, prędkość, wysokość i zasięg lotu, determinując różne zastosowania poszczególnych typów BSP. Muszą one dysponować wystarczającą mocą, aby unieść zamontowane aparaty i zapewnić odpowiedni czas lotu. Im większy statek powietrzny i moc silnika, tym większy udźwig i możliwy czas lotu. W zależności od konstrukcji BSP dzielą się zasadniczo na statki z nieruchomymi skrzydłami, wielowirnikowe, helikoptery oraz rzadziej stosowane balony. Niezależnie od typu bezałogowego statku powietrznego, wspólną cechą wszystkich jest możliwość wykorzystania ich jako platformy do instalacji specjalistycznego sprzętu pomiarowego. Jednakże, kluczowym aspektem w kontekście oceny jakości powietrza jest zdolność danego statku do realizacji tego zadania, co powinno być analizowane w oparciu o cel badania oraz rodzaj użytej aparatury [81].

Wraz z rosnącą liczbą bezałogowych statków powietrznych (BSP), które są opracowywane i wykorzystywane w ostatnich latach, pojawia się problem ich klasyfikacji. Ponieważ BSP są używane w różnorodnych zastosowaniach, trudno jest stworzyć jeden uniwersalny system klasyfikacji, który obejmowałby wszystkie modele. Zdecydowano, że BSP będą klasyfikowane na podstawie dwóch głównych aspektów: ich specyfikacji technicznych oraz aspektów misji, do której są przeznaczone. Posiadanie odpowiedniego systemu klasyfikacji BSP jest niezwykle istotne, ponieważ w momencie, gdy potrzebny jest konkretny model do misji, można łatwo wybrać odpowiednią jednostkę spośród szerokiej gamy dostępnych BSP. Rozbudowując ten system, można wprowadzić dodatkowe podziały, uwzględniające np. rodzaj zastosowania (wojskowe, cywilne, rekreacyjne), środowisko pracy (powietrze, woda, ląd) czy autonomię działania (zdalnie sterowane, autonomiczne). Dzięki temu możliwe będzie jeszcze bardziej precyzyjne dopasowanie odpowiedniego UAV do zadań, które musi wykonać, co przełoży się na efektywność oraz bezpieczeństwo operacji [81].

Klasyfikacja bezałogowych statków powietrznych (BSP) na podstawie szerokiego zakresu charakterystyk technicznych uwzględniają takie aspekty jak masa, wytrzymałość, zasięg, prędkość oraz obciążenie skrzydeł stanowią kluczowe specyfikacje, które odróżniają różne typy BSP i umożliwiają tworzenie przydatnych systemów klasyfikacji. Koszt, rozpiętość skrzydeł oraz maksymalna wysokość lotu to kolejne cechy, które można uwzględnić przy porównywaniu i klasyfikowaniu BSP. Ponadto, typ silnika oraz maksymalna generowana moc także będą brane pod uwagę, co pozwoli stworzyć klasyfikację opartą na tych parametrach. Wszystkie rozważane parametry BSP zostały przedstawione w poniższych tabelach 5 - 8, które zawierają wszystkie wymienione powyżej charakterystyki techniczne. Klasyfikacja oparta na charakterystykach technicznych jest szczególnie użyteczna zarówno dla projektantów, producentów, jak i potencjalnych klientów, ponieważ pozwala tym grupom na dopasowanie ich potrzeb do specyficznych aspektów wydajnościowych BSP. Dzięki temu można precyzyjnie wybrać statek powietrzny odpowiedni do określonych zadań czy misji. Rozbudowując tę klasyfikację, można dodatkowo uwzględnić takie parametry, jak np. autonomię działania (BSP sterowane zdalnie lub autonomiczne), rodzaj materiałów konstrukcyjnych, odporność na warunki atmosferyczne, czy typ używanej komunikacji. Dla potencjalnych użytkowników, takich jak służby ratunkowe, wojsko, przedsiębiorstwa czy rolnicy, taki system klasyfikacji może okazać się kluczowy w wyborze odpowiedniego BSP, dopasowanego do ich specyficznych wymagań i warunków

operacyjnych. W dalszej części pracy przedstawiono najpowszechniejszą klasyfikację uwzględniającą kluczowe charakterystyki techniczne BSP [81].

➤ Podział ze względu na masę

Bezzałogowe Statki Powietrzne (BSP) obejmują szeroki zakres masy, począwszy od mikro BSP, które ważą zaledwie kilka kilogramów, aż po ogromne jednostki militarne, takie jak Global Hawk, który waży ponad 11 ton. Na poniższej tabeli przedstawiono ogólną klasyfikację BSP według masy. Warto podkreślić, że tylko nieliczne modele, mające głównie zastosowanie wojskowe, ważą więcej niż dwie tony, a większość BSP charakteryzuje się stosunkowo niską masą.

Tabela 5. Klasyfikacja BSP ze względu na masę

Oznaczenie	Masa
Bardzo ciężki [Super Heavy]	>2000 kg
Ciężki [Heavy]	200 – 2000 kg
Średni [Medium]	50 – 200 kg
Lekki [Light]	5 – 50 kg
Bardzo lekki [Micro]	<5 kg

Rozszerzając tę analizę, warto zaznaczyć, że mikro BSP, ze względu na swoją niewielką wagę i kompaktowe rozmiary, są idealne do zadań wymagających dużej mobilności, jak np. monitorowanie obszarów miejskich. Dzięki ich lekkiej konstrukcji, mogą być łatwo przenoszone i szybko wdrażane do operacji w terenie, co czyni je szczególnie efektywnymi w działaniach, gdzie czas reakcji oraz mobilność są elementami kluczowymi. Z drugiej strony, ciężkie BSP, znajdują zastosowanie w działaniach wojskowych, wywiadowczych oraz w monitorowaniu na dużą skalę, np. przy długotrwałym patrolowaniu granic czy badaniach meteorologicznych. Analiza masy BSP pozwala na lepsze zrozumienie, w jakich obszarach można je wykorzystywać. Lekkie BSP są bardziej elastyczne i wszechstronne, natomiast ciężkie BSP oferują zaawansowane możliwości techniczne i są w stanie spełniać zadania na większą skalę. Dzięki tym różnorodnym klasom wagowym, możliwe jest dostosowanie odpowiednich jednostek do specyficznych potrzeb operacyjnych w różnych sektorach, od zastosowań komercyjnych po wojskowe.

➤ Podział ze względu na czas lotu i zasięg

Innym przydatnym sposobem klasyfikacji bezzałogowych statków powietrznych (BSP) jest kategoryzowanie ich według wytrzymałości oraz zasięgu (Tabela 6). Te dwa parametry są zazwyczaj ze sobą powiązane, ponieważ im dłużej BSP może pozostawać w powietrzu, tym większy jest jego promień operacyjny. Wytrzymałość i zasięg to kluczowe aspekty, które należy brać pod uwagę, ponieważ pozwalają projektantom BSP na określenie, jaki typ statku będzie odpowiedni w zależności od tego, jak daleko znajduje się cel misji od miejsca startu. Ponadto, te parametry określają, jak często

konieczne jest tankowanie lub ładowanie, co wpływa na czas, jaki BSP może poświęcić na wykonywanie zadania, a ile musi spędzić na ziemi.

BSP o długim zasięgu i wysokiej wytrzymałości są idealne do misji, które wymagają długotrwałej obecności w powietrzu, takich jak nadzór nad dużymi obszarami czy misje obserwacyjne, które mogą trwać wiele godzin lub nawet dni. Takie statki mogą operować na znacznych odległościach od miejsca startu, co czyni je niezastąpionymi w operacjach dalekosiężnych. Z drugiej strony, BSP o krótszym zasięgu i mniejszej wytrzymałości są bardziej odpowiednie do misji lokalnych, gdzie liczy się szybkość reakcji, ale odległość od miejsca startu jest ograniczona. Przykładami mogą być działania ratunkowe czy monitorowanie określonych obszarów, w tym monitoring środowiskowy. Takie BSP mogą być szybko wdrażane i łatwo serwisowane, co pozwala na ich częste użycie w codziennych operacjach.

Tabela 6. Klasyfikacja według czasu lotu oraz zasięgu

Kategoria	Czas lotu	Zasięg
Wysoka	>24h	>1500km
Srednia	5 – 24h	100 – 1500km
Niska	<5h	<100km

➤ Podział ze względu na maksymalną wysokość lotu

Maksymalna wysokość operacyjna, zwana również pułapem lotu, to kolejny istotny parametr wydajności, według którego można klasyfikować Bezzałogowe Statki Powietrzne (BSP). W niektórych sytuacjach wojskowych niska wykrywalność i unikanie zniszczenia przez wroga są kluczowe, dlatego zdolność do operowania na dużej wysokości staje się szczególnie ważnym wymogiem. Ponadto, w przypadku misji obrazowania i rozpoznania, wysoki pułap lotu pozwala na uzyskanie zdjęć obejmujących maksymalny obszar terenu. Ponadto duża wysokość pozwala na wykonywanie misji z mniejszym ryzykiem wykrycia przez systemy radarowe przeciwnika oraz umożliwia monitorowanie z większej perspektywy, co jest nieocenione w działaniach strategicznych, takich jak nadzór nad polami bitewnymi czy patrolowanie granic. Z drugiej strony, BSP o niższym pułapie operacyjnym mogą być bardziej odpowiednie do misji wymagających precyzyjnego i szczegółowego monitorowania z bliskiej odległości, takich jak działania ratunkowe, inspekcje infrastruktury czy misje badawcze w trudno dostępnych obszarach. Niska wysokość lotu pozwala na bardziej szczegółowe gromadzenie danych, co może być kluczowe w sytuacjach, gdy konieczna jest dokładna analiza terenu również w aspektach monitorowania środowiskowego.

Tabela 7. Klasyfikacja ze względu na maksymalną wysokość lotu

Kategoria	Maksymalny pułap
Wysoka	>10000m
Srednia	1000m – 10000m
Niska	<1000m

➤ Obciążenie skrzydeł

Innym przydatnym sposobem klasyfikacji bezzałogowych statków powietrznych (BSP) jest zastosowanie ich zdolności do obciążenia skrzydeł. Obciążenie skrzydeł oblicza się, dzieląc całkowitą masę BSP przez powierzchnię jego skrzydeł. Jest to kluczowy parametr aerodynamiczny, który ma bezpośredni wpływ na osiągi BSP, takie jak manewrowość, prędkość wznoszenia oraz zdolność do utrzymywania stabilnego lotu. BSP o niższym obciążeniu skrzydeł zazwyczaj cechują się lepszą zdolnością do manewrowania, szczególnie przy niskich prędkościach, co czyni je idealnymi do misji wymagających precyzji i stabilności. Mogą one utrzymywać się w powietrzu przez dłuższy czas na niskich prędkościach, co jest korzystne w przypadku monitorowania terenów miejskich, inspekcji infrastruktury czy badań środowiskowych. Z kolei BSP o wysokim obciążeniu skrzydeł, mają większą zdolność do osiągania wyższych prędkości, co może być pożądane w sytuacjach, gdzie szybkość i zasięg są kluczowe, na przykład w misjach wojskowych.

Tabela 8. Klasyfikacja według obciążenia skrzydeł ( $\text{kg}/\text{m}^2$ )

Kategoria	Obciążenie skrzydeł $\text{kg}/\text{m}^2$
Wysoka	>100
Srednia	50 – 100
Niska	<50

➤ Typ silnika

Bezzałogowe statki powietrzne (BSP) są wykorzystywane do szerokiego zakresu zadań, co oznacza, że potrzebują różnych rodzajów silników, aby zrealizować te misje. Wśród różnych typów silników stosowanych w BSP można wymienić: silniki dwusuwowe, tłokowe, rotacyjne, turbośmigłowe, pchające i ciągnące, elektryczne oraz śmigłowe. Spośród tych typów, najczęściej wykorzystywane są silniki elektryczne i tłokowe. Podobnie jak w większości zastosowań lotniczych, wraz ze wzrostem masy statku powietrznego rośnie także rozmiar silnika – tak samo jest w przypadku BSP. Lżejsze, mniejsze BSP zazwyczaj wykorzystują silniki elektryczne, natomiast cięższe, przystosowane do działań militarnych, częściej wyposażane są w silniki tłokowe. Typy silników mają bezpośredni wpływ na zdolności operacyjne BSP. Na przykład BSP z silnikami elektrycznymi, które są lżejsze i bardziej

kompaktowe, są często preferowane w misjach wymagających cichej pracy i niewielkich prędkości, co sprawia, że idealnie sprawdzają się w monitorowaniu środowiska czy inspekcjach infrastruktury. Ponadto, silniki elektryczne są bardziej ekologiczne i łatwiejsze w obsłudze, co obniża koszty eksploatacji, a także zmniejsza konieczność częstych przeglądów. Z drugiej strony, silniki tłokowe, ze względu na swoją moc i zdolność do przenoszenia większych ładunków, znajdują zastosowanie w cięższych BSP, które muszą wykonywać trudniejsze misje, takie jak transport ładunków, uzbrojenie, czy długotrwałe patrole na dużym zasięgu.

W monitoringu środowiskowym, w tym ocenie jakości powietrza, bezzałogowe statki powietrzne są głównie wykorzystywane jako platformy do przenoszenia sprzętu pomiarowego, a ich zastosowanie zależy od rodzaju zamontowanej aparatury [82-91]. Bezzałogowe statki powietrzne, wyposażone w czujniki i pojemniki do pobierania próbek powietrza, mogą dostarczać precyzyjnych informacji na temat rozkładu zanieczyszczeń w atmosferze, umożliwiając dokładną analizę składu powietrza w poszczególnych warstwach atmosferycznych. Pomiary mogą być prowadzone zarówno nad obszarami miejskimi, jak i przemysłowymi. BSP mogą monitorować miejsca niedostępne lub zbyt niebezpieczne dla tradycyjnych załogowych statków powietrznych, a także wykonywać prace w miejscach emisji punktowej, takich jak kominy czy składowiska odpadów. Niewielkie rozmiary i waga BSP, niski pobór mocy oraz stosunkowo niskie koszty tych platform i ich wyposażenia sprawiają, że są one idealne do takich zadań. Wyróżnia się dwa podstawowe typy analiz jakości powietrza. Pierwszy to pomiary on-line, w których stosuje się aparaturę zazwyczaj wyposażoną w zestaw czujników elektrochemicznych, przesyłającą dane pomiarowe w czasie rzeczywistym. Drugi typ urządzeń jest wyposażony w różnego rodzaju tuby i pojemniki do pobierania próbek, które umożliwiają zebranie materiału do dalszej analizy w stacjonarnym laboratorium.

#### **2.4.3.2 Monitoring zanieczyszczeń powietrza przy użyciu czujników elektrochemicznych w czasie rzeczywistym (on-line)**

Urządzenia montowane na bezzałogowych statkach powietrznych (BSP) umożliwiające pomiary zanieczyszczeń w czasie rzeczywistym są zazwyczaj wyposażone w zestawy czujników elektrochemicznych lub detektory wykorzystujące technologie promieniowania widzialnego i podczerwieni (VIS i IR). Za ich pomocą próbki powietrza są analizowane w regularnych odstępach czasu, a informacje dotyczące poszczególnych związków chemicznych są przesyłane do operatora naziemnego. Dane mogą być również zapisywane w pamięci w celu dalszej analizy lub mapowania szczególnie zanieczyszczonych obszarów. Rodzaj monitorowanych związków chemicznych zależy od wybranego zestawu czujników.

Przykład zastosowania bezzałogowych statków powietrznych do zbierania danych na temat jakości powietrza w czasie rzeczywistym został zaprezentowany w pracy Villa i współpracowników [83]. Urządzenie użyte do zbierania danych było wyposażone w monitor stężenia cząstek stałych oraz zestaw czujników gazowych, w tym trzy czujniki Alphasense (Alphasense Inc., Essex, UK) oraz czujnik CO<sub>2</sub> SprintIR. Czujniki Alphasense dla CO, NO i NO<sub>2</sub> były ogniwami elektrochemicznymi działającymi w trybie amperometrycznym, generującymi prąd proporcjonalny do objętościowego ułamka mierzonego gazu.

SprintIR opierał się na technologii niedyspersyjnej podczerwieni (NDIR). Głównym celem badań było określenie optymalnego punktu montażu czterech czujników gazowych oraz monitora stężenia cząstek na hexacopterze, aby opracować system BSP zdolny do pomiaru emisji z punktowego źródła. Badania wykazały, że ruchy powietrza wywołane pracą silników BSP mają istotny wpływ na zmianę stężenia w emitowanej smudze zanieczyszczeń. Mapa prędkości powietrza uzyskana podczas testów wskazała, że najlepszym punktem montażu było miejsce wzdłuż osi X, w odległości od 1000 do 1200 mm za śmigłami.

Innym przykładem wykorzystania BSP do oceny jakości powietrza w czasie rzeczywistym przy użyciu czujników Alphasense jest praca Gu i współpracowników [72]. W badaniu zastosowano dwa rodzaje czujników: czujnik cząstek stałych (PM), który liczy cząstki optycznie i przekształca ich koncentracje liczebne na masowe stężenia PM1, PM2.5 i PM10, oraz czujnik dwutlenku azotu (NO<sub>2</sub>), będący 4-elektrodowym czujnikiem gazowym, generującym sygnały prądowe proporcjonalne do stężenia NO<sub>2</sub>. Testy polowe wykazały, że stężenia drobnych cząstek stałych uzyskane za pomocą BSP były porównywalne z tymi mierzonymi metodą referencyjną, co potwierdza zdolność systemu do pracy w warunkach rzeczywistych. Jednak podczas lotów BSP stwierdzono, że czujnik NO<sub>2</sub> ulegał zakłóceniom elektrycznym spowodowanym pracą BSP. Badania te pokazały, jak ważne jest odpowiednie zaprojektowanie systemu elektronicznego w celu ochrony całego układu przed potencjalnymi zakłóceniami oraz właściwy dobór czujników.

Bezzałogowe statki powietrzne mogą również być użyteczne w mapowaniu indeksu jakości powietrza (AQI) dla określonych obszarów. Przykładem jest system mobilnego monitorowania AQI w czasie rzeczywistym opracowany przez Yang i współpracowników [84], nazwany ARMS, wyposażony w czujnik AQI oparty na technologii laserowej. ARMS to system monitoringu czasu rzeczywistego, który w ciągu kilku minut może wygenerować bieżące mapy 2D lub 3D AQI. Opiera się na nowatorskim modelu dystrybucji AQI, nazwanym Gaussian Plume Model embedded with Neural Networks (GPMNN), który łączy fizyczne rozpraszanie z nieliniową strukturą sieci neuronowej (NN) do prognozowania obszarów niemierzonych, z wykorzystaniem specjalnie zaprojektowanego algorytmu monitorującego. Wyniki eksperymentów wykazały, że GPMNN osiąga wyższą dokładność w budowie map AQI niż inne istniejące modele. Wizualizacja mapowa może być szczególnie ważna dla szybkiej lokalizacji punktowych źródeł emisji, na przykład w obszarach zurbanizowanych lub uprzemysłowionych.

Oprócz gotowych czujników gazowych do analizy atmosfery, można również wykorzystać kompaktowe spektrometry w zakresie światła widzialnego, połączone z BSP. Przykładem urządzenia opartego na pomiarach spektrometrycznych jest system SWING (Small Whiskbroom Imager for atmospheric composition monitoring) opracowany przez Merlaud i współpracowników [76]. Jest to urządzenie do zdalnego monitorowania śladowych gazów z BSP. Równolegle z SWING opracowano BSP o rozpiętości skrzydeł 2,5 m w układzie latającego skrzydła. W porównaniu do wielowirnikowych BSP, tego typu platforma ma lepsze parametry lotu, takie jak czas lotu i zasięg, ale także ograniczenia, ponieważ nie może unosić się w miejscu, dlatego zazwyczaj jest wykorzystywana do analizowania większych obszarów. Podczas badań BSP wykonywał pętle o średnicy 1,5 km na wysokości około 700 m n.p.m. wokół miejsca startu, co umożliwiło stworzenie odpowiednich map jakości powietrza.

Aby zmniejszyć masę ładunku przenoszonego przez BSP, opracowano systemy umożliwiające pomiar specyficznych związków poprzez stałe połączenie samolotu z naziemnym sprzętem. To rozwiązanie pozwala na użycie szerszej gamy urządzeń pomiarowych, niezależnie od ich rozmiaru i wagi. Brosy i współpracownicy [85] zaproponowali system do określania pionowego mieszania metanu oparty na naziemnym spektrometrze CRD (cavity ring down, model G2508, Picarro Inc., USA), połączonym z sondą pobierającą próbki przez 70-metrową rurkę PTFE o zewnętrznej średnicy 3,2 mm i wewnętrznej średnicy 2 mm. W porównaniu do 22,6 kg wagi analizatora CRD, 70-metrowa linia próbkowania stanowiła jedynie dodatkowy ładunek o masie 650 g. Dodatkowo, platforma wielowirnikowa była wyposażona w czujniki meteorologiczne (wiatr, temperatura, wilgotność). Uzyskane wyniki podkreśliły potrzebę jednoczesnych pomiarów meteorologicznych i stężenia metanu, aby określić stan atmosfery oraz jej wpływ na procesy dyspersji i mieszania gazów.

W ocenie jakości powietrza w czasie rzeczywistym z użyciem BSP kluczowe jest także opracowanie odpowiedniego algorytmu do zarządzania całym systemem pomiarowym. Alvear i współpracownicy [86] zaproponowali adaptacyjny algorytm do autonomicznej nawigacji, nazwany Pollution-based BSP Control system (PdUC). Algorytm ten umożliwia BSP autonomiczne monitorowanie określonego obszaru, priorytetowo traktując najbardziej zanieczyszczone strefy. PdUC łączy różne koncepcje, w tym metaheurystykę chemotaksji, lokalną optymalizację roju cząsteczek (PSO) oraz adaptacyjną technikę spiralną, tworząc algorytm zdolny do szybkiego wyszukiwania miejsc o wysokich wartościach zanieczyszczeń i jednocześnie pokrywania otaczającego obszaru, co pozwala na uzyskanie kompletnej i szczegółowej mapy zanieczyszczeń w wybranym regionie. W dalszych badaniach proponowane rozwiązanie zostało udoskonalone poprzez zastosowanie techniki dyskretyzacji przestrzeni. Dyskretyzacja jest jedną z najbardziej efektywnych metod optymalizacji systemu, polegającą na przekształceniu ciągłej dziedziny w jej odpowiednik dyskretny. Dzięki temu narzędziu funkcjonalność poprzedniego algorytmu została zmodyfikowana, aby działała w obszarze dyskretyzowanym, co znacznie poprawiło czas pokrycia terenu oraz zmniejszyło błędy predykcyjne.

#### **2.4.3.3 Monitoring zanieczyszczeń powietrza poprzez pobór analizę próbek w laboratorium stacjonarnym (metoda Off-line)**

Analiza off-line jest również powszechną metodą oceny jakości powietrza. Polega ona na pobraniu próbki do odpowiedniego pojemnika i jej transporcie do stacjonarnego laboratorium w celu przeprowadzenia szczegółowej analizy. Ta metoda ma swoje ograniczenia, ale także zalety. Głównym ograniczeniem jest brak możliwości uzyskania danych w czasie rzeczywistym. W zależności od metody pobierania próbek i rodzaju próbnika, istnieje również ograniczenie co do liczby próbek, które można pobrać podczas jednego lotu bezzałogowego statku powietrznego (BSP). Ponadto, niewłaściwe zabezpieczenie próbki podczas transportu do laboratorium może wpływać na wiarygodność wyników. Z drugiej strony, aparatura używana do pobierania próbek powietrza jest mniej zaawansowana technicznie, co zmniejsza ryzyko awarii i sprawia, że rozwiązanie to jest bardziej ekonomiczne ze względu na niższe koszty produkcji. W stacjonarnym laboratorium istnieje możliwość zastosowania precyzyjnych, wysoko wyspecjalizowanych i zwalidowanych technik analitycznych, które umożliwiają oznaczenie szerokiego spektrum związków (np. metody chromatograficzne, analiza elementarna).

Podczas zbierania próbek można również uzyskać dokładne współrzędne miejsca poboru oraz inne parametry, takie jak dane meteorologiczne, co umożliwia długoterminowe monitorowanie zanieczyszczeń na danym obszarze [68, 87].

Aplikacje monitorowania powietrza metodą off-line różnią się głównie ze względu na typy metod pobierania próbek. Jedną z nich jest absorpcja próbki powietrza na rurkach sorpcyjnych. Przykładem zastosowania tej techniki jest próbnik opracowany przez McKinney i współpracowników [75] do pobierania lotnych związków organicznych (LZO) przy użyciu wielowirnikowego BSP. Próbnik został zaprojektowany do zbierania LZO w fazie gazowej i aerozolowej na wkładach adsorbujących LZO, wypełnionych Tenax TA i Carbograph 5TD (Markes International, Inc.), z przeznaczeniem do późniejszej analizy off-line metodą chromatografii gazowej z desorpcją termiczną. Przepływ 150 cm<sup>3</sup>/min i czas pobierania 10 minut okazały się najskuteczniejsze pod względem dokładności wyników oraz ograniczeń związanych z pojemnością baterii BSP, co pozwoliło na zebranie całkowitej objętości próbki wynoszącej około 1,5 L na każdym wkładzie. Granica detekcji dla analizy GC-TOF-MS izoprenu wynosiła 1 pg, a dla próbki 1,5 L – 0,25 ppt. LZO były wstępnie przygotowywane w temperaturze 10oC, a następnie analizowane przy pomocy chromatografii gazowej.

Podobne badania dotyczące oznaczania LZO w atmosferze przy użyciu próbkowania powietrza z BSP, a następnie analizy adsorpcji/desorpcji termicznej GC-MS w układzie z desorberem termicznym (Markes TD100-xr), przeprowadzili Chen i współpracownicy [88]. Opisana metoda opierała się na jednoczesnym pobieraniu próbek powietrza na oddzielnych rurkach TD, co ułatwiało analizę statystyczną zebranych LZO. Dodatkowo, porównanie uzyskanych wyników wykazało przydatność wysoko ukierunkowanego próbkowania możliwego do realizacji przy użyciu BSP. Ze względu na przenośność metody próbkowania, może być ona szczególnie użyteczna w ocenie emisji LZO z obszarów i źródeł przejściowych, które są słabo scharakteryzowane. Jedną z zalet proponowanego systemu pomiarowego jest również jego stosunkowo niski koszt (<2000 USD), co umożliwia jego szerokie zastosowanie. System można również łatwo modyfikować, co potwierdzają wcześniejsze badania, w których rurki TD zostały zastąpione kwarcowymi wkładami pokrytymi złotem do zbierania rtęci gazowej (Hg) i analizowane metodą spektrometrii fluorescencji atomowej w zimnych parach.

Istnieją również modyfikacje metody oznaczania LZO za pomocą desorpcji termicznej, chromatografii gazowej i spektrometrii mas. Przykładami takich technik są ekstrakcja mikroprocesowa w fazie stałej (SPME Arrow) oraz ekstrakcja w rurkach (ITEX). SPME Arrow to nowa technika pasywnego pobierania próbek do mikroekstrakcji, łącząca czułość na poziomie śladowym z wysoką wytrzymałością mechaniczną, natomiast ITEX to aktywna technika mikroekstrakcji próbek. Przydatność tych dwóch metod analitycznych oceniono w badaniach Ruiz-Jimenez i współpracownicy [89], w których zastosowano je do oznaczania LZO pobranych za pomocą systemów próbkowania. Systemy próbkowania ITEX i SPME Arrow przenoszone przez BSP umożliwiały jednoczesne pobieranie wielu próbek powietrza. Zastosowanie pionowych ruchów BSP oraz zdalnego sterowania wieloma systemami próbkowania umożliwiło pobieranie próbek powietrza w krótkich odstępach czasowych na różnych wysokościach oraz stosunkowo niskim kosztem.



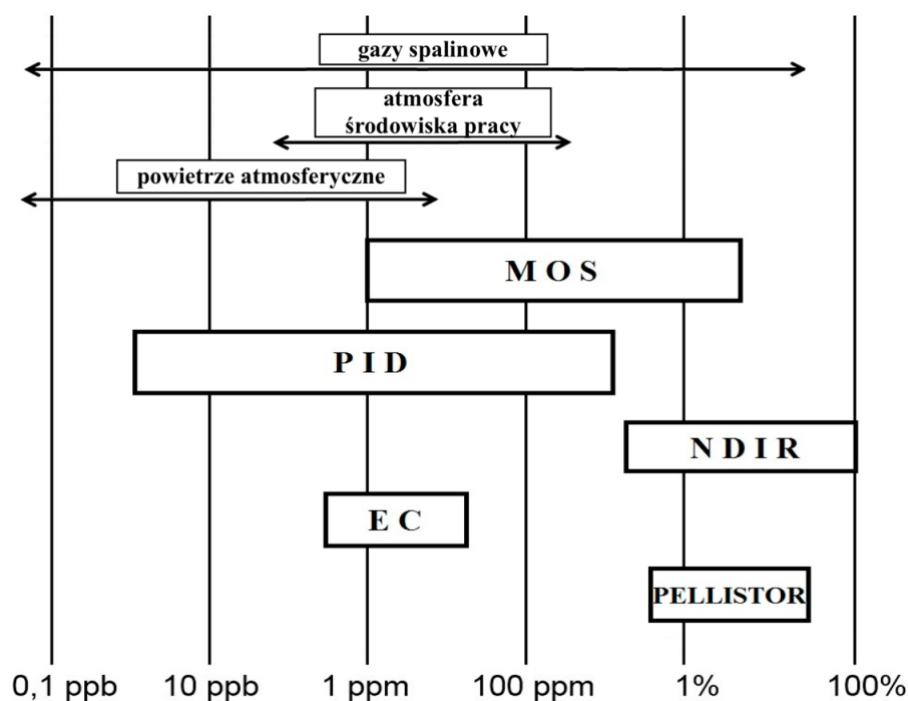
Oprócz metod absorpcji próbek, a następnie desorpcji termicznej lub ekstrakcji, do zbierania próbek i dalszej oceny analitycznej w laboratorium stacjonarnym stosuje się również różnorodne pojemniki. Najczęściej używane do tego celu są torby Tedlar i pojemniki ze stali nierdzewnej. W badaniach Chang i współpracownicy [90] zaprojektowano lekki, zdalnie sterowany komponent do całkowitego pobierania próbek powietrza (WASC) zintegrowany z wielowirnikowym BSP. Proponowany system próbkowania składał się z elektropolerowanego pojemnika ze stali nierdzewnej, ogranicznika przepływu oraz lekkiego (209 g) zaworu ze stali nierdzewnej z obwodem do zdalnego sterowania. Kluczowym elementem WASC był ultraczysty zawór ze stali nierdzewnej pokryty stopioną krzemionką. Testy zaworu wykazały jego skuteczność w utrzymaniu próżni w pojemniku, zachowując ciśnienie wewnętrzne na poziomie 0,03 Torr przez 24 godziny. Do jednoczesnej analizy 109 LZO w zebranych próbkach powietrza użyto automatycznego systemu GC–MS/FID (Varian, USA).

Opisywane aplikacje dotyczą głównie pomiaru lotnych związków organicznych w powietrzu, jednak cząstki stałe w powietrzu również mogą być mierzone za pomocą specjalistycznego sprzętu sprzężonego z BSP. W tym celu stosuje się różne typy filtrów aerozolowych. Przykładem takiego zastosowania jest oznaczanie ziaren pyłku i zarodników w warstwie granicznej atmosfery. Chociaż te cząstki zazwyczaj nie są bezpośrednio kojarzone z zanieczyszczeniem powietrza, ocena ich stężenia jest równie ważna, zwłaszcza dla alergików lub w kontekście optymalizacji plonów i rozprzestrzeniania się chorób roślin. Mając to na uwadze, Clazorralla i współpracownicy [91] opracowali nowy system zbierania cząstek (PCS) obsługiwany na BSP. PCS składał się z wlotu powietrza, ekstraktora cząstek, czujnika przepływu masowego i dmuchawy elektrycznej generującej przepływ powietrza przez komponenty PCS. Elementy PCS i ich połączenia były hermetyczne, a przepływ objętościowy powietrza podczas pracy wynosił 200 l/min. System można również dostosować do oceny stężenia innych cząstek.

#### **2.4.4 Rodzaje oraz charakterystyka czujników nisko-kosztowych stosowanych w monitoringu jakości powietrza**

Koncepcja monitorowania jakości powietrza przy użyciu technologii sensorów jako tańszej alternatywy dla profesjonalnych urządzeń pomiarowych jest niezwykle atrakcyjna, nawet jeśli uwzględni się niższą jakość dostarczanych danych. Technologia sensorowa rozwija się od ponad 25 lat, a w ostatniej dekadzie jej zastosowanie znacząco wzrosło [9, 74, 77, 92-95, 97]. Miniaturyzacja oraz niski pobór energii umożliwiają wykorzystanie jednostek sensorowych w przenośnych urządzeniach osobistych lub aparaturze sprzężonej z bezzałogowymi statkami powietrznymi, służących do oceny narażenia człowieka na zanieczyszczenia powietrza. Charakteryzują się niewielkim rozmiarem, łatwością instalacji oraz bezobsługowym działaniem pozwalającym na prowadzenie pomiarów w odległych lub trudno dostępnych miejscach, co dowodzi, że stosowanie kosztownych, profesjonalnych instrumentów nie zawsze jest konieczne ani możliwe do realizacji w celu uzyskania odpowiedzi na niektóre pytania dotyczące jakości powietrza. Urządzenia te mają także istotną przewagę w postaci możliwości autonomicznej pracy z baterią, w połączeniu z ładowaniem przy pomocy paneli fotowoltaicznych. Kolejnym atutem sensorów jest krótki czas próbkowania, pozwalający na zbieranie danych z wysoką rozdzielczością czasową – wyniki dostępne są nawet w przedziałach czasowych wynoszących kilkanaście minut. Tego rodzaju szczegółowe dane pomagają w zrozumieniu dynamiki

zmian i rozwoju stężenia zanieczyszczeń na monitorowanym obszarze. Rozbudowane sieci sensorów umożliwiają uzyskanie dobrej rozdzielczości przestrzennej i czasowej monitoringu zanieczyszczeń powietrza. Dzięki nim możliwe jest precyzyjne określenie, kiedy, gdzie i w jaki sposób zmieniają się stężenia zanieczyszczeń, co pozwala na identyfikację przyczyn tych zmian oraz lokalizację potencjalnych źródeł emisji [95]. Ze względu na niski koszt produkcji, elektrochemiczne czujniki znalazły szerokie zastosowanie komercyjne, zarówno w profesjonalnych instalacjach monitorujących, jak i w urządzeniach przeznaczonych dla amatorów, umożliwiając budowę nisko-kosztowych stacji monitoringu powietrza [97]. Dostępność tych sensorów na rynku wynika z ich prostoty, łatwości użytkowania oraz stosunkowo niewielkich wymagań technicznych, co przekłada się na ich popularność. Czujniki te są szczególnie popularne w monitoringu jakości powietrza ze względu na ich zdolność do wykrywania różnych gazów, takich jak tlenek węgla, dwutlenek azotu, siarkowodór czy pyły zawieszane. W przypadku komercyjnie dostępnych czujników chemicznych do wykrywania lotnych związków organicznych można wyróżnić dwa główne podejścia: czujniki do identyfikacji zagrożenia wybuchem, w tym czujniki termiczne (pelistory) oraz czujniki absorpcji promieniowania podczerwonego. Druga grupa przeznaczona do wykrywania gazów toksycznych należących do lotnych związków organicznych obejmuje czujniki elektrochemiczne, półprzewodnikowe z elektrolitem stałym oraz czujniki typu PID (detektory fotojonizacyjne). Rysunek 7 przedstawia zakres stężeń lotnych związków organicznych obecnych w analizie próbek gazowych wraz z rodzajami czujników przeznaczonych do wykrywania i wykonywania pomiarów LZO w powietrzu. W dalszej części pracy przedstawiono charakterystykę wymienionych czujników [92].

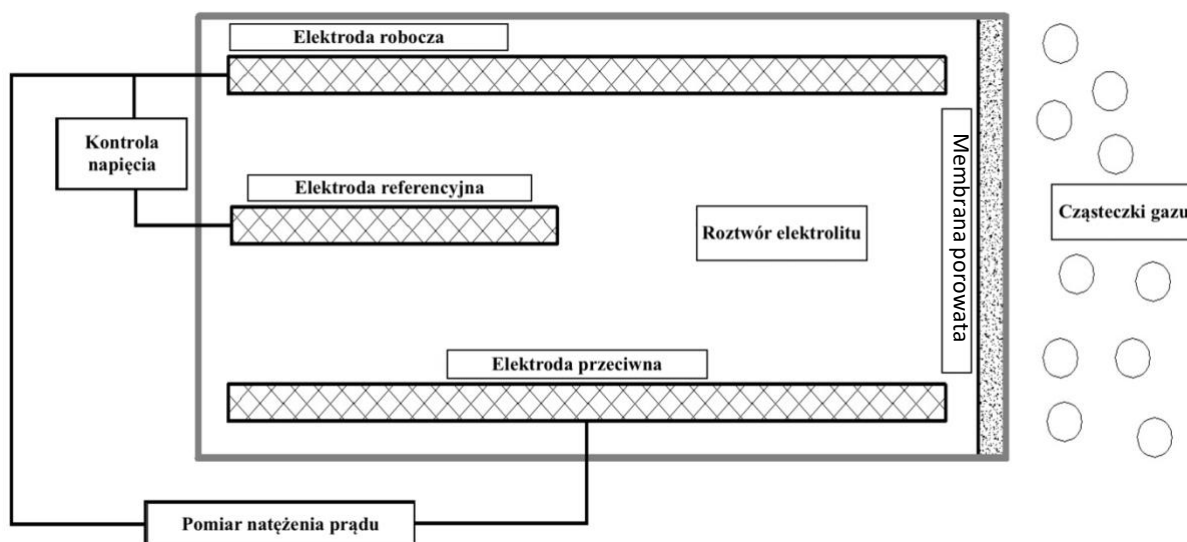


Rysunek 7. Zakres stężeń lotnych związków organicznych obecnych w gazach spalinowych, miejscach pracy, powietrzu atmosferycznym oraz dostępne na rynku czujniki przeznaczone do wykrywania i pomiaru lotnych związków organicznych. MOS - półprzewodnik z tlenku metalu, PID - detektory fotojonizacyjne, NDIR - czujniki niedispersyjne na podczerwień, EC - czujniki elektrochemiczne, PELLISTOR - czujniki termiczne [92]

➤ Czujniki elektrochemiczne (EC)

Elektrochemiczne czujniki to niewielkie urządzenia, które w czasie rzeczywistym przekształcają informacje chemiczne na mierzalny i użyteczny sygnał analityczny. Informacje te mogą dotyczyć zarówno stężenia określonego składnika w badanej próbce, jak i ogólnego składu matrycy [95]. Źródłem tych informacji może być reakcja chemiczna badanej substancji lub zachodzące w niej przemiany fizykochemiczne [96].

Zasada działania większości elektrochemicznych sensorów gazów opiera się na reakcjach elektrolitu, które zachodzą pod wpływem zmieniającego się stężenia gazu. W czujnikach elektrochemicznych cząsteczki analitu dyfundują przez membranę, która oddziela środowisko gazowe od wewnętrznego elektrolitu. Wewnątrz czujnika najczęściej stosuje się wodny roztwór silnych kwasów lub zasad, choć niekiedy wykorzystuje się także mieszanki z rozpuszczalnikami aprotycznymi. Cząsteczki te przemieszczają się w kierunku powierzchni elektrody roboczej, która jest odpowiednio polaryzowana w stosunku do elektrody odniesienia. W miejscu kontaktu z elektrodą roboczą zachodzi reakcja elektrochemiczna, podczas gdy elektroda przeciwna uczestniczy w reakcji, zapewniając równowagę elektronową. Wynikiem tego procesu redoks jest generacja prądu elektrycznego, który stanowi sygnał czujnika. Sygnał ten jest proporcjonalny do stężenia analitu obecnego w bezpośrednim sąsiedztwie czujnika. W kontekście konstrukcji czujników elektrochemicznych istotną rolę odgrywa układ z trzema elektrodami: elektrodą roboczą, elektrodą przeciwną oraz elektrodą odniesienia, której potencjał pozostaje stały w odniesieniu do elektrody roboczej. Przykładowy schemat czujnika tego typu przedstawiono na rysunku 8. Taki układ umożliwia precyzyjne pomiary oraz kontrolę reakcji elektrochemicznych, co jest kluczowe dla efektywności i dokładności analizy [98].



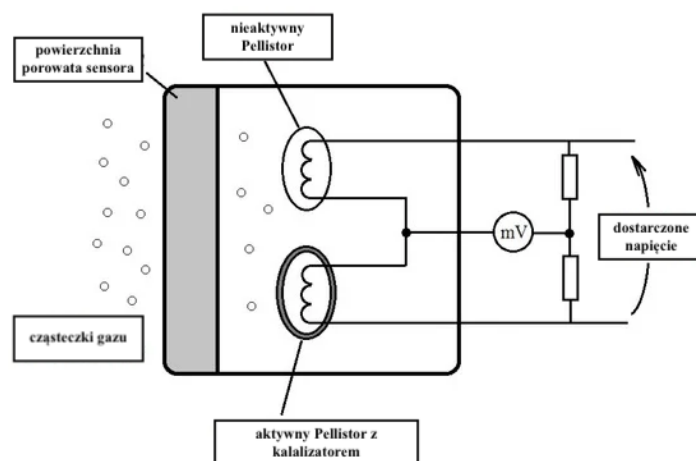
Rysunek 8. Schemat czujnika elektrochemicznego w wersji trójelektrodowej

Elektrochemiczne czujniki mogą być dedykowane do detekcji konkretnego gazu lub pary w zakresie stężeń na poziomie pojedynczych części na milion (ppm). Stopień selektywności czujników zależy jednak od typu sensora, rodzaju gazu docelowego oraz stężenia, do którego wykrywania dany czujnik

jest przeznaczony. Kalibracja względem stężenia gazu referencyjnego jest niezbędna, aby zapewnić dokładność i powtarzalność odczytów. Istotnym parametrem dla czujników elektrochemicznych jest czułość krzyżowa. Odnosi się ona do sytuacji, w której obecność gazu innego niż ten, który ma wykrywać czujnik, wpływa na jego odczyt. W takim przypadku elektroda w czujniku może reagować nawet przy braku gazu docelowego, co może prowadzić do zaburzeń w pomiarze i generować fałszywe alarmy. Czułość krzyżowa może skutkować odczytami fałszywie pozytywnymi (sugerującymi wyższe stężenie monitorowanego gazu) lub fałszywie negatywnymi (sugerującymi niższe stężenie). Żywotność czujników elektrochemicznych zależy od trzech głównych czynników: temperatury, narażenia na wysokie stężenia gazów oraz wilgotności. Standardowa żywotność czujników używanych do detekcji powszechnie występujących gazów, takich jak tlenek węgla czy siarkowodór, wynosi zazwyczaj od 2 do 3 lat [96].

➤ *Czujniki termiczne (Pellistor)*

Zjawisko wybuchu w mieszaninie palnego gazu i powietrza może wystąpić jedynie w ściśle określonych warunkach i zakresie stężeń. Dolna granica wybuchowości (LEL) definiuje minimalne stężenie substancji palnej, które jest zdolne do zainicjowania szybkiego procesu spalania. Z kolei górna granica wybuchowości (UEL) określa maksymalne stężenie paliwa, przy którym mieszanka zawiera wystarczającą ilość utleniacza, aby wybuch mógł się zainicjować. Wartości LEL i UEL różnią się w zależności od specyfiki danego związku chemicznego, a także od warunków otoczenia, w takich jak temperatura i ciśnienie atmosferyczne. Zazwyczaj wartości te są wyrażane w procentach objętościowych w odniesieniu do powietrza. Schemat budowy przedstawiono na rysunku 9.



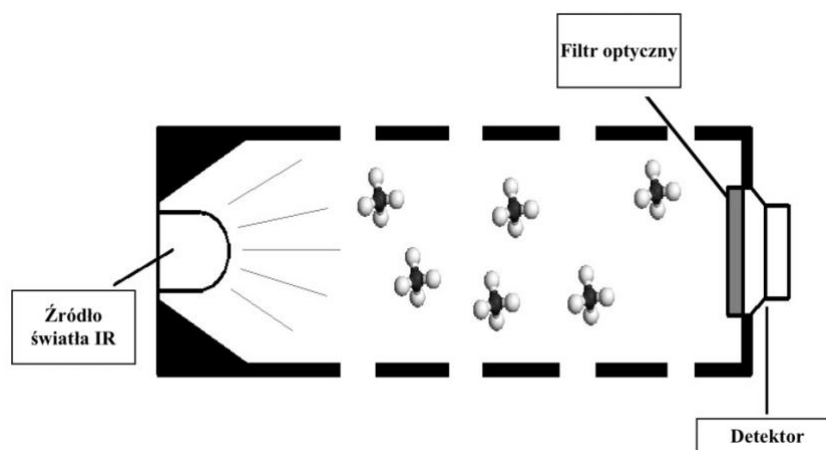
Rysunek 9. Schemat czujnika termicznego

Zasada działania czujników wykrywających palne substancje opiera się na dyfuzji powietrza zmieszanego z danym związkiem palnym przez porowaty materiał, który prowadzi do kontaktu z porowatą powierzchnią sensora. Ten porowaty element zawiera miniaturową cewkę wykonaną z drutu platynowego. Gdy przez cewkę przepływa prąd elektryczny, podgrzewa ona pellistor do temperatury rzędu kilku setek stopni Celsjusza. Proces reakcji chemicznej na powierzchni katalitycznej uwalnia ciepło, co prowadzi do wzrostu temperatury cewki platynowej oraz indukuje zwiększenie jej oporu

elektrycznego. Pellistor najczęściej działa jako jedno z ramion mostka Wheatstone'a, a sygnał wyjściowy tego mostka stanowi finalny pomiar stężenia substancji palnej. W przypadku zmian temperatury, sygnał wyjściowy mostka jest proporcjonalny do ciepła wydzielającego się podczas reakcji chemicznej, co umożliwia monitorowanie stężenia palnych gazów w czasie rzeczywistym. Takie czujniki są niezwykle ważne w różnych dziedzinach, takich jak przemysł chemiczny, petrochemiczny, a także w kontekście ochrony środowiska, gdzie monitorowanie jakości powietrza oraz zapobieganie wybuchom ma kluczowe znaczenie dla bezpieczeństwa [92, 96].

➤ *Niedyspersyjne czujniki podczerwieni (NDIR)*

Lotne związki organiczne (LZO) oraz ich pary, które są palne, wykazują charakterystyczną absorpcję promieniowania w zakresie podczerwieni. Zakresy częstotliwości oscylacji, które są typowe dla wybranych grup funkcyjnych LZO, są istotne dla analizy ich właściwości detekcyjnych. Zasada działania czujników detekcji gazów opartych na technologii podczerwonej polega na umiejscowieniu źródła promieniowania podczerwonego wzdłuż linii optycznej, która prowadzi do detektora. Gdy badany gaz dostaje się do komory pomiarowej, absorbuje promieniowanie o określonej długości fali. Zgodnie z prawem Lamberta-Beera, w wyniku tego procesu następuje spadek intensywności promieniowania docierającego do detektora, co jest konwertowane na sygnał elektryczny. Intensywność promieniowania podczerwonego maleje w miarę przechodzenia przez komorę pomiarową. Ta redukcja intensywności światła jest proporcjonalna do stężenia gazów lub par, które są przedmiotem detekcji. Kluczowym elementem czujnika jest filtr optyczny, który przepuszcza światło o określonej długości fali, co zapewnia selektywność detekcji dla danego czujnika (Rysunek 10). Niektóre konstrukcje czujników są wyposażone w dodatkową komorę referencyjną, wypełnioną gazem, który nie absorbuje promieniowania, najczęściej azotem. W takim przypadku sygnał generowany jest na podstawie różnicy odczytów z detektorów obu komór. Technologia ta pozwala na dokładne monitorowanie stężenia palnych gazów i par, co jest kluczowe w wielu aplikacjach, od przemysłu chemicznego po monitorowanie jakości powietrza. Wykorzystanie detektorów podczerwieni przyczynia się do zwiększenia bezpieczeństwa poprzez wczesne wykrywanie zagrożeń związanych z obecnością niebezpiecznych substancji [92, 96].

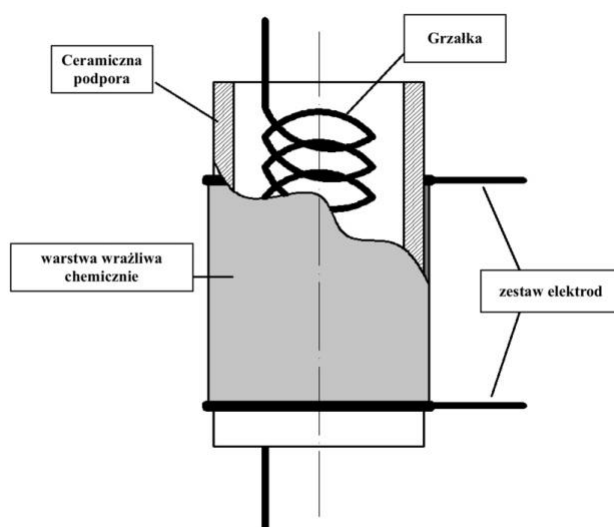


Rysunek 10. Schemat niedyspersyjnego czujnika podczerwieni

➤ *Czujniki półprzewodnikowe z tlenków metali (Metal Oxide Semiconductor Sensors – MOS)*

Czujniki półprzewodnikowe z tlenków metali działają na zasadzie dyfuzji cząsteczek analitu w kierunku powierzchni receptora, który jest wykonany z tlenku metalu, podgrzewanego do odpowiedniej temperatury za pomocą grzałki. Na powierzchni receptora zachodzi chemisorpcja, co prowadzi do zmiany oporu elementu receptorowego. W praktyce pomiarowej stosuje się dwa typy półprzewodników z tlenków metali: typ n (np. ZnO, SnO<sub>2</sub>), który zmienia opór w obecności gazów redukujących, oraz typ p (np. NiO, CoO), który zmienia opór w obecności gazów utleniających. Mechanizm detekcji w przypadku półprzewodników typu n opiera się na chemisorpcji tlenu z powietrza na warstwie tlenku metalu. Adsorbowane cząsteczki tlenu wychwytyują elektrony z pasma przewodnictwa półprzewodnika, co prowadzi do powstania barier energetycznych między ziarnami tlenków metali, hamując przepływ elektronów i zwiększając opór warstwy czujnika. W obecności gazów redukujących opór maleje, ponieważ cząsteczki gazów reagują z związanym tlenem, uwalniając elektrony. Odwrotny proces zachodzi w przypadku tlenków metali typu p, które wykrywają gazy utleniające – cząsteczki tych gazów usuwają elektrony z warstwy receptorowej, tworząc dziury elektronowe, czyli nośniki ładunku.

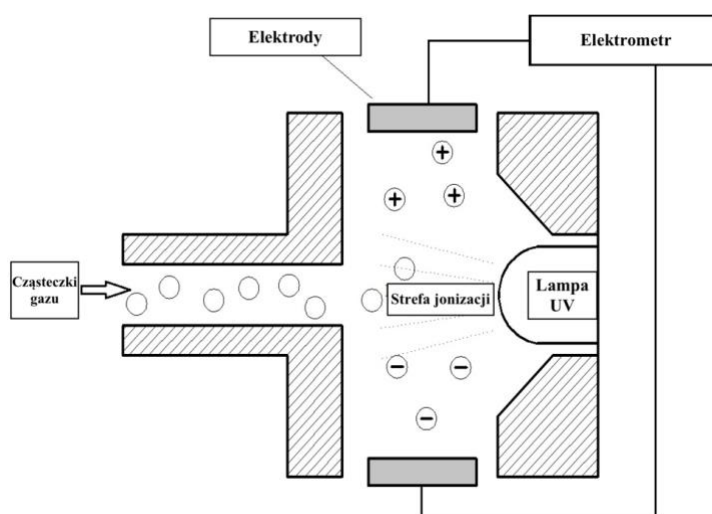
Generowanie sygnału, czyli zmiana oporu w tych czujnikach, jest złożonym procesem, obejmującym dyfuzję, chemisorpcję, desorpcję gazów, katalizowane reakcje chemiczne, przewodnictwo elektryczne półprzewodników oraz zjawiska powierzchniowe elektronów. Czułość czujników zależy od grubości warstwy receptorowej oraz cząsteczek metali katalitycznych znajdujących się w tej warstwie, a także od temperatury warstwy receptorowej. Elementy receptorowo-przetwornikowe tych czujników mogą mieć różną grubość: od ultracienkiej (5–100 nm), przez ciekłą (100 nm–1 μm), po grubą (1–300 μm). Klasyfikacja ta ma charakter konwencjonalny i zależy od metody wytwarzania, a nie od wymiarów bocznych. Właściwości pomiarowe są uzyskiwane poprzez modyfikację powierzchni elementu receptorowo-przetwornikowego, np. poprzez formowanie ultracienkich, nieciągłych struktur lub nanoszenie cienkich warstw o zwartej lub mikroporowatej strukturze wewnętrznej. Do modyfikacji stosuje się metale, takie jak Pt, Pd, Ag, Au, V, Ru, Rh, Ti, Co, In oraz tlenki, np. SiO<sub>2</sub>, Rh<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, RuO<sub>2</sub>, Ir<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>x</sub>, CuO, WO<sub>3</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Mechanizm działania tych czujników silnie zależy od temperatury elementu receptorowo-przetwornikowego, ponieważ wpływa ona na kluczowe etapy procesu pomiarowego. Typowa temperatura pracy czujników półprzewodnikowych wynosi od 500 do 900 K, a odpowiednia temperatura jest zapewniana przez grzałki elektryczne. Czujniki półprzewodnikowe z elektrolitem stałym znajdują szerokie zastosowanie w analizie gazów, umożliwiając pomiary związków organicznych, takich jak węglowodory, alkohole, eter, ketony, estry, kwasy karboksylowe, nitroalkany, aminy oraz związki aromatyczne. Schemat budowy czujnika typu MOS przedstawiono na rysunku 11 [92, 96].



Rysunek 11. Schemat budowy czujnika typu MOS

➤ Czujniki fotojonizacyjne (PID)

Zasada działania czujnika fotojonizacyjnego (PID) (Rysunek 12) polega na jonizacji, czyli rozpadzie neutralnych cząsteczek związków chemicznych na naładowane cząstki. Kiedy cząsteczki lotnych związków organicznych (VOC) dyfundują do obszaru działania lampy ultrafioletowej (UV), są jonizowane przez fotony. Powstałe jony są następnie kierowane między dwie spolaryzowane elektrody, gdzie w polu elektrycznym generowanym przez elektrometr poruszają się w kierunku elektrod, co powoduje przepływ prądu. Ten przepływ prądu jest następnie przekształcany w sygnał napięciowy, którego wielkość jest proporcjonalna do stężenia związków poddanych jonizacji. Czujniki fotojonizacyjne wykorzystują lampy ultrafioletowe bez elektrod, emitujące promieniowanie o długości fali 10–400 nm. Działanie tych lamp opiera się na wzbudzeniu gazu wypełniającego, którym najczęściej jest krypton, ksenon lub radon, pod wpływem zewnętrznego pola elektromagnetycznego. Czujniki te są najczęściej stosowane do pomiaru sumarycznego stężenia lotnych związków organicznych [92, 96].



Rysunek 12. Schemat budowy czujnika fotojonizacyjnego (PID)

## 2.5 Metody analityczne i techniki przygotowania próbek w analizie zanieczyszczeń powietrza

Oznaczanie próbek powietrza jest kluczowym elementem w badaniach nad jakością powietrza i zdrowiem publicznym. W literaturze naukowej przedstawiono wiele metod analitycznych wykorzystywanych w analizie próbek powietrza [99]. W dalszej części pracy przedstawiono wybrane metody i techniki analityczne, które są szeroko stosowane w oznaczaniu szerokiego spektrum związków chemicznych w próbkach powietrza.

### 2.5.1 Metody i techniki analityczne w oznaczaniu próbek powietrza

W analizie składu powietrza stosuje się różnorodne metody i techniki analityczne, które pozwalają na oznaczanie stężeń zanieczyszczeń zarówno gazowych, jak i pyłowych. Dobór odpowiedniej techniki zależy od rodzaju analizowanego składnika, wymaganego poziomu czułości, specyfiki próbki oraz warunków prowadzenia badań.

#### ➤ *Chromatografia gazowa*

Jedną z najczęściej stosowanych metod analitycznych do oznaczania zanieczyszczeń powietrza jest chromatografia gazowa (GC) [100], zwłaszcza lotnych związków organicznych (LZO) [87, 101]. Polega ona na wprowadzaniu przygotowanej wcześniej próbki, zawierającej oznaczane anality, do kolumny chromatograficznej, gdzie związki są rozdzielane na podstawie ich właściwości fizykochemicznych. Metoda ta znajduje szczególne zastosowanie w analizie lotnych związków organicznych (LZO) w tym związków karbonylowych, pestycydów, benzenu, toluenu, ksylenów oraz innych związków organicznych. Metoda ta charakteryzuje się wysoką czułością, precyzją oraz możliwością analizy wielu związków jednocześnie. Wymaga jednak odpowiedniego przygotowania próbki i stosowania zaawansowanej aparatury. Spektrometria mas jest techniką umożliwiającą identyfikację i oznaczanie stężeń związków chemicznych na podstawie ich masy molekularnej. Często łączona jest z chromatografią gazową (GC-MS) [102] lub cieczą (LC-MS) [103]. Umożliwia analizę związków organicznych, półlotnych i nieorganicznych, lotne związki organiczne (LZO), wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA). Sprzężenie chromatografii gazowej z spektrometrem mas stanowi narzędzie analityczne umożliwiające przeprowadzenie analiz związków o szerokim zakresie polarności i mas [104].

#### ➤ *Spektrometria mas z jonizacją w plazmie sprzężonej indukcyjnie (ICP MS)*

Metoda ICP-MS (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry) to zaawansowana technika analityczna stosowana w analizie pierwiastkowej próbek, szczególnie czuła na niskie stężenia pierwiastków śladowych. Wykorzystywana jest m.in. w badaniach środowiskowych, medycznych, biologicznych oraz w geochemii. Dzięki możliwości jednoczesnego wykrywania wielu pierwiastków i śladowych zanieczyszczeń technika ta jest szczególnie przydatna do analizy jakości wody, gleby, próbek biologicznych, ale także do pomiaru składu pierwiastkowego próbek powietrza. Budowa i zasada działania ICP-MS są kluczowe dla zrozumienia jej wydajności i szerokiego zakresu zastosowań. Spektrometr ICP-MS składa się z kilku głównych elementów:



- **Generator plazmy indukcyjnie sprzężonej (ICP):** To kluczowy element aparatu, odpowiedzialny za jonizację pierwiastków w próbce. W urządzeniu wytwarzana jest plazma, czyli zjonizowany gaz, najczęściej argon, podgrzewany do temperatury 6000–10000 K. Plazma jest generowana przez cewkę indukcyjną zasilaną prądem o wysokiej częstotliwości (13,56 MHz), co powoduje silne wzbudzenie atomów argonu, które tworzą plazmę zdolną do jonizacji atomów próbki.
- **Nebulizator:** Wprowadza próbkę w formie aerozolu do strumienia plazmy. Próbka, zazwyczaj w postaci ciekłej, zostaje rozpylona na mikroskopijne kropelki, które następnie są kierowane do plazmy. Istnieją różne typy nebulizatorów, takie jak pneumatyczne, ultradźwiękowe lub termo-spray, które zależą od specyficznych wymagań analizy.
- **Stożki wejściowe (interface cones):** Po przejściu przez plazmę, zjonizowane atomy próbki są przekierowywane przez zestaw stożków (sampler i skimmer cones) do komory próżniowej spektrometru mas. Stożki te pozwalają na separację jonów od plazmy oraz na wprowadzenie ich do układu próżniowego, gdzie odbywa się analiza masowa.
- **Analizator masowy:** Jony wytworzone w plazmie są następnie kierowane do analizatora mas, który rozdziela je według stosunku masy do ładunku ( $m/z$ ). W najczęściej stosowanych systemach ICP-MS, analizatorem mas jest kwadrupol, ale mogą być również stosowane analizatory czasu przelotu (TOF) lub sektory magnetyczne, które umożliwiają dokładniejszą separację jonów.
- **Detektor:** Jony rozdzielone według  $m/z$  trafiają do detektora, który mierzy ich ilość. W najczęściej używanych systemach detektory wykorzystują technologię multiplikatorów elektronowych, które wzmacniają sygnał, co pozwala na detekcję nawet bardzo małych ilości pierwiastków w próbce.
- **Układ kontroli próżni:** Aby spektrometr mas mógł działać poprawnie, wymagana jest bardzo niska próżnia, co jest kluczowe dla zapewnienia prawidłowego przelotu jonów przez analizator masowy bez kolizji z innymi cząstkami.

Proces analizy próbki w ICP-MS zaczyna się od wprowadzenia jej do plazmy za pomocą nebulizatora. W plazmie, cząsteczki próbki zostają wzbudzone, a ich atomy jonizowane. Jony te następnie trafiają do analizatora mas, gdzie na podstawie ich stosunku masy do ładunku są identyfikowane i kwantyfikowane. Cały proces opiera się na kilku krokach:

- A. **Wzbudzenie i jonizacja w plazmie:** Próbka w postaci aerozolu jest rozpraszana w plazmie, co powoduje jej całkowitą atomizację i jonizację. W wyniku tego procesu powstają jony pierwiastków, które następnie są kierowane przez stożki do układu próżniowego spektrometru.
- B. **Transport jonów do analizatora:** Jony przechodzą przez system stożków i są przekierowywane do analizatora mas. Stożki kontrolują ilość jonów, które mogą przejść do dalszej części instrumentu, co pozwala na stabilizację sygnału i zmniejszenie szumów.

- C. **Separacja jonów według m/z:** Jony w analizatorze masowym są rozdzielane na podstawie ich stosunku masy do ładunku. Kwadrupole, najczęściej stosowane w ICP-MS, działają poprzez selektywne filtrowanie jonów, przepuszczając tylko te o określonym m/z w danym czasie.
- D. **Detekcja i przetwarzanie sygnału:** Jony o wybranych wartościach m/z trafiają do detektora, który mierzy ich ilość. Detektor wzmacnia sygnał, przekształcając liczbę jonów w napięcie elektryczne, co ostatecznie pozwala na przekształcenie sygnału w wyniki ilościowe.

Analiza próbek powietrza za pomocą ICP-MS jest szczególnie istotna w monitoringu środowiskowym, gdzie konieczne jest precyzyjne oznaczanie niskich stężeń pierwiastków, takich jak metale ciężkie. Proces analizy powietrza wymaga specyficznych kroków przygotowania próbek, ponieważ ICP-MS najlepiej nadaje się do próbek w stanie ciekłym. Z tego względu próbki powietrza najpierw są pobierane za pomocą specjalnych filtrów, na których osadzają się pyły i aerozole zawierające metale. Filtry te są następnie rozpuszczane w odpowiednich odczynnikach, najczęściej kwasach, co pozwala na ich przejście do fazy ciekłej. Kiedy próbka powietrza jest odpowiednio przygotowana, może zostać wprowadzona do ICP-MS w postaci roztworu. Technika ta pozwala na oznaczanie śladowych stężeń toksycznych pierwiastków, takich jak ołów, rtęć, kadm czy arsen, które mogą być obecne w pyłach atmosferycznych. Dzięki wysokiej czułości ICP-MS możliwe jest wykrycie tych pierwiastków nawet na poziomie ppt (części na bilion), co czyni ją idealną do analizy zanieczyszczeń w powietrzu. Dodatkowo, ICP-MS pozwala na analizę izotopów pierwiastków, co może być przydatne w badaniach nad źródłami zanieczyszczeń powietrza. Na przykład analiza izotopowa ołowiu może dostarczyć informacji o pochodzeniu tego pierwiastka, pozwalając na określenie, czy jest on wynikiem emisji przemysłowych, spalin samochodowych czy naturalnych procesów geochemicznych.

ICP-MS jest szeroko stosowana w analizie powietrza w celu monitorowania jakości powietrza i śledzenia obecności zanieczyszczeń. Technika ta znajduje zastosowanie w badaniach emisji przemysłowych, w tym metali ciężkich emitowanych przez elektrownie, zakłady przemysłowe, a także w monitorowaniu zanieczyszczeń związanych z transportem i rolnictwem. Jest to niezbędne narzędzie w ocenie zagrożeń zdrowotnych związanych z wdychaniem toksycznych pierwiastków i umożliwia prowadzenie dokładnych analiz dla celów regulacyjnych i środowiskowych. Zalety ICP-MS wynikają z wyjątkowej czułości, umożliwiającej wykrycie śladowych ilości pierwiastków, na poziomie poniżej ppb (części na miliard) lub nawet ppt (części na bilion). Technika ta oferuje szeroki zakres dynamiczny, umożliwiając oznaczanie pierwiastków zarówno w wysokich, jak i niskich stężeniach, przy jednoczesnym zachowaniu precyzji. Dodatkowo, metoda ta charakteryzuje się wysoką dokładnością, zdolnością do oznaczania izotopów, a także możliwością analizy próbek wielopierwiastkowych w krótkim czasie.

Pomimo licznych zalet, ICP-MS ma również swoje ograniczenia. Główne problemy wynikają z możliwości interferencji, zarówno spektralnych, jak i niespektralnych. Interferencje spektralne pojawiają się, gdy jony o podobnym stosunku masy do ładunku nakładają się na sygnały pierwiastków badanych, co może prowadzić do błędnych wyników. Interferencje niespektralne obejmują czynniki, takie jak zanieczyszczenia matrycowe, które mogą wpływać na efektywność jonizacji lub detekcji.

Jednak większość nowoczesnych urządzeń ICP-MS posiada systemy korekcji interferencji, takie jak kolizja lub komory reakcyjne, które minimalizują te zjawiska [99].

➤ *Spektroskopia absorpcyjna w ultrafiolecie i bliskiej podczerwieni (UV-Vis-NIR)*

Spektroskopia absorpcyjna w ultrafiolecie i bliskiej podczerwieni (UV-Vis-NIR) jest jedną z kluczowych metod analitycznych wykorzystywanych do monitorowania zanieczyszczeń powietrza. Technika ta opiera się na pomiarze absorpcji światła przez próbkę powietrza w trzech głównych zakresach spektralnych: ultrafioletowym (UV), widzialnym (Vis) oraz bliskiej podczerwieni (NIR). W zakresie UV, spektroskopia absorpcyjna jest używana do analizy gazów takich jak ozon ( $O_3$ ), który ma silne pasma absorpcyjne w tym zakresie. Pomiar absorpcji UV pozwala na określenie stężenia ozonu w powietrzu, co jest kluczowe dla oceny jakości powietrza oraz wpływu tego gazu na zdrowie publiczne i środowisko. W zakresie widzialnym (Vis), technika ta jest wykorzystywana do oznaczania różnych gazów, w tym dwutlenku siarki ( $SO_2$ ), który absorbuje światło w widzialnym zakresie spektralnym. Pomiar absorpcji widzialnego światła pozwala na ocenę stężenia  $SO_2$ , który jest istotnym zanieczyszczeniem powietrza wpływającym na zdrowie ludzi oraz na środowisko. W bliskiej podczerwieni (NIR), spektroskopia absorpcyjna jest stosowana do analizy amoniaku ( $NH_3$ ), który posiada charakterystyczne pasma absorpcyjne w tym zakresie. Pomiar absorpcji NIR umożliwia określenie stężenia amoniaku w powietrzu, co jest istotne dla monitorowania emisji związanych z działalnością rolniczą oraz przemysłową. Metoda UV-Vis-NIR znajduje zastosowanie zarówno w laboratoriach, gdzie pozwala na precyzyjną analizę prób powietrza, jak i w systemach monitorowania jakości powietrza w czasie rzeczywistym. Systemy te, wyposażone w detektory i analizatory spektroskopowe, umożliwiają ciągłe śledzenie stężeń gazów w atmosferze, co jest istotne dla bieżącego monitorowania zanieczyszczeń oraz podejmowania działań w celu ochrony zdrowia publicznego i środowiska. Jednakże, technika ta ma swoje ograniczenia. Jest skuteczna jedynie w analizie gazów, które posiadają odpowiednie pasma absorpcyjne w badanych zakresach spektralnych. Dlatego niektóre zanieczyszczenia, które nie absorbują światła w tych zakresach, mogą być niedostatecznie wykrywane lub wymagać zastosowania dodatkowych metod analitycznych [105].

➤ *Analiza fluorescencyjna XRF (X-ray fluorescence) oraz LIF (Laser-induced fluorescence)*

Analiza fluorescencyjna XRF (X-ray fluorescence) oraz LIF (Laser-induced fluorescence) to zaawansowane techniki wykorzystywane w badaniach nad zanieczyszczeniami powietrza, szczególnie w analizie cząstek stałych zawieszonych, takich jak  $PM_{10}$  i  $PM_{2,5}$ , oraz w badaniu związków chemicznych, w tym metali. Obie metody opierają się na zasadach fluorescencji, jednak różnią się zastosowaniem i zasadami działania. Spektroskopia fluorescencyjna rentgenowska (XRF) wykorzystuje promieniowanie rentgenowskie do wzbudzenia fluorescencji w analizowanych próbkach. Kiedy próbka jest naświetlana promieniowaniem rentgenowskim, atomy w próbce emitują charakterystyczne promieniowanie fluorescencyjne. To promieniowanie jest następnie mierzone, co pozwala na identyfikację i ilościową analizę pierwiastków chemicznych obecnych w próbce. W kontekście analizy jakości powietrza, XRF jest szczególnie cennym narzędziem do określania składu pierwiastkowego pyłów zawieszonych, takich jak  $PM_{10}$  i  $PM_{2,5}$ . Technika ta umożliwia dokładne badanie zawartości

metali ciężkich, takich jak ołów (Pb), kadm (Cd), rtęć (Hg), oraz innych pierwiastków, które mogą być obecne w pyłach atmosferycznych. Dzięki swojej wysokiej precyzji i czułości, XRF dostarcza szczegółowych informacji na temat składu chemicznego cząstek, co jest kluczowe dla identyfikacji źródeł emisji zanieczyszczeń. Metoda ta wspomaga również ocenę wpływu zanieczyszczeń na środowisko i zdrowie publiczne. Analiza XRF znajduje zastosowanie zarówno w monitoringu środowiskowym, jak i w badaniach laboratoryjnych. Jej zdolność do analizy w czasie rzeczywistym czyni ją szczególnie przydatną w dynamicznych badaniach jakości powietrza, pozwalając na bieżące śledzenie zmian w składzie chemicznym cząstek atmosferycznych. Ponadto, XRF jest używana do oceny ilościowej zanieczyszczeń, co pozwala na dokładne określenie stężeń różnych pierwiastków w analizowanych próbkach. Metoda XRF, dzięki swojej wszechstronności, jest stosunkowo mało wymagająca pod względem przygotowania próbek, co czyni ją efektywnym narzędziem w monitoringu i badaniach związanych z jakością powietrza. Warto jednak zauważyć, że XRF jest ograniczona do analizy pierwiastków, które mają charakterystyczne pasma absorpcyjne w zakresie promieniowania rentgenowskiego [99, 106].

➤ *Spektrometria absorpcyjna atomowa (AAS)*

Spektrometria absorpcyjna atomowa (AAS) to precyzyjna technika analityczna, wykorzystywana w oznaczaniu stężeń metali w próbkach powietrza. Metoda ta jest szczególnie skuteczna w analizie metali ciężkich, takich jak ołów (Pb), kadm (Cd), i rtęć (Hg), które są kluczowymi wskaźnikami zanieczyszczenia środowiska. Podstawową zasadą działania AAS jest pomiar absorpcji promieniowania elektromagnetycznego przez atomy metali w stanie gazowym. Proces ten rozpoczyna się od wprowadzenia próbki do atomizatora, który przekształca ją w wolne atomy w stanie gazowym. W atomizatorze, który może mieć formę pieca grafitowego lub palnika powietrzno-acetylenowego, substancja jest poddawana działaniu wysokiej temperatury, co prowadzi do jej atomizacji. Następnie, wolne atomy przechodzą przez wiązkę promieniowania elektromagnetycznego o określonej długości fali. Każdy metal absorbuje promieniowanie na specyficznych długościach fal, charakterystycznych dla jego własnych przejść elektronowych. Intensywność promieniowania, które przechodzi przez próbkę, jest mierzona przez detektor. Zmniejszenie intensywności promieniowania w wyniku absorpcji przez atomy w próbce jest proporcjonalne do ich stężenia. AAS jest szczególnie cenna w monitorowaniu stężeń metali w powietrzu, ponieważ oferuje wysoką czułość i selektywność. W przypadku metali takich jak ołów, kadm czy rtęć, analiza AAS pozwala na detekcję nawet w bardzo niskich stężeniach, co jest kluczowe w ocenie wpływu tych toksycznych metali na zdrowie ludzkie i środowisko. Metoda AAS znajduje szerokie zastosowanie w badaniach związanych z monitorowaniem jakości powietrza. Na przykład, w przypadku ołowiu, który jest związany z emisją spalin z pojazdów i przemysłu, AAS umożliwia precyzyjne określenie stężeń tego metalu w atmosferze, co jest istotne dla oceny ryzyka zdrowotnego oraz w opracowywaniu strategii zarządzania jakością powietrza. Pomimo licznych zalet, takich jak wysoka specyficzność i czułość, AAS ma pewne ograniczenia. Do jego wad należy konieczność przygotowania próbki oraz ograniczenia w zakresie analizy jednoczesnej wielu elementów, co może wymagać stosowania bardziej zaawansowanych technik, takich jak sprzężenie AAS z techniką chromatograficzną. Dzięki swoim właściwościom, spektrometria absorpcyjna atomowa pozostaje

kluczowym narzędziem w analizie zanieczyszczeń powietrza, zwłaszcza w kontekście monitorowania stężeń metali toksycznych, które mają znaczący wpływ na zdrowie publiczne i środowisko [99, 107].

- *Techniki pasmowe w analizie aerozoli, takie jak Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) i Attenuated Total Reflectance (ATR)*

Techniki pasmowe w analizie aerozoli, takie jak Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) i Attenuated Total Reflectance (ATR), stanowią zaawansowane narzędzia spektroskopowe wykorzystywane do analizy związków chemicznych w aerozolach oraz gazach. Obie metody opierają się na zasadzie pomiaru absorpcji promieniowania podczerwonego (IR) przez próbki, co pozwala na identyfikację i ilościowe oznaczenie szerokiego spektrum związków chemicznych. Spektroskopia Fouriera Transformacji Infrared (FTIR) jest techniką, która pozwala na dokładną analizę w zakresie podczerwieni dzięki zastosowaniu transformacji Fouriera do przetworzenia danych uzyskanych z interferogramów. W FTIR, próbka jest narażona na promieniowanie podczerwone, które jest częściowo absorbowane przez cząsteczki w próbce. Różne grupy funkcyjne w związkach chemicznych absorbują promieniowanie IR na specyficznych długościach fal, co pozwala na ich identyfikację. FTIR jest w stanie analizować szeroki zakres związków organicznych i nieorganicznych, co czyni ją szczególnie uniwersalnym narzędziem. Technika ta jest szczególnie cenna w monitorowaniu jakości powietrza, gdzie pozwala na identyfikację i monitorowanie zanieczyszczeń atmosferycznych, takich jak gazy cieplarniane, lotne związki organiczne (LZO), oraz wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA) [99]. Attenuated Total Reflectance (ATR) to technika, która jest szczególnym przypadkiem FTIR, umożliwiającą analizę próbek bez konieczności ich skomplikowanego przygotowania. ATR polega na naświetlaniu próbki promieniowaniem podczerwieni, które jest odbijane wzdłuż powierzchni o wysokim współczynniku załamania światła, co prowadzi do wielokrotnego odbicia promieniowania w próbce. Ta metoda jest szczególnie skuteczna w analizie cienkowarstwowych próbek i umożliwia bezpośrednie badanie materiałów, które są trudne do analizowania za pomocą tradycyjnej FTIR, takich jak materiały stałe czy cienkie powłoki. Dzięki swojej wysokiej czułości, ATR jest stosowana do monitorowania zanieczyszczeń oraz w analizie składników chemicznych w różnych matrycach, co obejmuje analizę zanieczyszczeń atmosferycznych i aerozoli [99]. Obie techniki, FTIR i ATR, oferują możliwość analizy zanieczyszczeń w czasie rzeczywistym, co jest kluczowe w monitorowaniu jakości powietrza i analizie środowiskowej. FTIR pozwala na badanie złożonych mieszanin chemicznych i identyfikację szerokiego zakresu związków na podstawie ich specyficznych pasm absorpcyjnych, natomiast ATR umożliwia szybką analizę powierzchniową związków chemicznych w różnych stanach skupienia. Stosowanie tych technik w monitorowaniu jakości powietrza pozwala na efektywne śledzenie zmian w składzie chemicznym atmosfery i identyfikację źródeł zanieczyszczeń. Dzięki swojej wszechstronności i wysokiej czułości, zarówno FTIR, jak i ATR, są cenionymi narzędziami w badaniach środowiskowych, w tym w analizie aerozoli i zanieczyszczeń gazowych [108].

- *Techniki spektroskopii emisji optycznej (OES, Optical Emission Spectroscopy)*

Techniki spektroskopii emisji optycznej (OES, Optical Emission Spectroscopy) są powszechnie stosowane do analizy składu pierwiastkowego cząstek pyłu zawieszonego oraz innych substancji w

atmosferze. OES opiera się na zasadzie pomiaru światła emitowanego przez atomy i cząsteczki w próbkach, które zostały wzbudzone przez źródło energii, takie jak plazma, łuk elektryczny lub iskra. Podstawowym mechanizmem spektroskopii emisji optycznej jest wzbudzenie atomów lub cząsteczek w próbce do wyższych stanów energetycznych przy pomocy zewnętrznego źródła energii. Po wzbudzeniu, atomy lub cząsteczki powracają do swojego podstawowego stanu energetycznego, emitując światło o charakterystycznych długościach fal, które odpowiadają różnym pierwiastkom chemicznym. Analizując spektrum emitowanego światła, można określić obecność i stężenie poszczególnych pierwiastków w próbce [99]. Jednym z kluczowych atutów OES jest możliwość analizy pierwiastków w różnych stanach oksydacji, co pozwala na uzyskanie szczegółowych informacji o składzie chemicznym pyłu zawieszonego oraz innych substancji w powietrzu. Technikę tę można stosować do analizy szerokiego zakresu pierwiastków, w tym metali ciężkich, takich jak ołów (Pb), kadm (Cd) czy rtęć (Hg), które są często obecne w zanieczyszczeniach atmosferycznych. Wykorzystanie OES w monitorowaniu jakości powietrza obejmuje analizę cząstek pyłu zawieszonego (PM10, PM2.5) i oceny stężenia różnych pierwiastków w atmosferze [109]. OES jest ceniona za wysoką czułość i dokładność, co pozwala na precyzyjne oznaczanie stężeń niskich poziomych stężeń pierwiastków w próbkach. Jednakże, technika ta wymaga zaawansowanej aparatury, w tym wysokiej jakości źródeł energii i detektorów optycznych, oraz precyzyjnego przygotowania próbki, aby uzyskać wiarygodne wyniki. W szczególności, przygotowanie próbki musi być staranne, aby uniknąć zanieczyszczeń, które mogłyby wpłynąć na wyniki analizy. W praktyce, w celu zapewnienia wysokiej dokładności i powtarzalności wyników, próbki często muszą być odpowiednio przetworzone i homogenizowane przed analizą. Spektroskopia emisji optycznej znajduje zastosowanie w różnych dziedzinach analitycznych, od monitorowania jakości powietrza po badania materiałów przemysłowych. Jej zdolność do analizy pierwiastków w szerokim zakresie stanów oksydacji oraz jej wysokie możliwości rozdzielcze sprawiają, że jest to niezastąpione narzędzie w nowoczesnych laboratoriach analitycznych.

#### ➤ *Chemiluminescencja*

Chemiluminescencja to technika analityczna, która opiera się na pomiarze emisji światła generowanego podczas reakcji chemicznych. Proces ten polega na wywołaniu reakcji chemicznej, w wyniku której powstaje energia w postaci światła widzialnego. W przypadku chemiluminescencji, emisja światła jest bezpośrednim efektem reakcji chemicznych, które prowadzą do wzbudzenia cząsteczek na wyższe poziomy energetyczne. Kiedy cząsteczki te wracają do swojego podstawowego stanu energetycznego, emitują światło, które może być wykrywane i mierzone [99]. W kontekście monitorowania jakości powietrza, chemiluminescencja jest szczególnie użyteczna w oznaczaniu stężeń tlenków azotu ( $\text{NO}_x$ ) oraz ozonu ( $\text{O}_3$ ). Tlenki azotu, w tym dwutlenek azotu ( $\text{NO}_2$ ) i tlenek azotu (NO), są kluczowymi zanieczyszczeniami powietrza związanymi z emisjami przemysłowymi i komunikacyjnymi, a ich obecność może prowadzić do poważnych problemów zdrowotnych i środowiskowych. Ozon, z kolei, jest ważnym komponentem smogu fotochemicznego i jego stężenie w troposferze ma istotny wpływ na zdrowie ludzi oraz jakość środowiska. Metody chemiluminescencyjne charakteryzują się wysoką czułością, co pozwala na detekcję niskich stężeń zanieczyszczeń w powietrzu. Dzięki tej czułości, chemiluminescencja umożliwia precyzyjne monitorowanie stężenia

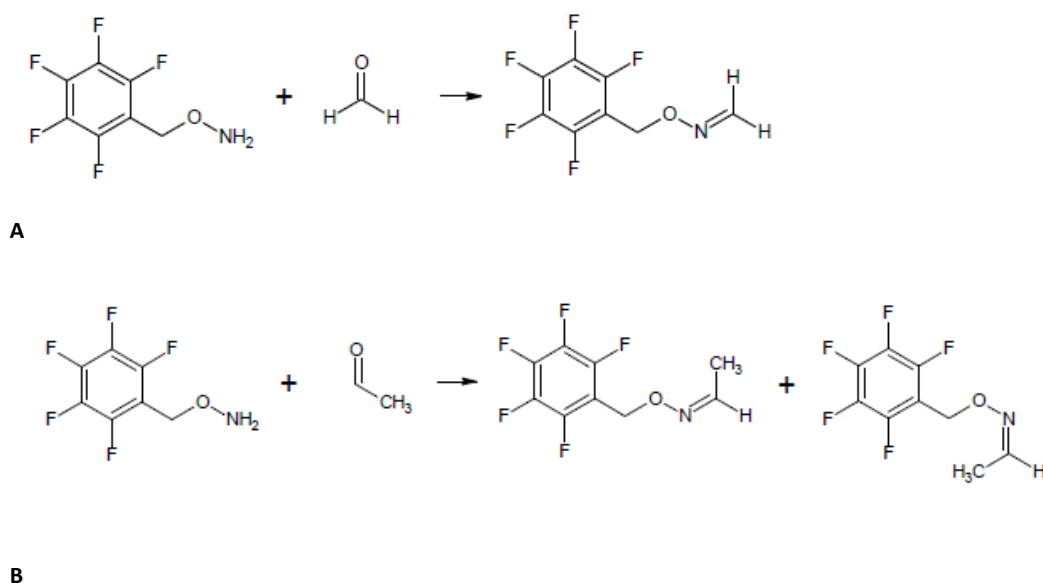
tlenków azotu i ozonu w czasie rzeczywistym, co jest kluczowe dla skutecznego zarządzania jakością powietrza i podejmowania działań w sytuacjach kryzysowych. Chemiluminescencja wykorzystywana w analizie NO<sub>x</sub> opiera się na reakcji chemicznej, w której tlenek azotu (NO) reaguje z ozonem (O<sub>3</sub>), a w wyniku tej reakcji emitowane jest światło [110]. W przypadku ozonu, chemiluminescencja może być zastosowana do pomiaru stężenia poprzez reakcję chemiczną, w której ozon reaguje z odpowiednim reagentem, generując światło. Mimo swoich zalet, technika chemiluminescencyjna może być podatna na interferencje ze strony innych substancji chemicznych obecnych w próbce powietrza. Takie interferencje mogą wpływać na dokładność pomiarów, dlatego konieczne jest stosowanie odpowiednich procedur kalibracyjnych oraz metod kompensacji w celu minimalizacji ich wpływu. Dodatkowo, konieczne jest regularne monitorowanie i konserwacja sprzętu, aby zapewnić stabilność i wiarygodność wyników analizy. Chemiluminescencja pozostaje istotnym narzędziem w analizie zanieczyszczeń powietrza, łącząc wysoką czułość z możliwością monitorowania w czasie rzeczywistym.

Wybór metody chromatografii gazowej z detektorem wychwytu elektronów (GC-ECD) do analizy próbek powietrza jest uzasadniony przez jej unikalne właściwości oraz specyficzne zalety, które odpowiadają na wymagania dotyczące precyzyjnego oznaczania i identyfikacji lotnych związków organicznych (LZO) w środowisku atmosferycznym. GC-ECD jest szczególnie ceniona w analizie powietrza z kilku kluczowych powodów. Po pierwsze, detektor elektronowy (ECD) charakteryzuje się wysoką czułością w detekcji związków zawierających halogeny, takich jak pestycydy, chlorowcopochodne i inne substancje organiczne, które są często obecne w próbkach powietrza. ECD działa na zasadzie detekcji elektronów, które są generowane w wyniku jonizacji cząsteczek zawierających halogeny w polu elektromagnetycznym. Wysoka czułość detektora elektronowego sprawia, że jest on zdolny do wykrywania niskich stężeń tych związków, co jest niezbędne w kontekście monitorowania zanieczyszczeń powietrza, gdzie często spotykamy się z bardzo niskimi stężeniami analitów. Po drugie, chromatografia gazowa (GC) jako technika rozdzielania analizowanych związków na podstawie ich właściwości fizykochemicznych (takich jak lotność i interakcja z fazą stacjonarną kolumny) jest dobrze dopasowana do analizy skomplikowanych mieszanin, jakimi są próbki powietrza. GC pozwala na efektywne oddzielanie poszczególnych komponentów w próbce, co jest kluczowe dla prawidłowej identyfikacji i ilościowej analizy LZO, które mogą występować w złożonych matrycach. Dodatkowo, GC-ECD umożliwia szybkie i efektywne analizy, co jest istotne w kontekście monitorowania środowiska. W połączeniu z odpowiednią kalibracją, metoda ta zapewnia precyzyjne i powtarzalne wyniki, co jest kluczowe dla uzyskania rzetelnych danych o stężeniach zanieczyszczeń powietrza oraz do porównywania wyników między różnymi lokalizacjami i czasami. Wybór GC-ECD jako selektywnej metody analitycznej jest również podyktowany możliwością pracy w niskich zakresach stężeń i daje możliwość zastosowania w analizie substancji organicznych, które są trudne do oznaczenia przy użyciu innych technik. Umożliwia ona efektywne oznaczanie zarówno związków o niskiej, jak i wysokiej lotności, co zwiększa jej wszechstronność. Chociaż stosowanie w analityce układu GC-ECD ma swoje ograniczenia, takie jak trudności w detekcji niehalogenowanych związków i potrzeba zaawansowanej aparatury oraz starannego przygotowania próbki z wykorzystaniem odpowiednich technik, ze szczególnym uwzględnieniem techniki derywatywacji, opisanej w dalszej części pracy. Jej zalety w zakresie wysokiej czułości i zdolności analitycznych sprawiają, że jest ona odpowiednią

metodą w kontekście analizy powietrza, gdzie precyzyjne oznaczanie i monitorowanie śladowych ilości zanieczyszczeń jest kluczowe.

### 2.5.2 Technika derywatywacji

Bez względu na metodę analityczną wybraną do oznaczenia analitów w próbkach powietrza, powinny być one uprzednio odpowiednio przygotowane do analizy. Derywatywacja to technika chemiczna stosowana w analizie instrumentalnej, mająca na celu przekształcenie analitów (substancji chemicznych, które są przedmiotem analizy) w mniej polarne, stabilne lub łatwiej wykrywalne związki. Proces ten jest szczególnie użyteczny w chromatografii gazowej (GC), chromatografii cieczowej (LC) oraz w spektrometrii mas (MS), gdzie derywatywacja pomaga w poprawie właściwości analitycznych próbek, takich jak ich rozdzielczość, czułość i specyficzność. Jest to technika, która może być stosowana przy oznaczeniach związków karbonylowych, w tym aldehydów. Proces derywatywacji polega na przekształceniu analitów w pochodne o pożądanych właściwościach, które umożliwiają ich precyzyjne oznaczenie przy odpowiednio dobranym detektorze selektywnym. W przypadku analizy aldehydów i ketonów za pomocą chromatografii gazowej w układzie z detektorem wychwytu elektronów, dobre rezultaty uzyskuje się stosując jako odczynnik derywatyzujący *o*-(2,3,4,5,6-pentafluorobenzyl) hydroksyloaminę (PFBOA). Proces derywatywacji można przeprowadzać bezpośrednio w złożu, na którym zatrzymuje się aldehydy i ketony, lub po wyekstrahowaniu badanych związków ze złoża. Odczynnik PFBOA reaguje z reaktywnymi aldehydami, tworząc odpowiednie oksymy. W przypadku aldehydu symetrycznego, jakim jest formaldehyd powstaje jeden oksym (rysunek 13 A), natomiast w przypadku aldehydów niesymetrycznych powstają dwa izomery (np. acetaldehyd – rysunek 13 B). Zderywatywowane próbki zawierają 5 atomów halogenu, którym w przypadku zastosowania PFBHA jest fluor. Analiza w układzie GC-ECD daje dobrą rozdzielczość, izomery można dobrze rozdzielić przy odpowiednim gradiencie temperatury (ECD) [111].



Rysunek 13. Derywatywacja (formaldehydu - A i acetaldehydu - B) za pomocą PFBOA



Inną stosowaną metodą jest wykorzystanie 2,4-dinitrofenylohydrazyny (DNPH) jako odczynnika do tworzenia pochodnych hydrazonowych. Po derywatacji przy użyciu DNPH, próbki mogą być analizowane za pomocą GC-MS lub HPLC-MS [112, 113]. Metoda DNPH-HPLC-UV jest stosowaną techniką do oznaczania aldehydów w próbkach środowiskowych [114, 115]. Metoda DNPH-HPLC-UV charakteryzuje się wysoką selektywnością i maksymalną absorbancją przy długości fali 360 nm. W analityce stosuje się różne odczynniki derywatacyjne, takie jak tiazolidynę, morfolinę, metylohydrazynę czy N-benzyloetanolaminę [116]. W poniższej tabeli 9 przedstawiono przykłady zastosowań różnych odczynników derywatacyjnych.

Tabela 9. Przykłady zastosowań innych odczynników derywatacyjnych

Rodzaj odczynnika derywatającego	Przykładowa matryca	Metoda derywatacji	Sposób detekcji	Literatura
DNPH	Woda	Roztwór	MS	[117]
	Powietrze	Kolumnienka, roztwór	UV-VIS, MS	[118]
	Żywność	Roztwór	UV-VIS	[119]
DNSH	Powietrze	Roztwór, kolumnienka	UV-VIS, detektor fluorescencyjny	[120]
	Materiał biologiczny	Roztwór	Detektor fluorescencyjny	[121]
TCPH/DCPH	Woda	Kolumnienka	PID, UV-VIS	[122]
	Powietrze	Kolumnienka	ECD	[123]
	Materiał biologiczny	Roztwór	ECD, MS	[124]
PFPH	Ogólne	Roztwór, kolumnienki	FID, NPD, ECD	[125]
	Materiał biologiczny	Roztwór	MS	[126]
	Żywność	Włókno SPME	ECD	[127]
PFBHA	Ogólne	Kolumnienki, włókno, SPME	ECD	[128]
	Woda	Roztwór, włókno SPME	ECD	[129]
	Powietrze	Kolumnienki, roztwór, włókno SPME	ECD	[130]
	Żywność	Roztwór, włókno SPME	ECD, MS	[131]
	Materiał biologiczny	Roztwór	ECD, MS, FID	[132]
BOA	Dym tytoniowy	Roztwór	FID	[133]
	Trietanolamina	Roztwór	FID	[134]
Pochodne triazyny	Ogólne	Roztwór	UV-VIS/fluoresc	[135]
	Woda	Roztwór	UV-VIS/fluoresc	[136]
	Powietrze	Kolumnienka	UV-VIS/fluoresc	[137]

### 2.5.3 Metody ekstrakcyjne ze szczególnym uwzględnieniem techniki DLLME

Jednym z głównych wyzwań przy oznaczaniu większości związków, jest konieczność ich efektywnego wyodrębnienia z matrycy. Istnieje wiele technik ekstrakcyjnych umożliwiających ilościową separację analitów z próbek [138].

Ekstrakcja w układzie ciecz-ciecz (LLE) stanowi jedną z najpowszechniej wykorzystywanych metod separacyjnych w laboratoriach chemicznych. Proces ten opiera się na rozdzielaniu substancji organicznej z jej roztworu wodnego poprzez zastosowanie odpowiedniego rozpuszczalnika organicznego, który charakteryzuje się wysoką rozpuszczalnością danej substancji, przy jednoczesnej ograniczonej mieszalności z wodą. W wyniku intensywnego wytrząsania roztworu wodnego z rozpuszczalnikiem organicznym dochodzi do przenikania substancji organicznej do fazy organicznej, co umożliwia skuteczne jej oddzielenie od matrycy wodnej. Kluczowym elementem tej techniki jest dobór rozpuszczalnika organicznego, który nie może wchodzić w reakcje chemiczne z substancjami obecnymi w wodzie, a także musi charakteryzować się niewielką rozpuszczalnością w wodzie, co minimalizuje straty rozpuszczalnika oraz zapewnia wydajność procesu ekstrakcji [36].

W praktyce laboratoryjnej, ekstrakcja w układzie ciecz-ciecz przeprowadzana jest w specjalnie zaprojektowanych naczyniach rozdzielających, takich jak szklane rozdzielacze o kształcie kulistym lub gruszkowym. Objętość naczynia, w którym przeprowadza się ekstrakcję, powinna być co najmniej dwukrotnie większa niż objętość cieczy poddawanej procesowi. Taki dobór sprzętu zapewnia odpowiednią przestrzeń na oddzielenie faz, co ułatwia przeprowadzenie efektywnej separacji obu cieczy. Dzięki zastosowaniu odpowiednio dużej objętości naczynia możliwe jest również łatwiejsze rozwarstwienie fazy organicznej i wodnej po zakończeniu wytrząsania, co jest kluczowe dla precyzyjnego oddzielenia ekstraktów. Zastosowanie rozdzielaczy szklanych pozwala również na dokładną kontrolę procesu, ponieważ szkło jest materiałem chemicznie obojętnym wobec większości związków organicznych i wodnych, co minimalizuje ryzyko zanieczyszczenia próbek [139].

Technika mikroekstrakcji do fazy stacjonarnej (SPME, ang. Solid Phase Microextraction) została po raz pierwszy zaproponowana w 1990 roku przez Pawliszyna [140] i od tego czasu zyskała szerokie zastosowanie w analizie chemicznej. Stosuje się ją szczególnie w badaniach nad lotnymi i średniolotnymi związkami organicznymi obecnymi w próbkach środowiskowych, umożliwiając efektywne oznaczanie tych substancji bez konieczności stosowania tradycyjnych, czasochłonnych metod ekstrakcji. Fundamentem techniki SPME jest zastosowanie cienkiego włókna pokrytego odpowiednią fazą chemiczną, która jest selektywna wobec określonych grup analitów [141, 142]. Włókno to, zamocowane na specjalnym uchwycie przypominającym strzykawkę, może być bezpośrednio zanurzone w roztworze wodnym lub eksponowane na fazę nadpowierzchniową nad tym roztworem, co umożliwia pasywne pochłanianie związków organicznych z matrycy próbki do fazy ekstrakcyjnej pokrywającej włókno.

Po zakończeniu procesu ekstrakcji, włókno jest przenoszone do ogrzewanego dozownika chromatografu gazowego, gdzie pod wpływem wysokiej temperatury zachodzi termiczna desorpcja zaadsorbowanych związków organicznych. Wydzielone anality są następnie przenoszone przez gaz

nośny do kolumny chromatograficznej, w której następuje ich rozdział, a finalnie detekcja, pozwalająca na ilościowe i jakościowe oznaczenie badanych substancji. Zaletą tej techniki jest jej nowoczesność, a także efektywność w analizie szerokiej gamy zanieczyszczeń organicznych, zwłaszcza w kontekście próbek środowiskowych. Jednym z kluczowych atutów mikroekstrakcji do fazy stacjonarnej jest jej prostota i szybkość wykonania, co znacznie skraca czas analizy w porównaniu do tradycyjnych technik, takich jak ekstrakcja ciecz-ciecz (LLE, ang. Liquid-Liquid Extraction). Co więcej, technika SPME niemal całkowicie eliminuje konieczność używania rozpuszczalników organicznych, co czyni ją bardziej przyjazną dla środowiska.

Ważnym udoskonaleniem techniki SPME jest możliwość jej połączenia z metodą wzbogacania analitów z fazy nadpowierzchniowej (HS, ang. Head-Space) [143, 144] co pozwala na uniknięcie formowania się warstwy wody wokół włókna w próbkach wodnych, która mogłaby stanowić barierę dla przenikania analitów. Dzięki zastosowaniu HS-SPME, transport analitów do włókna przez fazę gazową nad powierzchnią próbki zachodzi znacznie szybciej, co przyspiesza osiągnięcie równowagi i skraca czas analizy. Takie połączenie sprawia, że technika SPME zyskuje na wydajności i jest szczególnie efektywna w oznaczaniu związków lotnych i średniolotnych [145, 146], w tym aldehydów [147].

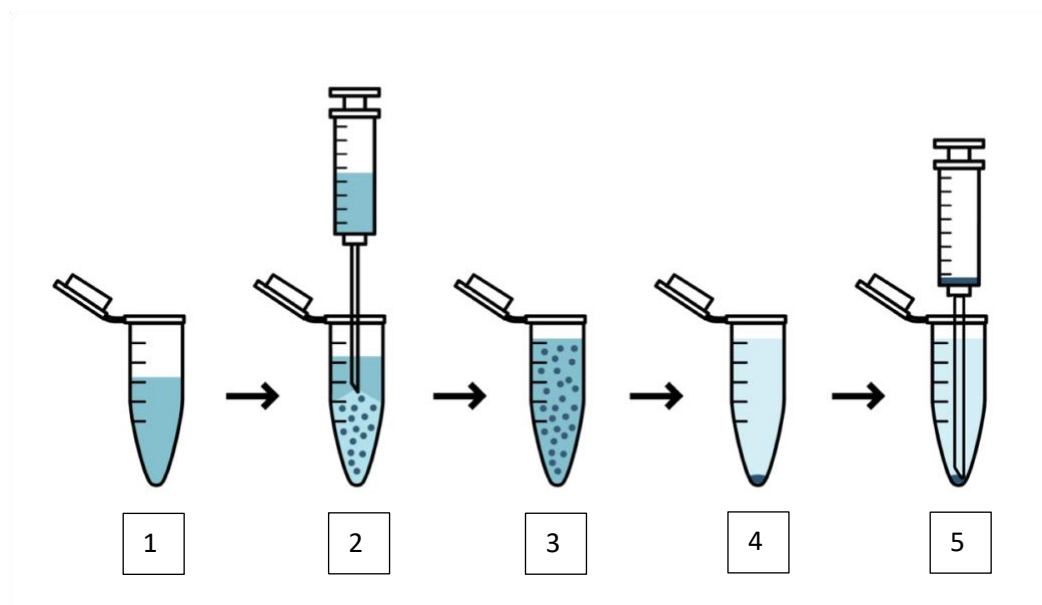
Mimo wielu zalet, technika SPME nie jest pozbawiona ograniczeń. Jednym z głównych problemów jest stosunkowo wysoki koszt włókna, a także jego ograniczona żywotność. Faza ekstrakcyjna pokrywająca włókno stopniowo ulega degradacji podczas użytkowania, co zmniejsza jej efektywność i wymaga regularnej wymiany włókien, co z kolei może generować dodatkowe koszty operacyjne w laboratorium. Pomimo tych wad, mikroekstrakcja do fazy stacjonarnej pozostaje jedną z najczęściej wybieranych metod w nowoczesnej analityce chemicznej ze względu na jej liczne zalety oraz możliwość szerokiego zastosowania.

Ekstrakcja ciecz-ciecz (LLE) jest czasochłonna i wymaga dużych ilości rozpuszczalnika organicznego, natomiast ekstrakcja do fazy stałej (SPE) może być stosunkowo kosztowna. Ze względu na te ograniczenia oraz rozwój koncepcji „zielonej chemii” [148, 149], coraz większe zainteresowanie budzą techniki mikroekstrakcji oraz metody niewymagające użycia rozpuszczalników [150]

W ostatnich latach szczególnie dużą popularność jako ekologiczna technika przygotowania próbek zyskała dyspersyjna mikroekstrakcja ciecz-ciecz (DLLME) [151]. Jest zgodna z nowoczesnymi trendami w chemii analitycznej, charakteryzuje się prostotą, niskimi kosztami, przyjaznością dla środowiska oraz możliwością uzyskania wysokiego wzbogacenia w szerokim zakresie faz akceptorowych i donorowych [152]. Metoda ta wzbudza znaczne zainteresowanie ze względu na szeroki zakres zastosowań zarówno dla analitów organicznych, jak i nieorganicznych w różnych próbkach. Podstawą metody jest wykorzystanie układów rozpuszczalników trójfazowych, składających się z fazy wodnej, niepolarnego rozpuszczalnika ekstrakcyjnego oraz polarnego rozpuszczalnika mieszającego się z wodą, nazywanego rozpuszczalnikiem dyspersyjnym. Metoda ta służy do wstępnego wzbogacania analitów organicznych z matryc wodnych. Kluczowe parametry DLLME obejmują dobór odpowiedniego rozpuszczalnika ekstrahującego i jego ilości, jak również rozpuszczalnika dyspergującego i jego objętości.

Odpowiedni rozpuszczalnik dyspergujący musi być mieszalny zarówno z fazą ekstrakcyjną, jak i wodną, aby wytworzyć mętny roztwór, co zwiększa interakcję między tymi dwiema fazami i poprawia wydajność ekstrakcji. Najczęściej stosowane rozpuszczalniki dyspergujące to metanol, acetonitryl i aceton. Równie istotny jest wybór odpowiedniego ekstrahenta, który powinien być cieczą w warunkach standardowych, mieć niską prężność par, minimalną mieszalność z wodą oraz właściwości chemiczne zapewniające wysoki współczynnik podziału analitu między wodę a ekstrahent. W przypadku analitów polarnych, takich jak związki karbonylowe, pożądana jest także wysoka polarność ekstrahenta. Powszechnie stosowane rozpuszczalniki ekstrahujące to chlorobenzen, chloroform i tetrachlorek węgla, ze względu na ich wysoką gęstość.

Efektywność ekstrakcji w DLLME jest zależna od kilku czynników, w tym rodzaju i objętości rozpuszczalników ekstrakcyjnych i dyspersyjnych, czasu ekstrakcji, ilości próbki, pH oraz dodatku soli [153]. Najważniejsze parametry dotyczą wyboru rozpuszczalników dyspersyjnych dla ekstrakcji analitów. Odpowiedni rozpuszczalnik dyspersyjny musi być mieszalny zarówno z fazą ekstrakcyjną, jak i fazą wodną, co prowadzi do powstania mętnego roztworu, który zwiększa interakcję między tymi dwoma fazami, co z kolei przekłada się na wysoką efektywność ekstrakcji [154]. W procesie DLLME przygotowaną mieszaninę ekstrahenta i rozpuszczalnika dyspergującego szybko wstrzykuje się do próbki wodnej, co prowadzi do powstania małych kropelek, które dyspersują się w próbce. Powstały mętny roztwór charakteryzuje się dużą powierzchnią międzyfazową, co umożliwia szybkie osiągnięcie równowagi i skrócenie czasu ekstrakcji – jest to jedna z głównych zalet tej metody. Następnie mętny roztwór poddaje się wirowaniu, co powoduje osadzenie się ekstrahenta o większej gęstości na dnie próbki, z której można go zebrać do dalszej analizy. Schematyczny przebieg metody DLLME jest przedstawiony na poniższym rysunku 14.



Rysunek 14. Schemat metody DLLME: 1. Próbka wodna do badania przed wstrzyknięciem rozpuszczalnika ekstrahującego-dyspergującego; 2. Wstrzyknięcie mieszaniny rozpuszczalników do próbki; 3. Mętna próbka po wstrzyknięciu mieszaniny; 4. Próbka po odwirowaniu, faza sedymencyjna; 5. Zbieranie fazy sedymencyjnej.

Ostatnio technika dyspersyjnej mikroekstrakcji ciecz-ciecz (DLLME) została poddana kilku modyfikacjom mających na celu zwiększenie efektywności ekstrakcji oraz eliminację efektu macierzy związanej z współwystępującymi substancjami. Jedną z nich jest technika DLLME-SFO (dyspersyjna mikroekstrakcja ciecz-ciecz oparta na solidyfikacji pływającej kropli organicznej). Technika oznaczania biomarkerów aldehydowych we krwi ludzkiej z zastosowaniem DLLME-SFO została opracowana przez Lv Lili i współpracowników w 2010 roku [155]. Metoda ta umożliwiła oznaczanie stężeń heksanal i heptanal w surowicy osób zdrowych oraz chorych na raka płuc przy użyciu wysokosprawnej chromatografii cieczowej (HPLC).

W odpowiedzi na potrzeby w zakresie nowych rozpuszczalników ekstrakcyjnych, wprowadzono również nowe typy rozpuszczalników, takie jak rozpuszczalniki organiczne lżejsze od wody [156], ciecz jonowa (IL) [157], rozpuszczalniki supramolekularne (SUPRAs) [158], głębokie rozpuszczalniki eutektyczne (DES) [159]. Ostatnie innowacje w DLLME obejmują wykorzystanie cieczy jonowych jako rozpuszczalników ekstrakcyjnych. Ciecze jonowe (IL) stanowią nową generację rozpuszczalników. Są to związki jonowe powstające z połączenia dużych organicznych kationów z różnymi organicznymi lub nieorganicznymi anionami, definiowane jako sole o temperaturze topnienia poniżej 100 °C. Do tej pory ciecze jonowe znalazły skuteczne zastosowanie w wielu technikach mikroekstrakcji [160], w tym w dyspersyjnej mikroekstrakcji ciecz-ciecz (DLLME).

### 3 Cel i zakres pracy

Celem badawczym niniejszej rozprawy doktorskiej było opracowanie sposobu poboru i analizy próbek przy pomocy tak dobranych urządzeń pomiarowych, aby mogły być sprzężone z bezzałogowym statkiem powietrznym (BSP) monitorującym zanieczyszczenia środowiska.

Aldehydy jako wysoko polarne związki, wszechobecne w środowisku, powstające w wyniku procesów naturalnych i antropogenicznych, zostały wybrane do badań jako ważne markery zanieczyszczenia środowiska. Zaproponowano do ich oznaczania zastosowanie techniki analitycznej przyjaznej środowisku (tzw. „Zielona chemia”) z wykorzystaniem wstępnego procesu derywatywacji badanych związków oraz dyspersyjnej mikroekstrakcji ciecz-ciecz (DLLME-SFO) w układzie z chromatografem gazowym sprzężonym z selektywnym detektorem wychwytu elektronów (GC-ECD).

Zakres pracy obejmował:

- wybór i przetestowanie bezzałogowego statku powietrznego (BSP)
- wybór urządzeń sensorycznych i ich przetestowanie
- opracowanie urządzenia do pobierania próbek sprzężonego z platformą BSP
- opracowanie metodyki pobierania próbek
- opracowanie metodyki analitycznej pozwalającej na oznaczenie w próbkach środowiskowych wybranych związków na niskich poziomach stężeń (przygotowanie procesów derywatywacji, technik ekstrakcji, wykorzystanie technik chromatograficznych).

Na podstawie opracowanej metody pomiarowej za pomocą zbudowanych urządzeń pomiarowych sprzężonych z bezzałogowym statkiem powietrznym i wykonanych eksperymentów w środowisku można sformułować następującą tezę badawczą:

Dzięki opracowanej metodzie: poboru próbek z zastosowaniem BSP i ich analizy, można skutecznie przeprowadzać szybki monitoring zanieczyszczeń środowiska przy użyciu aldehydów jako markerów zanieczyszczeń.

## 4 Część eksperymentalna

### 4.1 Aparatura, odczynniki oraz charakterystyka próbek użytych w badaniach laboratoryjnych

#### 4.1.1 Aparatura

Aparatura stosowana w badaniach została opisana w kolejnych rozdziałach, gdzie omówiono jej konstrukcję, zasadę działania oraz sposób integracji z systemem pomiarowym. W punkcie 4.2.3 omówiono zestaw czujników elektrochemicznych stanowiących integralną część aparatury, umożliwiających realizację pomiarów w czasie rzeczywistym.

Aparatura została zintegrowana z sześciowirnikowym, bezzałogowym statkiem powietrznym (BSP) model H520, produkowanym przez firmę Yuneec. Bezzałogowy statek powietrzny, którego charakterystyka została szczegółowo omówiona w punkcie 4.2.1, umożliwia przenoszenie aparatury pomiarowej do dowolnej lokalizacji, co jest szczególnie istotne w przypadku monitorowania zanieczyszczeń powietrza w obszarach trudno dostępnych, takich jak obszary przemysłowe czy strefy potencjalnych zagrożeń ekologicznych.

Zastosowanie BSP w badaniach umożliwia precyzyjne pozycjonowanie aparatury w miejscu poboru próbek, co zwiększa reprezentatywność i dokładność pomiarów. Ponadto, mobilność BSP pozwala na wykonywanie pomiarów w różnych punktach w krótkim czasie, co jest nieosiągalne przy użyciu stacjonarnych systemów pomiarowych. Aparatura kontrolno-pomiarowa zintegrowana z BSP jest zasilana za pomocą systemu akumulatorowego, który zapewnia odpowiednią autonomię działania, a dane pomiarowe są transmitowane w czasie rzeczywistym do stacji kontrolnej, co umożliwia bieżący monitoring i podejmowanie decyzji dotyczących dalszych działań badawczych.

Do oznaczeń jakościowych i ilościowych zaadsorbowanych związków chemicznych zastosowano chromatografię gazową z detektorem wychwytu elektronów (ECD). Wykorzystano hel jako gaz nośny (czystość 5.0) oraz azot jako gaz pomocniczy (make-up gaz) o tej samej czystości. Wysoka czystość używanych gazów była niezbędna, aby uniknąć wprowadzenia dodatkowych zanieczyszczeń do systemu chromatograficznego, co mogłoby wpłynąć na dokładność wyników analizy.

Dodatkowo, do oznaczania aldehydów zastosowano chromatografię gazową sprzężoną ze spektrometrią mas (GC-MS). W ramach badania porównywano wyniki uzyskane za pomocą chromatografii gazowej sprzężonej ze spektrometrią mas (GC-MS) z wynikami z chromatografii gazowej w połączeniu z detektorem wychwytu elektronów (GC-ECD), oceniając różnice w czułości obu metod.

Poniżej przedstawiono opis użytej do badań aparatury wraz z wykazem w tabeli 10

- **Chromatograf gazowy GC 8000** z detektorem wychwytu elektronów (**ECD**) firmy Fison Instruments stanowił centralny element systemu analitycznego, umożliwiając dokładną identyfikację i kwantyfikację lotnych związków organicznych obecnych w próbkach powietrza
- **Kolumna chromatograficzna TR-5MS** oraz **DB-5MS** firmy Thermo Scientific i Agilent były optymalnie dobrane do separacji analizowanych związków (30m x 0.25mm x 0.25µm film)
- **Chromatograf gazowy SCION GC-436** sprzężony ze spektrometrem mas **MS TQ**, Bruker Daltonics, Germany.
- **System BAKER spe-12G** firmy J. T. Baker, wykorzystywany do przygotowania próbek, umożliwiał efektywną ekstrakcję analitów z rurek sorpcyjnych przed ich analizą chromatograficzną
- **Waga analityczna AS 310/C/2** firmy Radwag
- **Wirówka Universal 320** firmy Hettich była używana do przygotowania próbek, umożliwiając oddzielenie faz stałych od ciekłych w procesie przygotowania próbek do analizy.
- **Przepływomierz (50 ml)** firmy CE Instruments był stosowany dla kalibracji pompki próżniowej powietrza, co zapewniało uzyskanie stabilnego przepływu i powtarzalność warunków w trakcie poboru próbek.
- **Mikrostrzykawki 5 µl** firmy Hamilton, typ on column, były stosowane do wprowadzania próbek do systemu chromatograficznego
- **Pipety automatyczne (5 ml, 1 ml, 100 µl)** firm DragonLab i Labmate Pro były wykorzystywane do odmierzania i dozowania odczynników oraz próbek
- **Szkoło laboratoryjne** różnych producentów, w tym Soda-Lime, Simax, Termisil, ChemLand, spełniało normy dotyczące czystości i odporności chemicznej, co jest istotne w analizach chemicznych.

Tabela 10. Wykaz aparatury analitycznej i drobnego sprzętu

Aparatura, sprzęt laboratoryjny	Producent
Chromatograf gazowy GC 8000 (w konfiguracji z detektorem wychwytu elektronów - ECD)	Fison Instruments
Kolumna chromatograficzna TR-5MS - 30 m x 0.25 mm x 0.25 µm	Thermo Scientific
Chromatograf gazowy SCION GC-436 sprzężony ze spektrometrem mas MS TQ	Scion Instruments (GC), Bruker Corporation (MS)
Kolumna chromatograficzna DB-5MS - 30 m x 0.25 mm x 0.25 µm	Agilent
System BAKER spe-12G	J. T. Baker
Waga analityczna AS 310/C/2	Radwag
Wirówka Universal 320	Hettich
Przepływomierz 50ml	CE Instruments



Mikrostrzykawki 5µl do GC typ on kolumn	Hamilton
Pipety automatyczne: 5ml, 1ml, 100µl	DragonLab, Labmate Pro
Szkło laboratoryjne	Soda-Lime, Simax, Termisil, ChemLand

#### 4.1.2 Odczynniki

Poniżej przedstawiono szczegółowe zestawienie odczynników oraz omówiono ich rolę w poszczególnych etapach badania.

Jednym z kluczowych etapów przygotowania próbek do analizy chromatograficznej było przeprowadzenie procesu derywatywacji, który umożliwił wykorzystanie selektywnego detektora analizowanych związków. W tym celu zastosowano roztwór O-(2,3,4,5,6-pentafluorobenzylhydroksyloaminy) (PFBOA), odczynnika wysokiej czystości ( $\geq 99\%$ ), dostarczonego przez firmę Merck.

Rozpuszczalniki organiczne:

- Metanol ( $\geq 99,8\%$ , J. T. Baker)
- Aceton ( $\geq 99,9\%$ , J. T. Baker)
- Heksan (95%, J. T. Baker)
- Cykloheksan (99,5%, Poch)

Wzorce analityczne różnych aldehydów:

formaldehyd (99%, Merck), acetaldehyd (99%, Merck), propanal (97%, Merck), butanal (99,5%, Merck), pentanal (97%, Merck), heksanal (95%, Merck), heptanal (99%, Merck), oktanal (99%, Merck), nonanal (95%, Merck), dekanal (95%, Merck), glioksalu (40%, Merck), metyloglioksalu (40%, Merck).

Kwas siarkowy (VI) (95%, Stanlab)

W poniższej tabeli (Tabela 11) przedstawiono szczegółowe zestawienie odczynników stosowanych podczas badań, wraz z informacją o producencie.

Tabela 11. Spis odczynników chemicznych

Odczynnik	Producent
Metanol $\geq 99,8\%$	J. T. Baker
Aceton $\geq 99,9\%$	J. T. Baker
PFBOA (O-(2,3,4,5,6-pentafluorobenzylhydroksyloamina) $\geq 99\%$	Merck
Kwas siarkowy (VI) 95%	Stanlab
n-Heksan 95%	J. T. Baker

Cykloheksan 99,5%	<i>Poch</i>
Formaldehyd 99%	<i>Merck</i>
Acetaldehyd 99%	<i>Merck</i>
Propanal 97%	<i>Merck</i>
Butanal 99,5%	<i>Merck</i>
Pentanal 97%	<i>Merck</i>
Heksanal 95%	<i>Merck</i>
Heptanal 99%	<i>Merck</i>
Oktanal 99%	<i>Merck</i>
Nonanal 95%	<i>Merck</i>
Dekanal 95%	<i>Merck</i>
Glioksal 40%	<i>Merck</i>
Metyloglioksal 40%	<i>Merck</i>

#### 4.1.3 Charakterystyka próbek i przygotowanie do analizy w laboratorium stacjonarnym

Próbki powietrza były pobierane i wzbogacane za pomocą specjalistycznych szkalnych rurek sorpcyjnych XAD-2 firmy SKC. Zastosowano aparaturę kontrolno-pomiarową wyposażoną w mikropompkę próżniową (produkcji firmy Thomas), która zapewniała stały przepływ powietrza przez rurki sorpcyjne. Stałość przepływu została potwierdzona laboratoryjnie za pomocą kalibrowanego przepływomierza, którego dokładność wynosiła  $\pm 1\%$ , a nominalna objętość wynosiła 50 ml/min.

Próbki powietrza były pobierane bezpośrednio ze źródeł emisji. Źródła te obejmowały m.in. spaliny z rur wydechowych różnych pojazdów spalinowych, dymy powstające w wyniku spalania biomasy (z domowych systemów grzewczych) oraz powietrze zanieczyszczone dymem papierosowym. Ponadto analizie poddawano opary pochodzące z materiałów przemysłowych używanych w gospodarstwach domowych, takich jak farby i kleje, które mogą emitować niepożądane substancje chemiczne podczas użytkowania. Próbki były pobierane z zastosowaniem przepływu powietrza na poziomie 300 ml/min przez okres 5 minut, co pozwoliło na uzyskanie próbek o objętości 1500 ml. Proces pobierania próbek przeprowadzono w warunkach kontrolowanych, z zachowaniem szczególnej ostrożności w celu uniknięcia zanieczyszczenia próbek zewnętrznymi czynnikami środowiskowymi.

Pobierano również próbki powietrza pochodzące z tak zwanych opakowań ekologicznych, zastępujących obecnie jednorazowe opakowania plastikowe. Tę grupę próbek stanowiły fragmenty opakowań papierowych (naczynia i kubki papierowe powszechnie dostępne) pokryte nadrukiem oraz warstwą ochronną po wewnętrznej stronie, którą stosuje się w celu wzmocnienia naczyń jednorazowych. W ramach przygotowania próbek, fragmenty te były inkubowane w stałej

temperaturze 40°C przez określony czas, co miało na celu przyspieszenie ewentualnej migracji związków chemicznych z materiału opakowania do otoczenia. Próbki powietrza nad powierzchnią inkubowanych materiałów były pobierane przy przepływie 112,8 ml/min przez 5 minut, co pozwoliło na uzyskanie próbek o objętości 564 ml.

Po zakończeniu procesu pobierania próbek, rurki sorpcyjne były zabezpieczane i transportowane do laboratorium stacjonarnego w kontrolowanych warunkach, aby zminimalizować ryzyko degradacji próbki. W laboratorium dokonywano desorpcji zaadsorbowanych substancji zgodnie z opracowanymi wcześniej procedurami przy pomocy techniki SPE. Następnie, przeprowadzane były analizy w układzie GC/ECD, mające na celu określenie stężenia wybranych aldehydów, ze szczególnym uwzględnieniem formaldehydu, który pełnił rolę markera zanieczyszczeń powietrza. Formaldehyd był jednocześnie monitorowany w tych samych warunkach z wykorzystaniem czujnika elektrochemicznego (PMS 5003.)

Analizowano zawartość aldehydów również w próbkach wód naturalnych oraz wodociągowych. Do badań próbek wodnych stosowano przede wszystkim technikę dyspersyjnej mikroekstrakcji ciecz-ciecz wspomaganą zestaleniem rozpuszczalnika flotującego (DLLME-SFO). Próbki pochodziły z różnych miejsc wód powierzchniowych (rzeki, jeziora). Dodatkowo przeprowadzano badania próbek wód wodociągowych, pochodzących z systemu dystrybucji, poddawanych procesom dezynfekcji.

## **4.2 Opracowanie urządzenia do pobierania próbek powietrza sprzężonego z bezzałogowym statkiem powietrznym (BSP)**

W trakcie realizacji badań, opracowana została aparatura kontrolno-pomiarowa sprzężona z bezzałogowym statkiem powietrznym (BSP) (Yuneeq Typhoon H) jako narzędzie do monitorowania jakości środowiska.

Urządzenie powstało dzięki współpracy międzyuczelnianej z Zakładem Układów Elektronicznych i Przetwarzania Sygnałów Instytutu Automatyki i Robotyki Politechniki Poznańskiej, w ramach realizacji projektu Inkubator Innowacyjności 4.0. Celem programu Inkubator Innowacyjności 4.0 jest wspieranie zarządzania wynikami badań naukowych i prac rozwojowych, ze szczególnym naciskiem na komercjalizację innowacji. Oprócz opracowanej aparatury kontrolno-pomiarowej, owocem prac prowadzonych w trakcie realizacji projektu były również dwa zgłoszenia patentowe: *Urządzenie do pomiaru czystości powietrza*, oznaczone przez Urząd Patentowy RP numerem P.442895 oraz *Sposób kalibracji niskokosztowych czujników jakości powietrza*, oznaczone numerem P.442896.

Opracowane urządzenie łączy w sobie najnowsze osiągnięcia technologiczne w dziedzinie automatyzacji i bezzałogowych statków powietrznych, oferując rozwiązania dla pobierania próbek w trudno dostępnych i rozległych obszarach jak i pomiar zanieczyszczeń w czasie rzeczywistym. Integracja z BSP umożliwia precyzyjne i efektywne pobieranie próbek w miejscach, które byłyby trudne do osiągnięcia za pomocą tradycyjnych metod, co znacząco zwiększa zakres i efektywność monitorowania środowiska. Nowe urządzenie, będące rezultatem projektu, charakteryzuje się zaawansowanymi funkcjonalnościami, takimi jak automatyczne ustawianie parametrów pobierania próbek oraz optymalizacja doboru czujników elektrochemicznych realizujących pomiar w czasie rzeczywistym.

Dzięki tym cechom, możliwe jest przeprowadzenie dokładnych i wiarygodnych analiz środowiskowych, co jest niezbędne dla efektywnego zarządzania środowiskiem i ochrony zdrowia publicznego.

#### **4.2.1 Specyfikacja techniczna bezzałogowego statku powietrznego (BSP)**

W kontekście realizacji badań naukowych z wykorzystaniem zaawansowanych technologii monitoringu powietrza, kluczowym elementem było odpowiednie dobranie bezzałogowego statku powietrznego (BSP). Wybór odpowiedniego modelu BSP musiał uwzględniać szereg kryteriów technicznych, takich jak udźwig, czas lotu, stabilność w locie, precyzja nawigacji oraz kompatybilność z aparaturą kontrolno-pomiarową. Po przeanalizowaniu dostępnych na rynku rozwiązań, zdecydowano się na model H520 firmy Yuneec, który spełnia wszystkie wymagania stawiane przez realizowany projekt badawczy.

Model H520 to hexacopter, czyli bezzałogowy statek powietrzny wyposażony w sześć wirników. Konstrukcja ta zapewnia większą stabilność w locie oraz zwiększoną nośność w porównaniu do standardowych quadcopterów. W przypadku badań wymagających precyzyjnego przenoszenia aparatury kontrolno-pomiarowej, stabilność lotu jest kluczowa, ponieważ minimalizuje wpływ wibracji i ruchów bocznych na dokładność pomiarów. H520 charakteryzuje się również solidną konstrukcją, która zapewnia odporność na niekorzystne warunki atmosferyczne i mechaniczne uszkodzenia, co jest istotne w kontekście badań prowadzonych w zróżnicowanych środowiskach terenowych. Jego wytrzymała budowa, w połączeniu z zaawansowanymi systemami nawigacyjnymi, umożliwia wykonywanie skomplikowanych misji badawczych z dużą dokładnością.

Jednym z kluczowych parametrów, który zadecydował o wyborze modelu H520, jest jego zdolność do długotrwałego lotu. W konfiguracji z aparaturą kontrolno-pomiarową czas lotu wynosi około 25 minut, co jest wystarczające do przeprowadzenia kompleksowych pomiarów w terenie. Maksymalny czas lotu, bez obciążenia, wynosi do 28 minut, co dodatkowo zwiększa elastyczność operacyjną w sytuacjach wymagających dłuższego czasu na zbieranie danych. Dzięki zwiększonej nośności, wynoszącej do 500 g, H520 może przenosić różnorodną aparaturę badawczą, w tym czujniki elektrochemiczne oraz układy do poboru próbek powietrza, bez znaczącego wpływu na manewrowość czy stabilność lotu. Jest to szczególnie ważne w kontekście badań nad emisjami zanieczyszczeń, gdzie precyzja i powtarzalność pomiarów mają kluczowe znaczenie.

Model H520 wyposażony jest w szereg zaawansowanych systemów bezpieczeństwa, takich jak automatyczny powrót do miejsca startu (Return-to-Home) oraz system omijania przeszkód. Funkcja automatycznego powrotu jest szczególnie przydatna w sytuacjach awaryjnych, gdy BSP traci łączność z operatorem lub gdy poziom baterii jest niski. System omijania przeszkód zwiększa bezpieczeństwo operacji, zwłaszcza w trudnym terenie lub w warunkach ograniczonej widoczności. Zaawansowany kompas oraz system GPS pozwalają na precyzyjną nawigację, co jest niezbędne podczas realizacji skomplikowanych misji badawczych, wymagających dokładnego odwzorowania trajektorii lotu. Zintegrowany system diod oświetleniowych oraz jaskrawy kolor urządzenia dodatkowo ułatwiają jego lokalizację w terenie, zwłaszcza w warunkach ograniczonej widoczności, takich jak mgła czy zmierzch [108].

*Specyfikacja Techniczna H520:*

- Czas lotu: do 28 minut (z kamerą E50, bez RS)
- Przekątna rozstawu osi: 520mm
- Silnik: BL 3210 – 740kv
- Śmigło (Średnica): 248 mm
- Mocowanie Śmigła: Press-and-turn Quickrelease
- Waga 1633 g (z baterią bez kamery)
- Maksymalna ładowność: 500 g
- Bateria: 4S 5250mAh 7C LiPoHV
- Ładowarka: SC4000-4H
- Nadajnik: ST16S 16-kanałowa 2.4Ghz 5.8 GHz transmisja video
- Zasięg: 1.6 km (1 mila)
- Max. Wysokość (względna): 500 m
- Max. prędkość kątowna obrotu: 120 stopni/s
- Max. wychylenie: 35 stopni
- Max. Prędkość wznoszenia: 7 m/s
- Max. Prędkość opadania: 6 m/s
- Max. Prędkość w poziomie: 48,6 km/h (13,5 m/s)
- Częstotliwość Radiowa Sterowania: 2,4 Ghz
- Temperatura operacyjna: -10°C do 40°C

Bezzałogowy statek powietrzny H520 firmy Yuneec (Rysunek 15), dzięki swoim zaawansowanym właściwościom technicznym, stanowi idealną platformę do realizacji badań terenowych wymagających precyzyjnych pomiarów oraz zbierania próbek powietrza. Jego solidna konstrukcja, długi czas lotu, wysoka nośność oraz zintegrowane systemy bezpieczeństwa były podstawowymi atutami w kontekście możliwości wykorzystania do przeprowadzenia zaplanowanych badań naukowych.



Rysunek 15. Bezzałogowy statek powietrzny H520 firmy Yuneec [161]

#### 4.2.2 Opis i budowa aparatury kontrolno-pomiarowej do poboru i analizy próbek powietrza

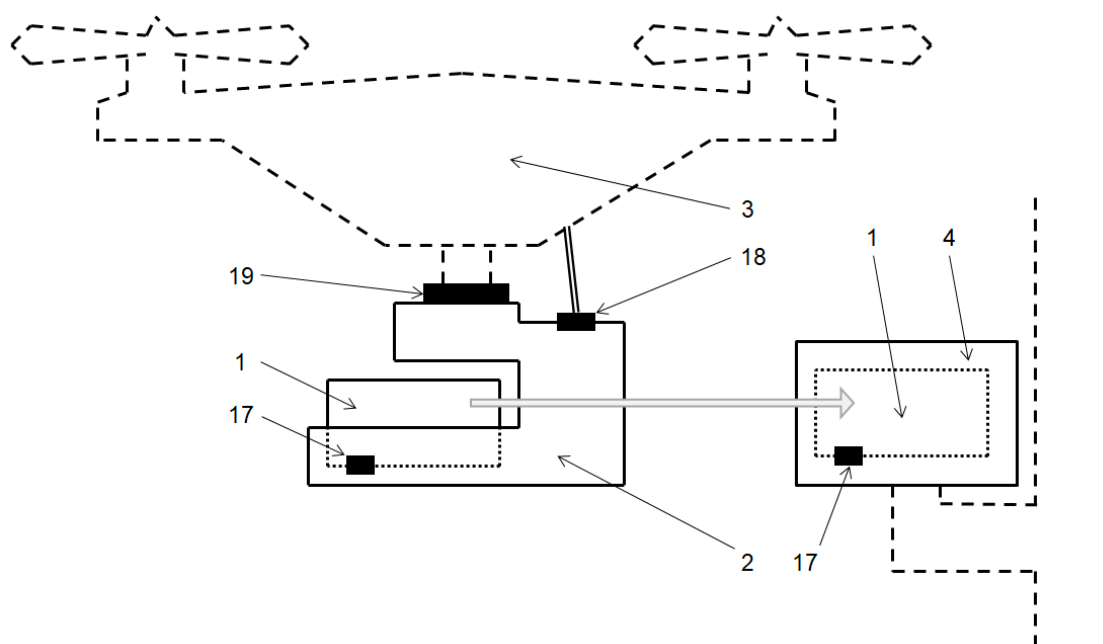
W trakcie realizacji badań opracowano innowacyjne urządzenie, które umożliwiło jednoczesne pobieranie próbek powietrza do późniejszych analiz chemicznych oraz wykonywanie pomiarów jego czystości za pomocą czujników elektrochemicznych (Rysunek 16). Urządzenie to zostało zaprojektowane z myślą o integracji dwóch kluczowych funkcji analitycznych: pobierania próbek i monitorowania jakości powietrza w czasie rzeczywistym. Aparatura do pobierania próbek powietrza umożliwiła gromadzenie próbek w kontrolowanych warunkach do późniejszej analizy chemicznej. Analiza chemiczna, realizowana w laboratorium, umożliwiła szczegółowe badanie składu powietrza przy użyciu technik chromatograficznych. Uzyskane wyniki dostarczyły danych na temat stężenia różnych zanieczyszczeń, takich jak lotne związki organiczne. Równocześnie, czujniki elektrochemiczne zamontowane w urządzeniu przeprowadzały bieżące pomiary jakości powietrza, rejestrując stężenia poszczególnych zanieczyszczeń w czasie rzeczywistym. Dzięki temu możliwe było uzyskiwanie aktualnych danych dotyczących czystości powietrza, co stanowiło cenne uzupełnienie wyników analizy chemicznej. Porównanie wyników uzyskanych obiema metodami umożliwiło wyznaczenie zależności kalibracyjnych. Te zależności mogą potencjalnie pozwolić na precyzyjne dostosowanie wskazań czujników elektrochemicznych, co z kolei umożliwiłoby lepsze odwzorowanie wyników uzyskiwanych w analizach laboratoryjnych. Integracja urządzenia z bezzałogowym statkiem powietrznym (BSP) znacząco zwiększyła jego funkcjonalność. Umożliwiła ona efektywne pobieranie i analizowanie próbek powietrza z różnych lokalizacji, w tym z miejsc trudno dostępnych, które są istotne z perspektywy monitorowania zanieczyszczeń powietrza. Dzięki zastosowaniu BSP, urządzenie może przeprowadzać pomiary w takich miejscach jak kominy fabryczne, kominy domowe oraz arterie drogowe.

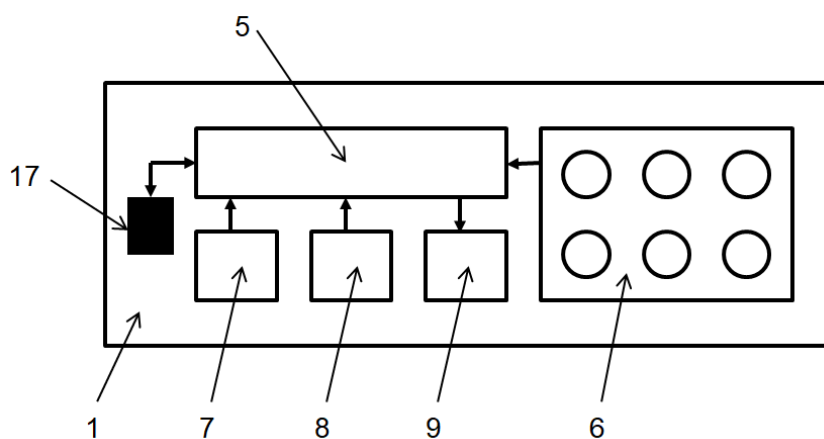


Rysunek 16. Zdjęcie poglądowe aparatury kontrolno-pomiarowej (widok od spodu oraz w trakcie lotu, sprzężonej z BSP)

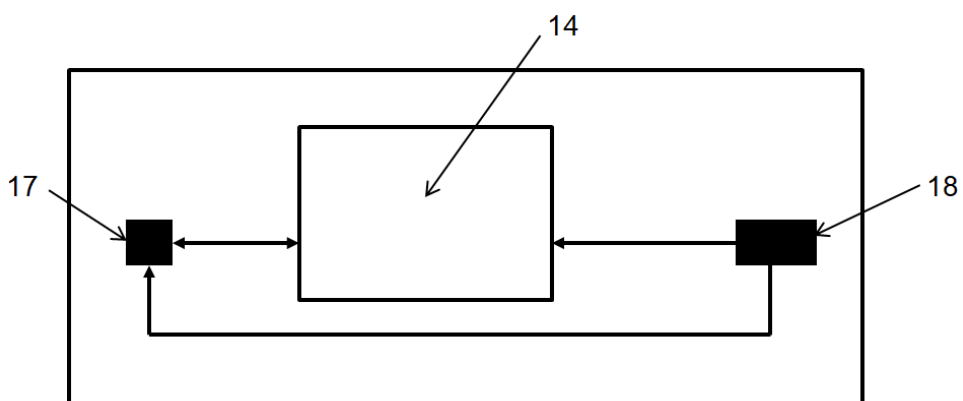
Podczas realizacji lotów bezzałogowego statku powietrznego z zainstalowanym urządzeniem, system umożliwił jednoczesne pobieranie próbek powietrza oraz rejestrowanie danych pomiarowych z zestawu czujników elektrochemicznych. Proces ten został zaplanowany w taki sposób, aby zapewnić

precyzyjne i spójne dane dotyczące jakości powietrza w różnych lokalizacjach. Czas trwania poboru próbek oraz kryteria jego rozpoczęcia mogą zostać skonfigurowane przez użytkownika przed uruchomieniem urządzenia, co zapewnia elastyczność i dopasowanie do specyficznych potrzeb badawczych. Użytkownik może dostosować parametry działania za pomocą specjalnego przełącznika, co umożliwi precyzyjne określenie, kiedy i jak długo urządzenie ma pobierać próbki powietrza. Jednym z zaawansowanych mechanizmów inicjacji poboru próbek powietrza było wykorzystanie wysokościomierza zamontowanego na BSP. System monitorował wysokość statku powietrznego w czasie rzeczywistym za pomocą czujnika wysokości, który był połączony z mikrokontrolerem odpowiedzialnym za kontrolę urządzenia. Pobieranie próbek powietrza było inicjowane, gdy BSP osiągnęło wcześniej określoną wysokość, co pozwalało na skoncentrowanie się na konkretnych warstwach atmosferycznych lub obszarach z określonymi warunkami środowiskowymi. Po zakończeniu lotu i zakończeniu poboru próbek powietrza, wyniki analiz chemicznych przeprowadzonych w laboratoriach na równoległe pobranych próbkach powietrza zostały porównane z danymi zebranymi przez czujniki elektrochemiczne. Analiza tych wyników umożliwiła potencjalnie dokonanie korekty wskazań czujników elektrochemicznych. Integracja z systemem BSP oraz możliwość precyzyjnego ustawienia parametrów poboru próbek stanowią istotne elementy poprawiające efektywność i dokładność monitorowania jakości powietrza. Dzięki zastosowaniu takich zaawansowanych technologii, urządzenie może skutecznie pełnić rolę w precyzyjnym badaniu zanieczyszczeń powietrza w różnych warunkach atmosferycznych i lokalizacjach. Szczegółowy opis aparatury kontrolno-pomiarowej opisany została w dalszej części pracy (Rysunek 17). Dodatkowo w punkcie 5.2.1.1 przedstawiono dodatkowo opis i zasadę działania urządzenia po przeprowadzeniu modyfikacji polegających na dostosowaniu urządzenia do analizy emisji zanieczyszczeń z nowoczesnych materiałów opakowaniowych.

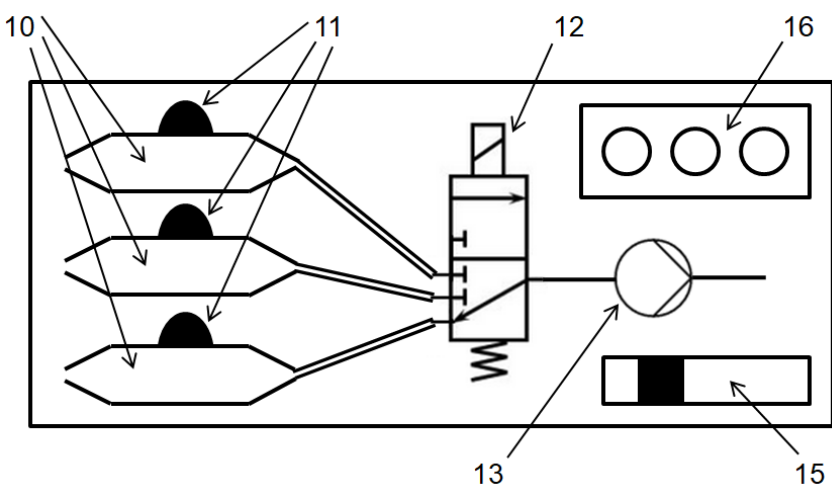




**B**



**C**



**D**

Rysunek 17. **A** - urządzenie z połączonymi częściami główną i sprężoną z BSP (po lewej) lub stacji pomiarowej (po prawej), **B** – część główna, **C** – część BSP (widok od góry) **D** - część BSP (widok od dołu)



Oznaczenia:

- 1 – moduł główny
- 2 – moduł sprzężony z BSP
- 3 – bezzałogowy statek powietrzny (BSP)
- 4 – docelowa stacja pomiarowa
- 5 – mikrokontroler
- 6 – zestaw czujników elektrochemicznych
- 7 – czujnik lokalizacyjny
- 8 – czujnik wysokości
- 9 – układ archiwizacji danych
- 10 – uchwyt do zamocowania złoza sorpcyjnego
- 11 – złoże sorpcyjne
- 12 – zawór pneumatyczny wielodrożny
- 13 – pompa powietrza
- 14 – układ uruchamiający pobór próbek powietrza
- 15 – przełącznik
- 16 – układ wizualnej sygnalizacji wysokości
- 17 – złącze komunikacyjno-zasilające
- 18 – złącze zasilania
- 19 – zaczepek umożliwiający przyłączenie do BSP

Opracowana aparatura kontrolno-pomiarowa, zintegrowana z bezzałogowym statkiem powietrznym (BSP), składa się z dwóch kluczowych modułów: modułu głównego i modułu BSP. Struktura i funkcjonalność każdego z tych modułów są zoptymalizowane w celu zapewnienia precyzyjnego poboru próbek powietrza i efektywnego zarządzania danymi pomiarowymi.

Moduł BSP (2) jest centralnym komponentem aparatury, zamontowanym na bezzałogowym statku powietrznym. Składa się z następujących elementów: Górny zaczepek (19) służący do montażu modułu z dolną częścią BSP, zapewniając stabilne i pewne połączenie. Złącze zasilania (18) umożliwia podłączenie akumulatora do modułu BSP, zapewniając niezbędne napięcie dla wszystkich komponentów w tym module. Uchwyt do mocowania modułu głównego pozwala na bezpieczne zamocowanie modułu głównego do modułu BSP, zapewniając integralność systemu pomiarowego

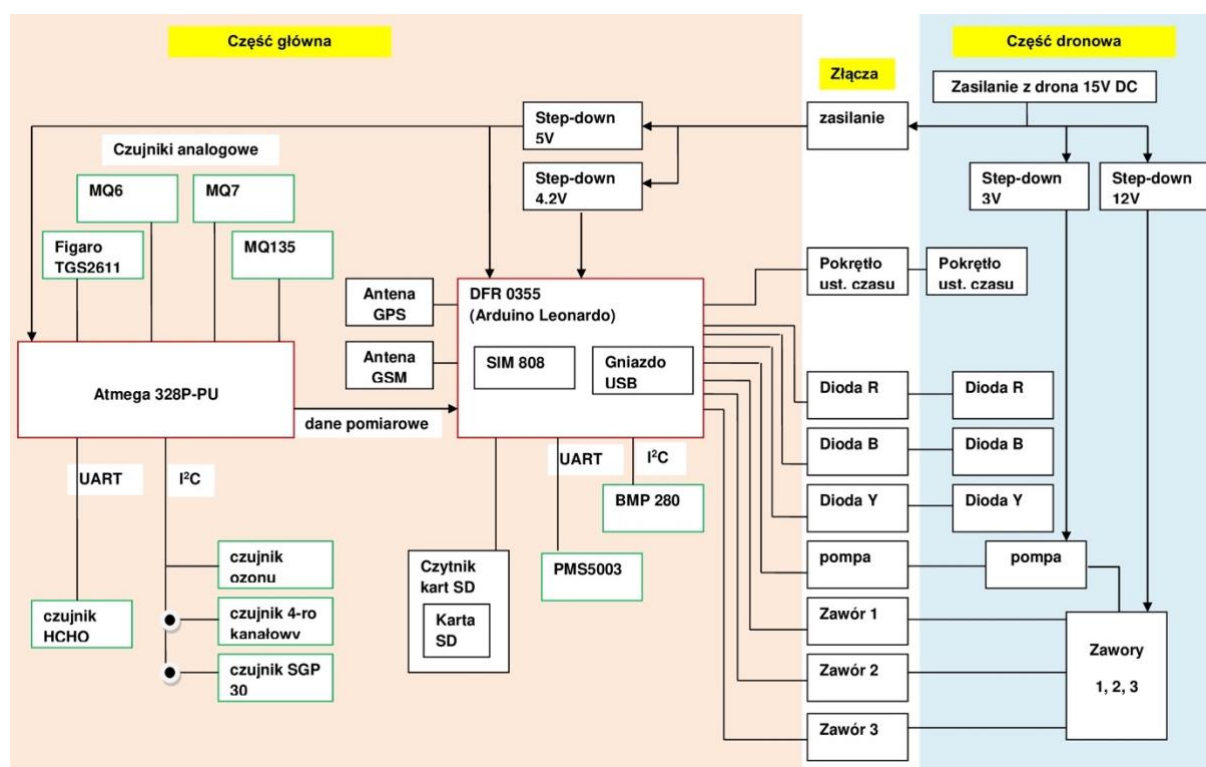
podczas lotu. Złącza komunikacyjno-zasilające (17) zapewniają elektryczne połączenie między modułem BSP a modułem głównym, umożliwiając przesyłanie sygnałów sterujących oraz danych pomiarowych. Na spodzie modułu BSP znajdują się uchwyty do zamocowania trzech rurek sorpcyjnych (10), które są wypełnione odpowiednimi materiałami sorpcyjnymi przeznaczonymi do absorpcji wybranych analitów. Rurki sorpcyjne stanowią kluczowy element w procesie pobierania próbek powietrza. Trójdrożny zawór pneumatyczny (12) kontroluje przepływ powietrza przez rurki sorpcyjne (11). Zawór ten jest połączony z mikropompą powietrza (13) poprzez wężyki, które umożliwiają precyzyjne regulowanie przepływu powietrza (domyślnie 300 ml/min) do poziomu wymaganego dla procesu pobierania próbek. Mikropompa jest zasilana napięciem 3V, co zapewnia stabilny i stały przepływ powietrza. Układ wizualnej sygnalizacji wysokości (16) składa się z trzech diod LED (niebieskiej, żółtej i czerwonej), które informują o aktualnym stanie wysokości statku oraz statusie procesu pompowania powietrza. Dioda niebieska wskazuje na wyszukiwanie lub stabilizację wysokości, dioda żółta sygnalizuje błędy wysokości, a dioda czerwona oznacza aktywność procesu pompowania. Przełącznik (15) umożliwia wybór trybu pracy urządzenia przed jego uruchomieniem. Tryby te określają parametry takie jak czas pompowania oraz wysokości pomiarowe. Układ uruchamiający pobór próbek powietrza (14) składa się z przetwornic napięcia, które obniżają napięcie zasilania do 12V (do sterowania zaworem) i 3V (do zasilania mikropompy), oraz tranzystorów PMOS, które kontrolują zasilanie zaworu i pompy. Przetwornice i tranzystory umożliwiają precyzyjne sterowanie komponentami pomiarowymi.

Moduł główny (1) jest odpowiedzialny za zarządzanie i kontrolę całego systemu pomiarowego. Kluczowe komponenty modułu głównego to: Płytkę DFR0355 z mikrokontrolerem Arduino Leonardo (5). Jest centralnym elementem zarządzającym pracą aparatury. Mikrokontroler AVR ATmega328P-U obsługuje czujniki, przetwarza dane i steruje funkcjonowaniem systemu. Płytkę DFR0355 jest wyposażona w oprogramowanie do zarządzania danymi oraz kontrolowania wszystkich operacji systemowych. Moduł SIM808 (7) pełni funkcję czujnika lokalizacyjnego oraz układu transmisji danych pomiarowych przez sieć GSM. Umożliwia przesyłanie danych pomiarowych oraz lokalizacyjnych na serwer, co jest kluczowe dla monitorowania i analizy danych w czasie rzeczywistym. Przetwornice step-down dostarczają napięcie 5V dla Arduino i 4,2V dla modułu SIM808. Zasilają one płytkę oraz inne komponenty modułu głównego, zapewniając stabilne i ciągłe zasilanie. Złącza komunikacyjno-zasilające (17) służą do połączenia modułu głównego z modułem BSP, umożliwiając przesyłanie sygnałów sterujących oraz danych. Zestaw czujników elektrochemicznych (6) zainstalowany na płytce DFR0355, umożliwia bezpośredni pomiar stężenia analitów w próbkach powietrza. Dane z tych czujników są kluczowe dla analizy jakości powietrza. Układ archiwizacji danych (9) składa się z czytnika kart pamięci SD oraz samej karty SD, na której zapisywane są pakiety danych pomiarowych co około 10 sekund. Każdy pakiet zawiera informacje o stanie pompowania powietrza oraz dane lokalizacyjne.

Dane z czujników elektrochemicznych, wraz z informacjami o czasie i miejscu pomiaru (na podstawie danych z modułu SIM808), tworzą pakiety danych, które są zapisywane na karcie SD. W przypadku rozłączenia modułu głównego od modułu BSP, dane mogą być równolegle przesyłane na serwer za

pośrednictwem modułu SIM808 i sieci GSM, co zapewnia ciągłość i bezpieczeństwo danych pomiarowych.

Schemat ideowy aparatury kontrolno-pomiarowej przedstawiony na Rysunku 18 ilustruje wzajemne połączenia między poszczególnymi komponentami, w tym modułami, złączami, czujnikami i układami sterującymi. Schemat ten stanowi podstawę do zrozumienia struktury i funkcjonowania całego systemu, umożliwiając precyzyjne planowanie i ewentualną modyfikację jego komponentów.



Rysunek 18. Schemat ideowy aparatury kontrolno-pomiarowej

#### 4.2.3 Wybór i charakterystyka zastosowanych czujników elektrochemicznych

W trakcie realizacji badań zastosowano przedstawiony poniżej zestaw czujników elektrochemicznych jako kluczowy element aparatury kontrolno-pomiarowej, której celem było monitorowanie i analiza zanieczyszczeń powietrza w czasie rzeczywistym. Dobór odpowiednich czujników opierał się na kilku kluczowych kryteriach, takich jak dostępność na rynku, relatywnie przystępna cena, możliwość detekcji wybranych zanieczyszczeń.

Ze względu na potrzebę prowadzenia badań na szeroką skalę, konieczne było wybranie sensorów, które charakteryzowały się rozsądnym stosunkiem jakości do ceny. To pozwoliło na zoptymalizowanie kosztów związanych z prowadzeniem badań, nie obniżając jednocześnie ich jakości. W doborze czujników skupiono się na możliwości monitorowania takich związków jak formaldehyd, tlenki azotu ( $\text{NO}_x$ ), tlenek węgla (CO), węglowodory, pyły zawieszone (PM). Związki te są powszechnie uznawane za główne wskaźniki jakości powietrza, ze względu na ich wpływ na zdrowie ludzkie oraz środowisko.

Ponieważ czujniki elektrochemiczne miały być zintegrowane z bezzałogowym statkiem powietrznym, musiano brać pod uwagę w ich doborze, aby były one nie tylko precyzyjne, ale również lekkie, kompaktowe i energooszczędne. Ponadto, czujniki musiały być kompatybilne z systemem przetwarzania danych, który umożliwia analizę wyników w czasie rzeczywistym. Poniżej przedstawiono charakterystykę wybranych czujników elektrochemicznych wchodzących w skład aparatury kontrolno-pomiarowej [162].

Do części porównawczej pracy badawczej wybrano odczyty z czujnika PMS 5003 (scharakteryzowanego poniżej), ze względu na możliwość odczytu średniego stężenia formaldehydu, jako głównego markera zanieczyszczeń w powietrzu. Opracowanie metody analizy laboratoryjnej tego związku (jak i innych związków karbonylowych) stanowiło również ważną część niniejszej pracy.

➤ Czujniki analogowe

*Figaro TGS2611*

Półprzewodnikowy czujnik węglowodorów: propanu ( $C_3H_8$ ) i butanu ( $C_4H_{10}$ ) z filtrem węglowym. Napięcie zasilania jest równe 5 V. Zakres pomiarowy wynosi od 500 do 10 000 ppm

*MQ6*

Czujnik gazu MQ-6 charakteryzuje się wysoką czułością na propan, butan i LPG, reaguje również na gaz ziemny. Czujnik może być stosowany do wykrywania różnych gazów palnych, zwłaszcza metanu. Wynik można uzyskać z pomiaru napięcia na wyjściu analogowym. Materiałem czującym czujnika gazu MQ-6 jest dwutlenek cyny ( $SnO_2$ ), który charakteryzuje się niższą przewodnością w czystym powietrzu. W przypadku występowania gazu palnego przewodność czujnika wzrasta wraz ze wzrostem stężenia tego gazu. Zakres pomiarowy od 300 do 10 000 ppm. Układ zasilany jest napięciem 5 V. Pobór prądu to około 150 mA

*MQ7*

Moduł z czujnikiem tlenku węgla (CO) MQ-7 z wyprowadzeniami goldpin raster 2,54 mm. Zasilany jest napięciem od 2,5 V do 5 V. Posiada wyjście cyfrowe oraz analogowe, co czyni go kompatybilnym z większością modułów uruchomieniowych, w tym Arduino. Czujnik składa się z rurki ceramicznej micro  $Al_2O_3$ , warstwy czującej z dwutlenku cyny ( $SnO_2$ ), elektrody pomiarowej i grzałki jest zamocowany w obudowie wykonanej z tworzywa sztucznego i siatki ze stali nierdzewnej. Grzałka zapewnia warunki pracy niezbędne do pracy wrażliwych elementów. Zakres wykrywania: 20ppm-2000ppm tlenku węgla

*MQ135*

Moduł z czujnikiem MQ-135 wykrywającym: amoniak ( $NH_3$ ), tlenki azotu ( $NO_x$ ), alkohol, benzen ( $C_6H_6$ ), dym. Zasilany jest napięciem od 2,5 V do 5 V. Posiada wyjście cyfrowe oraz analogowe, co czyni go kompatybilnym z większością modułów uruchomieniowych, w tym Arduino. Czujnik posiada także wyjście analogowe A0, podłączone do wyprowadzenia przetwornika A/C (wejścia analogowego). Mierząc proporcjonalny sygnał napięciowy, pozwala dokładniej określić stężenie wybranych związków

➤ Czujniki cyfrowe

*BMP 280*

Cyfrowy barometr, czujnik ciśnienia. Moduł z cyfrowym barometrem umożliwia pomiar ciśnienia w zakresie od 300 do 1100 hPa z dokładnością 1 hPa. Czujnik pracuje z napięciami z zakresu 3,3 V. W celu połączenia z układami 5 V sygnały należy podłączyć poprzez konwerter napięć.

*PMS 5003*

Czujnik pyłu zawieszonego (PM), formaldehydu (HCHO), temperatury, wilgotności. Jest czujnikiem wielofunkcyjnym, może być wykorzystany do pomiaru liczby cząstek zawieszonych w powietrzu za pomocą lasera, w tym celu stosuje się zasadę laserowego rozpraszania cząsteczek zawieszonych w powietrzu, a następnie zbieranie w pewnym stopniu rozproszonego światła i w końcu otrzymanie krzywej rozproszonego światła. Jednakowa średnica cząstek i numer cząstek z inną średnicą objętości są kalkulowane przez mikroprocesor bazujący na teorii MIE. Pomiar stężenia formaldehydu odbywa się za pośrednictwem sondy elektrochemicznej natomiast do pomiaru temperatury i wilgotności stosuje się czujnik jednoczynowy.

*DFRobot SEN0321 - czujnik ozonu*

Elektrochemiczny czujnik ozonu pozwalający na dokładny pomiar stężenia  $O_3$  w otoczeniu. Jego zakres pomiarowy wynosi od 0 ppm do 10 ppm. Komunikuje się za pomocą interfejsu I2C, posiada wbudowane złącze Gravity ułatwiające połączenie z modułem głównym. Czujnik zasilany napięciem od 3,3 V do 5,5 V.

*Grove 101020820 (czterokanałowy)*

Płytkę z czterema niezależnymi czujnikami gazów: GM-102B, GM-302B, GM-502B, GM-702B, które potrafią wykrywać takie gazy jak: dwutlenek azotu ( $NO_2$ ) (102B); alkohol etylowy (302B); suma organicznych związków lotnych (etanol, formaldehyd, toluen itp.) (502B); tlenek węgla (CO) (702B). Komunikuje się poprzez interfejs I2C. Moduł zasilany napięciem od 3,3 V do 5 V. Zastosowane złącze Grove ułatwia połączenie z nakładką Base Shield

*SGP 30*

Moduł z czujnikiem SGP30 służy do wykrywania lotnych związków organicznych (LZO) oraz dwutlenku węgla ( $CO_2$ ). Komunikuje się poprzez interfejs I2C. Napięcie zasilania wynosi 3,3 V lub 5 V.

Zakres pomiarowy:

TLZO: od 0 ppb do 60000 ppb

$CO_2eq$ : od 400 ppm do 60000 ppb

Rozdzielczość:

TLZO:

od 0 ppb do 2008 ppb: 1 ppb

od 2008 ppb do 11110 ppb: 6 ppb

od 11110 ppb do 60000 ppb: 23 ppb

CO<sub>2</sub>eq:

od 400 ppb do 1479 ppb: 1 ppb

od 1479 ppb do 5144 ppb: 3 ppb

od 5144 ppb do 17597 ppb: 9 ppb

od 17597 ppb do 60000 ppb: 31 ppb

#### **4.2.4 Opis działania aparatury kontrolno-pomiarowej sprzężonej z BSP**

Opracowana aparatura kontrolno-pomiarowa, współpracująca z bezzałogowym statkiem powietrznym (BSP), została zaprojektowana w celu efektywnego i precyzyjnego monitorowania parametrów środowiskowych oraz zautomatyzowanego pobierania próbek powietrza z różnych wysokości. Aparatura charakteryzowała się zaawansowanym układem elektronicznym, który umożliwił bieżące gromadzenie i archiwizację danych, z zachowaniem wysokiej dokładności pomiarowej, co miało kluczowe znaczenie dla analizy warunków środowiskowych w czasie rzeczywistym.

Po uruchomieniu systemu, obejmującego połączone moduły główne oraz BSP, nastąpiła aktywacja układu wizualnej sygnalizacji wysokości poprzez włączenie trzech diod LED, które zapalały się w ramach testu początkowego. Faza ta miała istotne znaczenie dla weryfikacji sprawności całego systemu, stanowiąc potwierdzenie gotowości wszystkich komponentów elektronicznych do dalszej pracy. W kolejnych etapach, po zakończeniu testu diod, zweryfikowano poprawność połączenia pomiędzy modułem BSP a głównym układem aparatury, co było sygnalizowane wyłączeniem czerwonej diody w momencie wykrycia karty pamięci w czytniku. Zjawisko to wskazywało na prawidłowe działanie systemu archiwizacji danych, gotowego do rejestrowania i zapisu informacji pomiarowych.

Następnym krokiem była inicjalizacja procesu wyszukiwania sygnału GPS, kluczowego dla precyzyjnego określenia pozycji oraz wysokości BSP. W czasie kalibracji systemu nawigacji satelitarnej, jednoczesne miganie diod żółtej i niebieskiej sygnalizowało trwający proces kalibracji. Po ustabilizowaniu sygnału GPS, system przystępował do odczytu jednego z sześciu trybów pomiarowych, ustawianych za pomocą zewnętrznego przełącznika. Każdy z tych trybów został zaprojektowany w sposób definiujący konkretne parametry pomiarowe, takie jak czas pompowania powietrza przez rurki sorpcyjne oraz wysokości względne, na których realizowano pobieranie próbek.

Przed rozpoczęciem zaplanowanego lotu system przeprowadzał kalibrację wysokości względnej, bazując na pomiarach ciśnienia atmosferycznego, które służyły jako punkt odniesienia dla kolejnych pomiarów w trakcie misji. Po pomyślnym zakończeniu tego procesu, zapalała się niebieska dioda, co stanowiło sygnał gotowości BSP do startu. W momencie osiągnięcia pierwszej z ustalonych wysokości

pomiarowych, z dokładnością wynoszącą +/- 0,5 metra, zapalała się czerwona dioda, co oznaczało gotowość do rozpoczęcia procedury pobierania próbek powietrza. Po upływie pięciu sekund od zapalenia się czerwonej diody, system aktywował mikropompę próżniową oraz otwierał pierwszy z zaworów, inicjując przepływ powietrza przez pierwsze złoża sorpcyjne. Proces ten wymagał precyzyjnej kontroli wysokości BSP, która była monitorowana za pomocą dodatkowych sygnałów świetlnych: zapalenie się niebieskiej diody wskazywało spadek poniżej ustalonego poziomu, a żółta dioda sygnalizowała jego przekroczenie. Operator BSP, na podstawie tych wskaźników, miał możliwość bieżącej korekty wysokości lotu, zapewniając prawidłowość pobierania próbek zgodnie z założonymi warunkami.

Po zakończeniu pierwszego etapu pobierania próbek, czerwona dioda gasła, a niebieska sygnalizowała wzlot na kolejną wysokość pomiarową. Proces ten był powtarzany analogicznie dla drugiego i trzeciego złoża sorpcyjnego, przy czym każdy z tych etapów był szczegółowo monitorowany przez operatora za pomocą układu diod LED, co zapewniało pełną kontrolę nad przebiegiem pobierania próbek powietrza z kolejnych wysokości.

Podczas całej misji, dane pomiarowe były cyklicznie zapisywane na kartę pamięci SD, co dziesięć sekund, przy czym każdy zapis generował osobny plik tekstowy, numerowany oraz zawierający informacje o stanie pompowania i numerze złoża sorpcyjnego. Miganie czerwonej diody podczas zapisu danych ostrzegało operatora przed wyłączeniem urządzenia lub wyjmowaniem karty pamięci, co mogłoby skutkować utratą lub uszkodzeniem danych. Po zakończeniu trzeciego etapu pomiaru, jednoczesne zapalenie się diod niebieskiej i żółtej sygnalizowało konieczność lądowania BSP, kończąc cykl pobierania próbek.

System aparatury kontrolno-pomiarowej współpracującej z BSP reprezentował nowoczesne podejście do monitorowania jakości powietrza. Dzięki integracji zaawansowanych technologii oraz autonomicznych systemów nawigacji, możliwe było precyzyjne i efektywne gromadzenie danych środowiskowych, co miało istotne znaczenie dla ochrony środowiska.

## 5 Dyskusja wyników

W niniejszym rozdziale przedstawiono dyskusję dotyczącą realizowanych badań oraz uzyskanych wyników, obejmujących zarówno analizy laboratoryjne, jak i pomiary przy użyciu sensorów elektrochemicznych działających w czasie rzeczywistym.

W badaniach próbek powietrza, obejmujących różnorodne źródła zanieczyszczeń, zidentyfikowano emisje lotnych związków organicznych, pochodzących m.in. z emisji spalin pojazdów, dymu papierosowego, a także materiałów stosowanych w gospodarstwach domowych, takich jak kleje, farby czy rozpuszczalniki. Dodatkowo, przeanalizowano próbki powietrza nad materiałami opakowaniowymi, co pozwoliło na ocenę emisji potencjalnie szkodliwych substancji w warunkach symulujących kontakt tych materiałów z żywnością a także ich wpływ na środowisko po zużyciu. Uzyskane dane stanowiły istotny wkład w zrozumienie skali emisji zanieczyszczeń w kontekście ochrony zdrowia publicznego oraz bezpieczeństwa konsumentów.

Analiza próbek wody, zarówno z naturalnych źródeł, jak i wodociągowej, została przeprowadzona z użyciem metody dyspersyjnej mikroekstrakcji ciecz-ciecz wspomaganą zestaleniem rozpuszczalnika flotującego (DLLME-SFO). Metoda ta umożliwiła precyzyjne wykrycie aldehydów, co dostarczyło kluczowych informacji na temat ich obecności i stężeń w badanych wodach. Dzięki wysokiej selektywności i czułości, technika DLLME-SFO okazała się efektywnym narzędziem do badania próbek wodnych, stanowiąc uzupełnienie analiz próbek powietrza.

Równoległe z pracami laboratoryjnymi prowadzono pomiary emisji zanieczyszczeń przy użyciu nowoczesnej aparatury kontrolno-pomiarowej. Aparatura ta była sprzężona z bezzałogowym statkiem powietrznym (BSP), wyposażonym w zestaw czujników elektrochemicznych, co umożliwiło monitorowanie stężeń lotnych związków organicznych w czasie rzeczywistym. Dzięki mobilności i precyzji systemu, uzyskano dynamiczne dane dotyczące emisji LZO w różnych lokalizacjach i warunkach, co znacząco zwiększyło wszechstronność i skalę badań. Część pomiarów wykonywano również przy użyciu tej samej aparatury w trybie stacjonarnym, po odpowiednich modyfikacjach sprzętu, co dodatkowo umożliwiło przeprowadzenie długoterminowych pomiarów w ustalonych punktach badawczych.

Zebrane wyniki stanowią podstawę do oceny wszechstronności opracowanej metody analitycznej oraz jej potencjalnego zastosowania w analizie różnorodnych próbek środowiskowych. Wskazują one na wysoką skuteczność w precyzyjnym oznaczaniu aldehydów, zarówno w próbkach gazowych, jak i ciekłych. Uzyskane dane potwierdzają, że opracowana metoda może być z powodzeniem stosowana w szerokim zakresie badań środowiskowych, stanowiąc solidne narzędzie w monitorowaniu i kontroli zanieczyszczeń w różnych środowiskach.



## 5.1 Badania laboratoryjne

W niniejszym rozdziale przedstawiono badania przeprowadzone w stacjonarnym laboratorium analitycznym. Opisano poszczególne etapy prowadzonych analiz, począwszy od pobierania próbek, przez ich wstępną obróbkę, aż po rozdział i detekcję.

W dalszej części rozdziału zaprezentowano uzyskane wyniki badań. Wyniki zaprezentowano w formie tabel oraz wykresów, co pozwala na ich bardziej przejrzystą interpretację.

### 5.1.1 Pobór próbek powietrza do dalszej analizy w laboratorium stacjonarnym przy użyciu aparatury kontrolno – pomiarowej

#### 5.1.1.1 Wybór rurek sorpcyjnych i odpowiednich materiałów adsorpcyjnych

Do adsorpcji oznaczanych analitów (związków chemicznych) w powietrzu wykorzystywane są często rurki sorpcyjne z odpowiednio dobranym złożem pod kątem oznaczanego związku lub grupy związków chemicznych oraz metody ich oznaczania (GC lub HPLC). Najczęściej stosowane złoża to żel krzemionkowy, węgiel aktywny, Anasorb, Tenax, XAD, Chromosorb, Porapak. Przykładowo Tenax jest stosunkowo słabym sorbentem, który zbiera składniki o lotności mniejszej niż benzen (np. > C6), w tym monotereny, C10, i seskwiterpeny, C15, podczas gdy Chromosorb jest stosowany do wychwytywania niskowrzących węglowodorów, benzenu, związków labilnych i lotnych związków tlenowych. Żel krzemionkowy jest materiałem adsorbującym do pobierania próbek węglowodorów, merkaptanów o niskiej masie cząsteczkowej, amin i kwasów nieorganicznych. Stosowane są również próbki z żelazem krzemionkowym poddanym obróbce, np. 2,4-dinitrofenylohydrazyną do pobierania np. próbek aldehydów [163].

W trakcie realizacji badań do adsorpcji analitów użyto rurek sorpcyjnych z wypełnieniem XAD-2 (firmy SKC) (Rysunek 19) [164]. Rurki sorpcyjne z wypełnieniem XAD-2 firmy SKC są stosowane w analizie powietrza do adsorpcji różnych związków organicznych, pestycydów, wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych oraz innych lotnych i półlotnych substancji chemicznych. Poniżej znajduje się szczegółowa charakterystyka tych rurek, z naciskiem na ich zastosowanie w analizie powietrza. Wypełnienie sorpcyjne XAD-2 to żywica kopolimerowa składająca się z polistyrenu i diwinylobenzenu. Dzięki swojej porowatej strukturze i dużej powierzchni wewnętrznej, żywica ta ma wysoką zdolność adsorpcyjną, co czyni ją efektywnym sorbentem do pobierania zanieczyszczeń z powietrza. XAD-2 charakteryzuje się dużą powierzchnią właściwą, wynoszącą 300 m<sup>2</sup>/g, co sprzyja efektywnej adsorpcji szerokiej gamy związków organicznych. Średnica porów wynosi od 20 do 60 Å, co pozwala na adsorpcję cząsteczek o różnej wielkości.



Rysunek 19. Rurka sorpcyjna (SKC) wypełniona złożem (żel krzemionkowy, węgiel aktywny, wata szklana) [164]

Rurki sorpcyjne firmy SKC z wypełnieniem XAD-2 składają się z dwóch odcinków sorbentu. Większa część sorbentu znajduje się w przedniej sekcji rurki, a mniejsza w tylnej, co pozwala na ocenę przełamania adsorpcji i kontrolę jakości pobierania próbek. Pomędzy sekcjami wypełnienia XAD-2 znajduje się separator w postaci waty szklanej. Separator ten zapobiega mieszanemu się sorbentu z innymi składnikami próbki, a także chroni przed przedostawaniem się cząstek stałych. Rurki XAD-2 są stosowane do pobierania próbek powietrza w celu analizy szerokiej gamy organicznych związków chemicznych. XAD-2 adsorbuje związki organiczne z fazy gazowej powietrza, dzięki swojej dużej powierzchni adsorpcyjnej. Po adsorpcji, związki te mogą być ekstrahowane przy użyciu rozpuszczalników organicznych, w celu ich dalszej analizy. XAD-2 charakteryzuje się wysoką stabilnością chemiczną, co pozwala na przechowywanie próbek przez dłuższy czas bez znaczącej utraty analitów [163].

#### 5.1.1.2 Wybór lokalizacji badań i przygotowanie do próbkowania

Przed przystąpieniem do realizacji procedury pomiarowej dokonano wyboru lokalizacji, w której miały być pobierane próbki powietrza. Proces ten opierał się na analizie kluczowych parametrów środowiskowych oraz technicznych, z naciskiem na bliskość źródeł zanieczyszczeń. Wybierano obszary zlokalizowane w pobliżu potencjalnych źródeł emisji, takich jak kominy przemysłowe, spalarnie, ruchliwe arterie komunikacyjne, składowiska odpadów czy strefy przemysłowe. Decyzja ta miała na celu umożliwienie dokładnej oceny wpływu tych źródeł na lokalną jakość powietrza, co stanowiło istotny element analizy emisji zanieczyszczeń i ich przestrzennego rozkładu.

Kolejnym krokiem było zapewnienie reprezentatywności próbki dla badanej strefy. W przypadku obszarów miejskich pobór próbek odbywał się na różnych wysokościach, co miało kluczowe znaczenie

dla oceny pionowego rozkładu zanieczyszczeń atmosferycznych. Próbki pobierane były zarówno na poziomie ulicy, jak i na wyższych piętrach budynków, co umożliwiało zbadanie gradientu stężeń zanieczyszczeń w zależności od wysokości. Istotnym czynnikiem przy planowaniu pomiarów były także warunki meteorologiczne. Oprócz opadów, które mogły wpływać na działanie aparatury, analizowano nasilenie oraz dominujące kierunki wiatru, co pozwalało na bardziej precyzyjne zrozumienie procesów rozprzestrzeniania się zanieczyszczeń w atmosferze.

Próbki pobierane w kierunku nawietrznym względem źródła emisji okazały się kluczowe do precyzyjnego określenia jego wpływu na lokalną jakość powietrza. Szczególną uwagę poświęcono strefom o wysokiej gęstości zaludnienia, ze względu na większe narażenie populacji na działanie zanieczyszczeń powietrza. Obszary takie jak centra miast, szkoły, parki, tereny mieszkalne czy miejsca o ograniczonej cyrkulacji powietrza, np. wąskie ulice w centrach miast lub doliny, zostały szczegółowo zbadane. Tego typu lokalizacje charakteryzują się tendencją do kumulowania zanieczyszczeń, co czyniło je kluczowymi punktami pomiarowymi, niezbędnymi do uzyskania pełnej charakterystyki zanieczyszczeń atmosferycznych.

Optymalna lokalizacja pomiarowa była wybierana na podstawie dokładnej analizy lokalnych warunków środowiskowych, w tym struktury przestrzennej zabudowy. W momencie, gdy dokonano wyboru miejsca, przystąpiono do szczegółowego planowania operacji BSP, w tym ustalenia wysokości lotu oraz czasu aspiracji powietrza.

Czas realizacji pomiaru, czyli czas pracy pompy próżniowej, został bezpośrednio powiązany z objętością analizowanej próbki powietrza. Parametr ten ustalono na podstawie prognozowanych stężeń oznaczanych zanieczyszczeń chemicznych – im mniejsza przewidywana koncentracja, tym większa objętość powietrza musiała zostać przepuszczona przez złożę sorpcyjne, aby uzyskać wiarygodne wyniki pomiarów. Z tego powodu precyzyjne określenie czasu aspiracji oraz warunków atmosferycznych miało kluczowe znaczenie dla jakości i dokładności uzyskanych próbek.

Ostatnim etapem przygotowań przed realizacją lotu BSP było umieszczenie rurek sorpcyjnych w aparaturze kontrolno-pomiarowej, na które aspirowano próbki powietrza. Przed rozpoczęciem misji przeprowadzono także dokładną kontrolę poprawności działania urządzenia oraz sprawdzono zgodność z wymogami formalnymi dotyczącymi operacji BSP, w tym uzyskanie odpowiednich zezwoleń na lot. Po spełnieniu wszystkich niezbędnych formalności przystąpiono do realizacji lotu BSP w celu poboru próbek i przeprowadzenia pomiarów.

#### **5.1.1.3 Proces pobierania próbek powietrza za pomocą aparatury sprzężonej z BSP przy równoległych pomiarach w czasie rzeczywistym**

Metoda poboru próbek do dalszej analizy w laboratorium stacjonarnym polegała na przepływie strumienia powietrza przez zintegrowany z aparaturą kontrolno-pomiarową zawór trójdrożny, który rozdzielał strumień powietrza na trzy niezależne rurki sorpcyjne (szklane lub ze stali nierdzewnej) wypełnione złożem sorpcyjnym, na którym adsorbowane były badane związki chemiczne. Przepływ powietrza był wymuszony poprzez uruchomienie mikropompy próżniowej, pracującej w trybie stałego

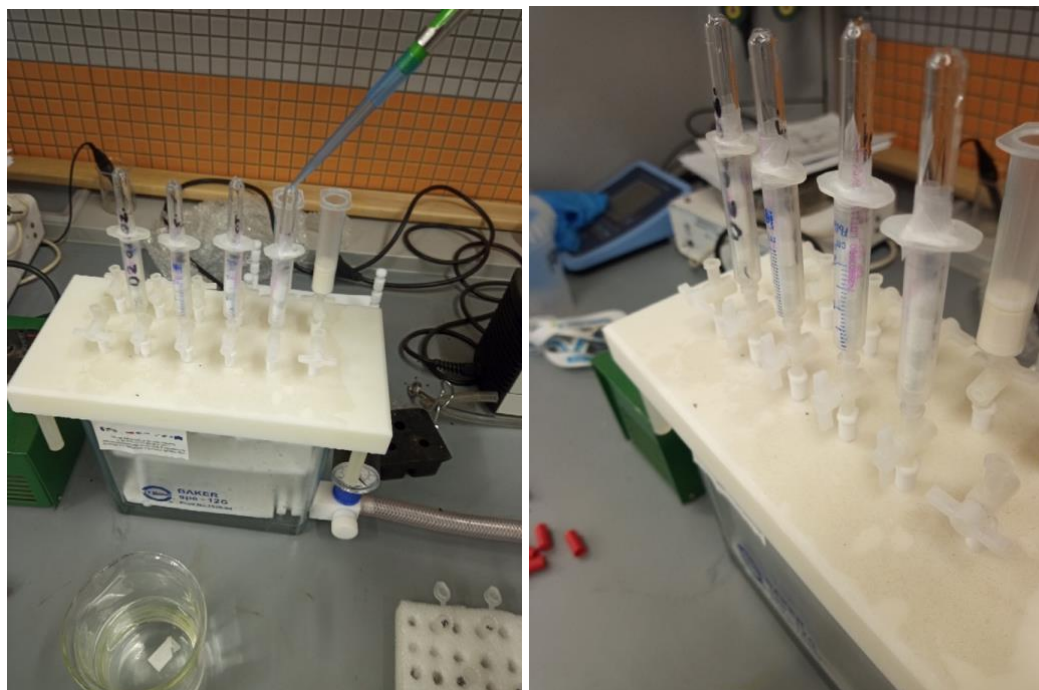
przepływu. Przepływ został skalibrowany laboratoryjnie (przy pomocy przepływomierza) na domyślnym poziomie 300 ml/min. Stały przepływ powietrza oraz precyzyjne ustawienie czasu pracy pompy próżniowej (w zakresie od 2 do 22 minut) gwarantowały powtarzalność wykonywanych pomiarów. Każdorazowo pobierana była dokładnie ta sama objętość powietrza. Po wykonaniu pomiaru próbki były kompletowane, zabezpieczane, opisywane, a następnie w możliwie krótkim czasie transportowane do laboratorium stacjonarnego, gdzie poddawano je analizie chromatograficznej.

Rurki sorpcyjne były zabezpieczone spiekem szklanym, chroniącym przed kontaminacją. Przed wykonaniem poboru próbki spiek na obu końcach był usuwany, a rurka umieszczana była u spodu aparatury, bezpośrednio za zaworem trójdrożnym, w jednej z trzech dostępnych pozycji. Po przeniesieniu aparatury przez BSP do wskazanej lokalizacji oraz osiągnięciu właściwego pułapu, następowało uruchomienie mini pompy próżniowej (firmy Thomas), która wymuszała przepływ strumienia powietrza przez rurki sorpcyjne o ustalonym natężeniu. Domyślnie przepływ powietrza był ustawiony na 300 ml/min i potwierdzony laboratoryjnie za pomocą przepływomierza. W zależności od czasu pracy pompki, przez złożę sorpcyjne znajdujące się wewnątrz rurki przepływała określona objętość powietrza. W tym samym czasie równolegle wykonywano pomiar zanieczyszczenia za pomocą czujników elektrochemicznych, co umożliwiało wstępne określenie koncentracji analizowanych związków i precyzyjne dopasowanie czasu próbkowania.

Obecność ozonu we wkładach z próbkami mogła przyczynić się do utleniania najbardziej reaktywnych lotnych związków organicznych między pobraniem a analizą, dlatego istotne były również dane pomiarowe z czujnika ozonu (DFRobot SEN0321), który realizował równoległy pomiar w czasie rzeczywistym, aby ocenić ewentualne stężenie tego pierwiastka w trakcie pobierania próbek. Równoległe do pobierania próbek pobierane były próby ślepe w celu zbadania artefaktów związanych z pobieraniem próbek, takich jak np. pasywna dyfuzja lotnych związków organicznych do rurki. Po zakończeniu próbkowania, zaabsorbowaniu określonej objętości próbki powietrza na złożę (w tym interesujących analitów) i powrocie BSP na miejsce startu, rurki były demontowane, zabezpieczane szczelnymi zatyczkami z tworzywa sztucznego i w możliwie krótkim czasie transportowane do laboratorium stacjonarnego.

### **5.1.2 Desorpcja analitów ze złoża rurek sorpcyjnych**

Proces desorpcji analitów ze złoża rurek sorpcyjnych przeprowadzono przy użyciu dedykowanego stojaka do ekstrakcji do fazy stałej (System BAKER spe-12G). W ramach procedury, standardowe kolumnki SPE zostały zastąpione plastikowymi strzykawkami pozbawionymi tłoczka, co umożliwiło umieszczenie wewnątrz rurek sorpcyjnych zawierających sorbent XAD-2. Taka konfiguracja pozwalała na optymalizację procesu przemywania sorbentu, jednocześnie minimalizując straty analitów oraz zapewniając lepszą kontrolę nad przepływem rozpuszczalnika. Rurki sorpcyjne zabezpieczono parafilmem, aby zapobiec niekontrolowanemu wyciekowi oraz zapewnić odpowiednie warunki dla efektywnej desorpcji. Opracowany zestaw przedstawiono na poniższym rysunku (Rysunek 20).

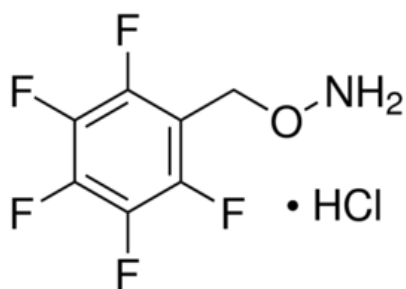


Rysunek 20. Zestaw do ekstrakcji analitów ze złoża sorpcyjnego

Procedurę rozpoczęto od przemycia rurek 2 ml metanolu, co stanowiło kluczowy etap w przeniesieniu zaadsorbowanych analitów z fazy stałej do fazy ciekłej. Początkowo metanol sączono grawitacyjnie przez 15 minut, co umożliwiało łagodną desorpcję analitów bez ryzyka ich degradacji lub utraty. Po upływie 15 minut, aby przyspieszyć proces i zapewnić kompletne przeniesienie analitów do fazy ciekłej, zastosowano pompę próżniową. Wytworzone podciśnienie było utrzymywane przez dodatkowe 5 minut, co umożliwiło efektywną ekstrakcję analitów z sorbentu. Dzięki zastosowaniu próżni możliwe było nie tylko skrócenie czasu procesu, ale również zwiększenie wydajności ekstrakcji, co jest szczególnie istotne w przypadku analitów obecnych w bardzo niskich stężeniach. Uzyskane ekstrakty były zbierane do probówek typu Eppendorf o objętości 5 ml następnie poddawano je dalszej procedurze analitycznej. Tak przygotowywane próbki przechowywano w niskiej temperaturze.

### 5.1.3 Procedura derywatywacji próbek

W celu analizy aldehydów próbki poddawano procesowi derywatywacji z użyciem odczynnika PFBOA (O-(2,3,4,5-pentafluorobenzyl) hydroksylaminy) (Rysunek 21).



Rysunek 21. Wzór strukturalny PFBOA (O-(2,3,4,5-pentafluorobenzyl) hydroksylaminy)

Derywatywacja ta przekształca związki karbonylowe, takie jak aldehydy i ketony, w bardziej stabilne i wykrywalne przy pomocy selektywnego detektora pochodne – oksymy.

Pierwszym krokiem procesu było wymycie związków karbonylowych ze złoża sorpcyjnego, a następnie ich ilościowe przeniesienie do kolb miarowych, aby zapewnić dokładność analizy. Do każdej próbki dodawano po 1 ml odczynnika PFBOA o stężeniu 2 mg/ml, który umożliwia reakcję z grupami karbonylowymi. Po dodaniu odczynnika kolby szczelnie zamykano korkiem, co zabezpieczało próbki przed utlenianiem i stratą lotnych składników. Proces derywatywacji przeprowadzano w warunkach pokojowych, utrzymując temperaturę 20°C przez 1 godzinę, następnie proces przerywano stężonym kwasem siarkowym.

W trakcie derywatywacji, symetryczne związki karbonylowe, takie jak formaldehyd, tworzyły jeden produkt reakcji – prostą pochodną oksymową. Natomiast w przypadku związków niesymetrycznych, takich jak acetaldehyd, proces prowadził do powstania dwóch izomerów oksymów, co jest typowym zjawiskiem dla niesymetrycznych struktur karbonylowych. Pochodne oksymowe mają zmniejszoną polarność, co znacząco ułatwia ich ekstrakcję przy użyciu niepolarnego rozpuszczalnika, takiego jak heksan.

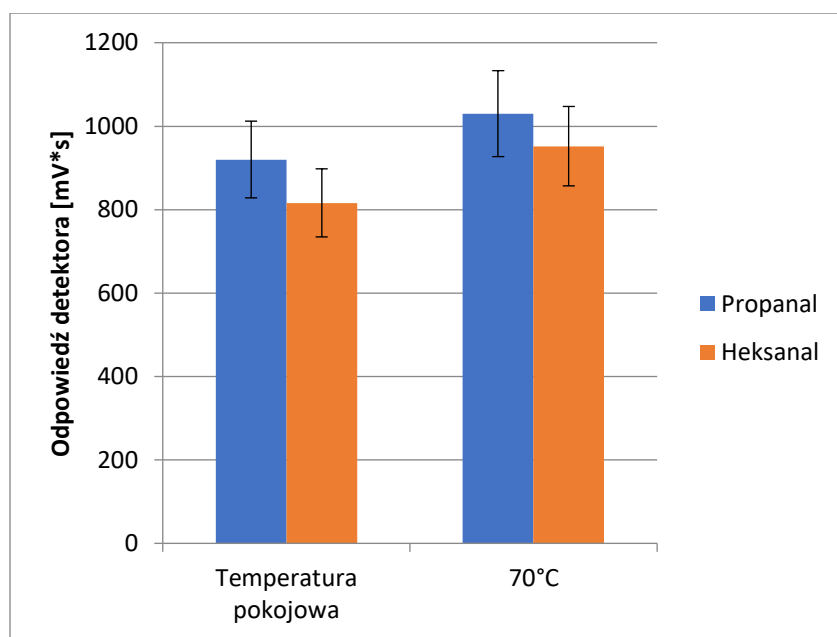
Obecność pięciu atomów fluoru w cząsteczce oksymów pozwala na zastosowanie selektywnego detektora wychwytu elektronów (ECD). ECD wykazuje szczególną czułość na związki zawierające halogeny, co sprawia, że oksymy derywatywowane za pomocą PFBOA mogą być bardzo precyzyjnie wykrywane nawet w niskich stężeniach.

Po zakończeniu procesu derywatywacji powstające aldoksymy były ekstrahowane heksanem i następnie rozpuszczalnik był przemywany dodatkowo rozcieńczonym kwasem. Tak przygotowane próbki mogły być poddane analizie chromatograficznej.

#### **5.1.3.1 Optymalizacja procedury derywatywacji próbek**

Badania były skoncentrowane na trzech parametrach: temperaturze reakcji, stężeniu odczynnika derywatywującego oraz czasie trwania reakcji.

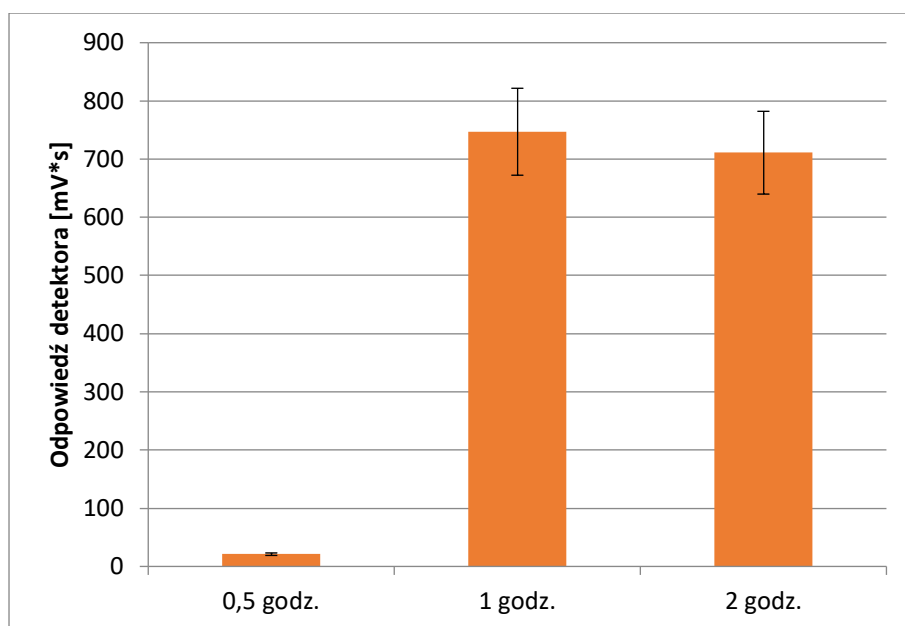
W celu zbadania wpływu temperatury na proces derywatywacji, reakcję prowadzono w dwóch różnych warunkach temperaturowych: w temperaturze pokojowej wynoszącej 20°C oraz w podwyższonej temperaturze 70°C. Wyniki analizy chromatograficznej wykazały, że podwyższona temperatura reakcji w przypadku formaldehydu i acetaldehydu nie wpływa na wielkość sygnału detektora. Jedynie w przypadku propanalu i heksanalalu można było odnotować nieznaczny wzrost sygnału. Na rysunku 22 przedstawiono wysokość odpowiedzi detektora dla tych aldehydów w zależności od doboru temperatury reakcji z PFBOA. Uznano jednak iż te zmiany nie mają istotnego znaczenia. Ustalono zatem prowadzenie procesu w temperaturze 20°C, co pozwalało dodatkowo osiągać lepszą powtarzalność wyników.



Rysunek 22. Wpływ temperatury na efektywność procedury derywatywacji

Dobór ilościowy stężenia odczynnika derywatyzującego stanowił kolejny etap w ustalaniu warunków procesu derywatywacji. W celu ustalenia optymalnego stężenia PFBOA, przeprowadzono serię eksperymentów przy stałej temperaturze 20°C i czasie trwania reakcji wynoszącym 60 minut. W badaniach zmieniano ilość odczynnika, dodając kolejno 1 mg, 2 mg i 3 mg PFBOA na stałą objętość próbki (50 ml). Analiza wyników wykazała, że zwiększenie stężenia odczynnika z 1 mg do 2 mg prowadziło do wzrostu sygnału detektora, szczególnie w przypadku aldehydów o krótszych łańcuchach węglowych. Jednak dalsze zwiększenie stężenia odczynnika do 3 mg nie powodowało już istotnego wzrostu intensywności sygnału. Na podstawie tych obserwacji uznano, że stężenie 2 mg PFBOA jest optymalne dla dalszych eksperymentów.

Czas trwania reakcji derywatywacji również stanowi istotny parametr, który może wpływać na skuteczność procesu. W celu określenia optymalnego czasu prowadzenia reakcji derywatywacji, wykonano badania, w których kontakt odczynnika PFBOA z aldehydami wynosił odpowiednio: 30, 60 i 120 minut. Następnie porównywano wielkości sygnału detektora ECD dla poszczególnych aldehydów w korelacji z czasem reakcji. Z przeprowadzonych eksperymentów wynikało, że czas reakcji wynoszący 30 minut był niewystarczający, co sugerowało niedostateczną konwersję związków karbonylowych w oksymy. Wydłużenie czasu reakcji do 60 minut przyniosło znaczący wzrost sygnału, co pozwoliło na uznanie tego czasu za optymalny dla większości analizowanych aldehydów. Dalsze wydłużanie czasu reakcji do 120 minut nie przyniosło już istotnych korzyści, wskazując na osiągnięcie równowagi reakcji po 60 minutach. Na rysunku 23 przedstawiono odpowiedzi detektora w zależności od czasu reakcji dla formaldehydu.



Rysunek 23. Wpływ czasu reakcji derywatywacji formaldehydu na sygnał detektora

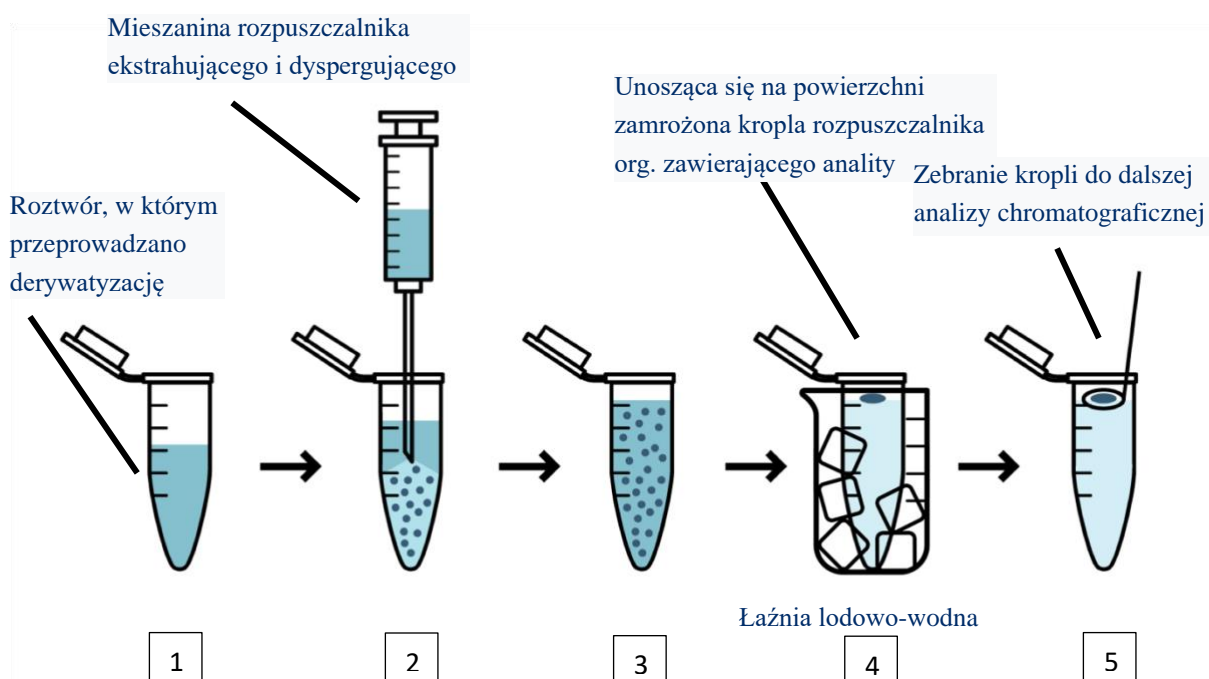
Przyjęto w dalszych badaniach analitycznych następujące parametry procesu derywatywacji:

- temperaturę pokojową reakcji 20°C,
- stężenie odczynnika PFBOA wynoszące 2 mg/ml,
- czas procesu derywatywacji równy 60 minut (po tym czasie przerywano proces stężonym kwasem siarkowym).

#### 5.1.4 Zastosowanie dyspersyjnej mikroekstrakcji ciecz-ciecz (DLLME-SFO, Dispersive Liquid-Liquid Microextraction based on Solidification of Floating Organic Droplet)

W badaniach laboratoryjnych aldehydów stosowano również technikę dyspersyjnej mikroekstrakcji ciecz-ciecz (DLLME, Dispersive Liquid-Liquid Microextraction). W celu poprawy efektywności procesu ekstrakcji, metoda ta została zmodyfikowana poprzez wprowadzenie procesu zamrażania pływającej kropli organicznej, znanego jako DLLME-SFO (Dispersive Liquid-Liquid Microextraction based on Solidification of Floating Organic Droplet) (Rysunek 24). Ta modyfikacja pozwala na precyzyjne oddzielenie ekstrahenta od matrycy.





Rysunek 24. Schematyczny przebieg analizy aldehydów z wykorzystaniem techniki DLLME-SFO (dyspersyjna mikroekstrakcja ciecz-ciecz oparta na solidyfikacji pływającej kropli organicznej): 1. Roztwór, w którym przeprowadzana jest derywatazacja; 2. Mieszanka rozpuszczalnika ekstrahującego/dyspergującego; 3. Mętny roztwór po wstrzyknięciu mieszaniny; 4. Pływająca kropla organiczna w kąpeli lodowo-wodnej; 5. Pobranie próbki do dalszych analiz GC.

W technice DLLME-SFO, wykorzystano cykloheksan jako odczynnik ekstrahujący. Cykloheksan, użyty w ilości 200  $\mu\text{l}$ , okazał się najefektywniejszy. Proces ekstrakcji rozpoczyna się od dokładnego wirowania próbki w obecności cykloheksanu przez 3 minuty przy prędkości 4000 obrotów na minutę (rpm). Po zakończeniu wirowania, ekstrahent w postaci kropli organicznej jest łatwo zamrażany, co pozwala na jego precyzyjne oddzielenie od matrycy próbki. Zamrożona kropla cykloheksanu jest następnie izolowana do dalszej analizy chromatograficznej. Do dyspersji ekstrahenta w próbce zastosowano metanol jako rozpuszczalnik dyspergujący. Metanol, dzięki swojej zdolności do mieszania się z wodą i cykloheksanem, umożliwia efektywne rozprowadzenie kropli cykloheksanu w całej objętości próbki, co zwiększa powierzchnię kontaktu między fazą wodną a organiczną. Proces ten prowadzi do znacznie efektywniejszego wyekstrahowania analitów z próbki, co przekłada się na dobrą czułość i dokładność pomiaru.

Metoda DLLME-SFO jest szczególnie korzystna z punktu widzenia ochrony środowiska oraz ekonomiki procesu analitycznego, gdyż umożliwia wykonanie analizy przy użyciu bardzo małej ilości próbki, wynoszącej kilka mililitrów, a zużycie rozpuszczalników organicznych i odczynnika derywatazujący jest ograniczone do poziomu mikrolitrów, co minimalizuje zarówno koszty, jak i przede wszystkim ogranicza niekorzystny wpływ na środowisko (tzw. „Zielona chemia”).

#### 5.1.4.1 Optymalizacja techniki DLLME-SFO

Przeprowadzono eksperymenty w celu dobrania najlepszych warunków metody dyspersyjnej mikroekstrakcji ciecz-ciecz wspomaganej zestaleniem rozpuszczalnika flotującego (DLLME-SFO).

Zbadano różne rozpuszczalniki: chloroform, disiarczek węgla, 1-dodekanol oraz cykloheksan, każdy z tych rozpuszczalników ma specyficzne właściwości, które mogą wpływać na efektywność ekstrakcji. Ważnym kryterium przy wyborze rozpuszczalnika była jego gęstość, ponieważ większość tradycyjnie stosowanych rozpuszczalników w technice DLLME, takich jak chloroform czy disiarczek węgla, ma gęstość większą od wody, co może utrudniać separację faz oraz wpływać na wyniki oznaczeń. Dla celów niniejszego badania bardziej przydatne okazały się rozpuszczalniki o mniejszej gęstości niż woda, co ułatwiało separację rozpuszczalnika. Dodatkowym kryterium była odpowiednia temperatura topnienia, pozwalająca na efektywne schładzanie rozpuszczalnika w łaźni lodowej, co z kolei ułatwiało oddzielenie ekstrahenta od wodnej matrycy. Porównanie właściwości fizycznych poszczególnych związków przedstawiono w poniższej tabeli.

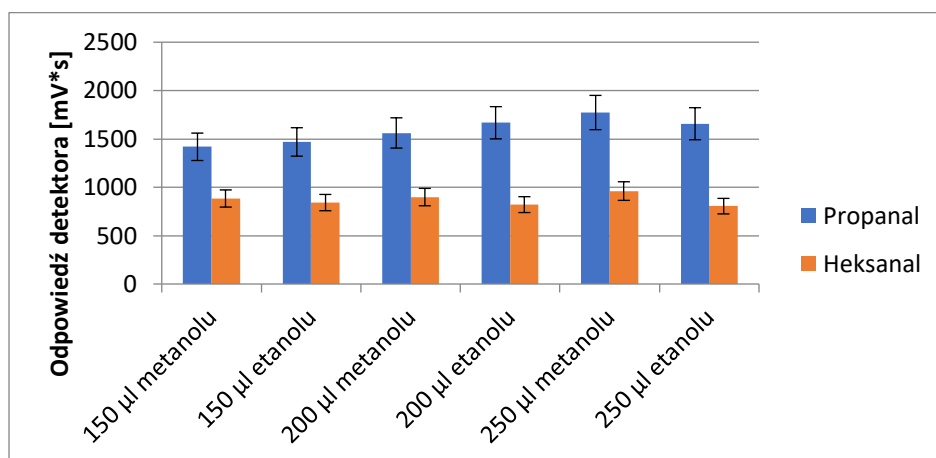
Tabela 12. Porównanie właściwości fizycznych poszczególnych rozpuszczalników

Rozpuszczalnik	Gęstość [g/ml]	Temperatura topnienia [°C]	Temperatura wrzenia [°C]
1-dodekanol	0,833	22-26	260-262
Chloroform	1,48	-63	60,5-61,5
Disiarczek węgla	1,26	112	46
Cykloheksan	0,779	4-7	80,5-81

Z przeprowadzonych badań wynikało, że najbardziej przydatnym ekstrahentem w technice DLLME-SFO (Solidified Floating Organic Drop Microextraction) okazał się cykloheksan. Jego niska temperatura topnienia oraz niska gęstość ułatwiały zamrażanie i separację rozpuszczalnika od badanej próbki. Testowano różne objętości cykloheksanu (100  $\mu$ l, 150  $\mu$ l, 200  $\mu$ l, 250  $\mu$ l) w celu ustalenia optymalnej ilości rozpuszczalnika do przeprowadzenia ekstrakcji. Najlepsze wyniki uzyskano dla objętości 200  $\mu$ l, gdzie uzyskano najwyższą efektywność ekstrakcji oraz stabilny rozdział rozpuszczalnika od matrycy wodnej. Mniejsze objętości (100  $\mu$ l i 150  $\mu$ l) prowadziły do problemów z rozdziałem faz, co mogło negatywnie wpływać na powtarzalność oraz precyzję wyników analitycznych.

Kolejnym istotnym czynnikiem opisanej techniki analitycznej był optymalny dobór rozpuszczalnika dyspergującego. Rozpuszczalnik dyspergujący w technice DLLME pełni kluczową rolę w dyspersji kropelek ekstrahenta w matrycy wodnej, co bezpośrednio wpływa na efektywność ekstrakcji. W niniejszym badaniu oceniano wpływ rozpuszczalników dyspergujących, takich jak metanol i etanol, na efektywność ekstrakcji wybranych aldehydów. Testowano różne objętości metanolu i etanolu (150  $\mu$ l, 200  $\mu$ l, 250  $\mu$ l) jako rozpuszczalników dyspergujących. Następnie porównano odpowiedzi detektora ECD dla wybranych aldehydów, aby określić, który rozpuszczalnik i w jakiej objętości daje najlepsze wyniki.

Metanol okazał się bardziej skutecznym rozpuszczalnikiem dyspergującym w porównaniu do etanolu. W szczególności, objętość metanolu wynosząca 200  $\mu\text{l}$  zapewniała najwyższą efektywność ekstrakcji, co przekładało się na najwyższy sygnał detektora dla analizowanych aldehydów. Różnica w odpowiedzi detektora między 200  $\mu\text{l}$  a 250  $\mu\text{l}$  metanolu była niewielka, co sugeruje, że dalsze zwiększanie objętości rozpuszczalnika nie przynosi istotnych korzyści. Dlatego też, w celu ograniczenia zużycia rozpuszczalnika do dalszych eksperymentów wybrano objętość 200  $\mu\text{l}$  metanolu. Poniżej zaprezentowano zestawienie wielkości sygnału detektora dla wybranych aldehydów ekstrahowanych różnymi objętościami etanolu i metanolu.



Rysunek 25. Zestawienie wielkości sygnału detektora dla wybranych aldehydów ekstrahowanych różnymi objętościami etanolu i metanolu.

Cykloheksan, ze względu na swoje właściwości fizykochemiczne, okazał się najlepszym ekstrahentem, natomiast metanol został wybrany jako optymalny rozpuszczalnik dyspergujący.

### 5.1.5 Przygotowanie wzorców aldehydów

Ze względu na lotność i polarność aldehydów, zastosowano metodę ich przekształcenia w bardziej stabilne i mniej polarne pochodne, co umożliwiło ich efektywną ekstrakcję oraz przeprowadzenie dokładnej analizy przy użyciu chromatografii gazowej z selektywnym detektorem wychwytu elektronów (ECD) lub spektrometrem mas (MS).

W początkowej fazie przygotowano wzorzec podstawowy, który stanowił mieszaninę odpowiednich ilości aldehydów rozpuszczonych w metanolu. Następnie, w celu osiągnięcia odpowiedniego rozcieńczenia, wzorzec ten był kolejno rozcieńczany określoną ilością metanolu, co umożliwiło uzyskanie rozcieńczenia na poziomie 1:100000. W tabeli 13 scharakteryzowano użyte do badań wzorce. W tabeli 14 szczegółowo zaprezentowano stężenia użytych aldehydów oraz metodologię przygotowania poszczególnych roztworów wzorcowych.

Aby przeprowadzić reakcję derywatyzacji, do kolby odmierzone 50 ml wody o wysokiej czystości, pozbawionej zanieczyszczeń organicznych, a następnie do każdej próbki wody dodawano odpowiednie ilości mieszaniny aldehydów w metanolu oraz 1 ml PFBOA o stężeniu 2 mg/ml. Zawartość kolby była dokładnie mieszana i pozostawiana w temperaturze pokojowej przez 1 godzinę. Następnie po tym

czasie przerywano reakcję, dodawano kilka kropli stężonego kwasu siarkowego (VI), co pozwoliło na przerwanie reakcji derywatacji.

Następnie wykonywano ekstrakcję powstałych ze standardów aldehydów odpowiednich oksymów przy pomocy niepolarnego rozpuszczalnika - 1 ml heksanu. Zawartość kolby poddawano intensywnemu wytrząsaniu przez 1 minutę. Górną warstwę organiczną, zawierającą heksan, precyzyjnie oddzielano za pomocą pipety Pasteura i przenoszono do próbki zawierającej 2 ml 0,1 N roztworu kwasu siarkowego (VI) w celu dodatkowego oczyszczania. Po ostatecznym rozdzieleniu warstw, warstwę heksanową przenoszono do naczynia chromatograficznego.

Uzyskane wzorce były zabezpieczane i przechowywane w niskiej temperaturze, aby zachować ich stabilność do czasu przeprowadzenia analizy chromatograficznej i wyznaczania krzywej kalibracyjnej.

Tabela 13. Charakterystyka wzorców aldehydów wybranych do badań

N.p.	Nazwa wzorca	Wzór sumaryczny	Masa cząsteczkowa [g/mol]	Gęstość (st) [g/ml]	Temperatura wrzenia [°C]
1	Formaldehyd 40%	H-CHO	30,03	1,08	96-98
2	Acetaldehyd	CH <sub>3</sub> -CHO	44,05	0,788	21
3	Propanal	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> -CHO	58,08	0,805	46-50
4	Butanal	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CHO	72,11	0,8	75
5	Pentanal	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -CHO	86,13	0,81	103
6	Heksanal	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -CHO	100,16	0,834	131
7	Heptanal	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> -CHO	114,19	0,818	153
8	Oktanal	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> -CHO	128,22	0,821	171
9	Nonanal	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> -CHO	142,24	0,827	195
10	Dekanal	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> -CHO	156,27	0,83	207-209
11	Glioksal 40%	H(C=O)-CHO	58,04	1,265	51
12	Metyloglioksal 40%	CH <sub>3</sub> (C=O)-CHO	72,06	1,045	72

Tabela 14. Przygotowanie poszczególnych stężeń roztworów wzorcowych

L.p.	Stężenie wzorca podstawowego (WP) 1:100 [mg/ml]	Stężenie wzorca wyjściowego (WW) 1:100000 [μg/ml]	Stężenia wzorców kalibracyjnych [μg/l]									
			0 μl	10 μl	25 μl	50 μl	75 μl	100 μl	150 μl	200 μl	300 μl	500 μl
1	8,64 (pobierane 40 μl)	8,64	0	1,73	4,32	8,63	12,94	17,25	25,84	34,42	51,53	85,54
2	7,88	7,88	0	1,58	3,94	7,87	11,80	15,73	23,57	31,39	47,00	78,02
3	8,05	8,05	0	1,61	4,02	8,04	12,06	16,07	24,08	32,07	48,01	79,70
4	8,00	8,00	0	1,60	4,00	7,99	11,98	15,97	23,93	31,87	47,71	79,21
5	8,10	8,10	0	1,62	4,05	8,09	12,13	16,17	24,23	32,27	48,31	80,20
6	8,34	8,34	0	1,67	4,17	8,33	12,49	16,65	24,95	33,23	49,74	82,57
7	8,18	8,18	0	1,64	4,09	8,17	12,25	16,33	24,47	32,59	48,79	80,99
8	8,21	8,21	0	1,64	4,10	8,20	12,30	16,39	24,56	32,71	48,97	81,29
9	8,27	8,27	0	1,65	4,13	8,26	12,39	16,51	24,74	32,95	49,32	81,88
10	8,30	8,30	0	1,66	4,15	8,29	12,43	16,57	24,83	33,07	49,50	82,18
11	10,12 (pobierane 40 μl)	10,12	0	2,02	5,06	10,11	15,16	20,20	30,27	40,32	60,36	100,20
12	8,36 (pobierane 40 μl)	8,36	0	1,67	4,18	8,35	12,52	16,69	25,00	33,31	49,86	82,77

### 5.1.6 Analiza chromatograficzna (GC-ECD)

Do rozdziału aldehydów stosowano chromatograf GC Fison Instruments 8000 w układzie z detektorem  $^{63}\text{Ni}$  ECD, kolumnę chromatograficzną TR-5MS firmy Thermo Scientific, o długości 30 m, średnicy wewnętrznej 0,25 mm oraz grubości fazy stacjonarnej 0,25  $\mu\text{m}$ . Do magazynowania i przetwarzania danych zastosowano oprogramowanie Clarity Lite (firmy DataApex 6.2, Czechy)

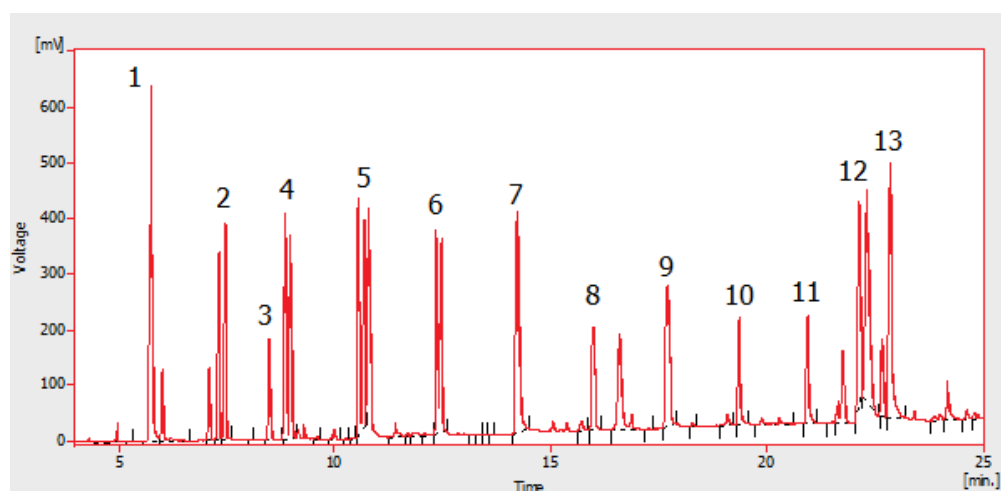
Objętość nastrzykiwanej próbki wynosiła 0,5  $\mu\text{l}$ . Ta relatywnie mała objętość jest typowa dla analiz GC, gdyż pozwala na precyzyjne wprowadzenie próbki na kolumnę chromatograficzną, minimalizując jednocześnie ryzyko przeciążenia kolumny, co mogłoby negatywnie wpłynąć na rozdzielczość analizy.

Podczas analizy zastosowano hel jako gaz nośny (czystości 5.0). Azot (czystości 5.0) został zastosowany jako gaz make-up dla detektora wychwytu elektronów.

Rozdział badanych aldehydów został przeprowadzony przy użyciu następującego programu temperaturowego: początkowa temperatura wynosiła 80°C i była utrzymywana przez pierwsze 4 minuty analizy. Następnie temperatura w piecu kolumny była stopniowo podnoszona do 240°C, z szybkością przyrostu wynoszącą 7°C/min. Tak dobrany gradient temperaturowy umożliwił skuteczny rozdział powstałych w czasie procesu derywatywacji izomerów niesymetrycznych aldehydów. W kolejnym etapie analizy temperatura była zwiększana do 290°C, przy znacznie wyższym przyroście, wynoszącym 20°C/min. Ten wzrost temperatury zapewniał oczyszczenie kolumny z cięższych związków, które mogłyby pozostawać w kolumnie. Utrzymanie tej temperatury przez 3 minuty pozwalało na kondycjonowanie kolumny z ewentualnych zanieczyszczeń i zapewnienie stabilne warunki kolejnych analiz.

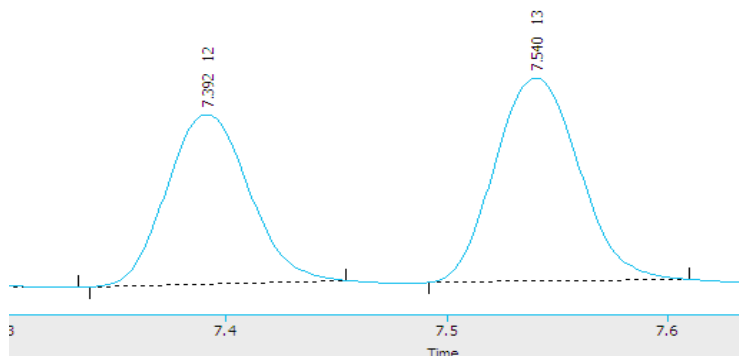
Całkowity czas trwania analizy wynosił 33 minuty, co jest optymalnym kompromisem między dobrą rozdzielczością, dokładnością oznaczenia i czasem trwania pojedynczego cyklu analitycznego.

Na rysunku 26 przedstawiono chromatogram z rozdziałem analizowanych aldehydów wg opracowanej metody analitycznej.



Rysunek 26. Rozdział aldehydów w ustalonych warunkach w układzie GC/ECD: 1-formaldehyd, 2-acetaldehyd, 3-aceton, 4-propanal, 5-butanal, 6-pentanal, 7-heksanal, 8-heptanal, 9-oktanal, 10-nonanal, 11-dekanal, 11-glioksal, 12-metyloglioksal

Na przykładzie acetaldehydu, na Rysunku 27 przedstawiono fragment chromatogramu prezentujący dwa wyraźnie oddzielone izomery, co świadczy o skuteczności derywatywacji oraz o wysokiej rozdzielczości dobranej metody chromatograficznej.



Rysunek 27. Izomery acetaldehydu (*E*, *Z*) rozdzielone w układzie GC/ECD

W obliczeniach ilościowych, uwzględnia się sumę powierzchni pików obu rozdzielonych izomerów. W tabeli 15 przedstawiono czasy retencji analizowanych aldehydów.

Tabela 15. Czasy retencji dla poszczególnych aldehydów i acetonu

Nazwa aldehydu	Czas retencji [min.]	
	$t_1$	$t_2$
Formaldehyd	5,74	
Acetaldehyd	7,33	7,47
Aceton	8,49	
Propanal	8,86	8,98
Butanal	10,57	10,68
Pentanal	12,36	12,46
Heksanal	14,19	14,26
Heptanal	16,01	Nie rozdzielone izomery
Oktanal	17,78	Nie rozdzielone izomery
Nonanal	19,45	Nie rozdzielone izomery
Dekanal	21,00	Nie rozdzielone izomery
Glioksal	22,21	22,35
Metyloglioksal	22,67	22,93

W tabeli 16 umieszczono dane dotyczące granicy wykrywalności (LOD) i oznaczalności (LOQ) oraz odchylenia standardowego dla związków karbonylowych uzyskane przy zastosowaniu opracowanej metody analitycznej.

Tabela 16. Granica wykrywalności i oznaczalności wybranych związków karbonylowych

aldehyd	LOD [ $\mu\text{g/l}$ ]	LOQ [ $\mu\text{g/l}$ ]	RSD [%]
Formaldehyd	0.003	0.009	9.8
Acetaldehyd	0.005	0.015	9.1
Aceton	0.020	0.060	6.5
Heksanal	0.003	0.009	6.4
Heptanal	0,003	0,009	6.8
Nonanal	0.010	0.03	8.7
Glioksal	0,015	0.045	6.8
Metyloglioksal	0.0150	0.045	8.0

### 5.1.7 Analiza chromatograficzna (GC-MS)

W analizie GC/MS stosowano chromatograf gazowy SCION GC-436, który był sprzężony ze spektrometrem masowym MS TQ, firmy Bruker Daltonics z Niemiec, oraz do rozdzielania aldehydów zastosowano kolumnę DB-5MS.

Proces analityczny rozpoczął się od wprowadzenia próbek do systemu, gdzie temperatura dozownika była utrzymywana na poziomie 250°C, co zapewniało odpowiednie odparowanie próbki do fazy gazowej. Następnie, jonizacja analizowanych związków odbywała się w źródle jonów, którego temperatura wynosiła 230°C. Aby zapewnić efektywny transfer jonów do detektora, linia transferowa była utrzymywana w temperaturze 280°C.

Dla spektrometrii mas wybrano standardową metodę jonizacji elektronowej o energii jonizacji wynoszącej 70 eV, co pozwalało na fragmentację cząsteczek i uzyskanie charakterystycznych widm masowych. Dwa tryby pracy spektrometru zostały zastosowane podczas analizy: full scan w zakresie od 35 do 500 m/z, który pozwalał na szerokie skanowanie i identyfikację związków, oraz tryb SIM (selected ion monitoring).

W Tabeli 17 przedstawiono monitorowane jony (SIM) badanych aldehydów

Tabela 17. Granica wykrywalności i oznaczalności wybranych związków karbonylowych

Aldehydy	Monitorowane jony (SIM)		
Formaldehyd	181	195	161
Acetaldehyd	181	195	161
Propanal	181	117	236
Butanal	181	239	195



Pentanal	181	117	239
Heksanal	181	239	117
Heptanal	181	117	239
Oktanal	181	239	117
Nonanal	181	239	117
Dekanal	181	239	117

Badania wykazały, że chromatografia gazowa z detektorem wychwyty elektronów (GC/ECD) okazała się dokładniejszą i bardziej precyzyjną techniką w porównaniu do techniki GC/MS. Świadczą o tym wyższe wartości współczynników ( $R^2$ ) dla krzywych wzorcowych aldehydów, co potwierdza lepszą korelację między sygnałem detektora a stężeniem analitów. Ponadto technika ta charakteryzuje się większą czułością, na co wskazują wyższe wartości nachyleń krzywych wzorcowych. Metoda analityczna z układem GC/ECD została wybrana jako preferowana do dalszych badań, obejmujących oznaczanie aldehydów w rzeczywistych próbkach. Wartości uzyskane dla obu metod zaprezentowano w poniższej tabeli.

Tabela 18. Porównanie równań krzywych wzorcowych dla metod GC/ECD oraz GC/MS

Aldehyd	GC/ECD		GC/MS	
	Równanie krzywej wzorcowej	Współczynnik $R^2$	Równanie krzywej wzorcowej	Współczynnik $R^2$
Formaldehyd	$y = 69,09x + 1649,6$	0,9949	$y = 1,04x + 2,92$	0,9876
Acetaldehyd	$y = 16,58x + 2455,2$	0,9991	$y = 1,82x + 5,46$	0,9514
Aceton	$y = 37,85x + 582,16$	0,9897	$y = 6,69x + 8,36$	0,9897
Propanal	$y = 40,21x + 1351,2$	0,9936	$y = 6,02x + 4,56$	0,9766
Butanal	$y = 101,09x + 139,84$	0,9944	$y = 4,53x - 1,88$	0,9805
Pentanal	$y = 50,75x + 108,58$	0,9947	$y = 2,38x - 4,75$	0,9722
Heksanal	$y = 60,91x + 230,94$	0,9975	$y = 3,85x - 1,46$	0,9692
Heptanal	$y = 21,95x + 69,106$	0,9945	$y = 1,27x - 4,69$	0,9848
Oktanal	$y = 42,74x + 83,308$	0,9959	$y = 2,49x + 1,07$	0,9854
Nonanal	$y = 17,92x + 343,25$	0,9905	$y = 1,58x - 5,16$	0,9434
Dekanal	$y = 20,812x + 270,77$	0,9958	$y = 2,17x - 6,67$	0,9726
Gloksal	$y = 134,96x + 552,07$	0,9986	$y = 2,03x - 1,75$	0,9782
Metyloglioksal	$y = 84,07x + 397,91$	0,9977	$y = 1,48x - 1,06$	0,9781

### 5.1.8 Wyniki analiz chromatograficznych (GC-ECD) próbek środowiskowych

Próbki powietrza zostały pobrane z różnych źródeł. Analizowano między innymi próbki powietrza pobrane z pomieszczeń, w których używane były materiały budowlane, takie jak farby, kleje oraz lakiery. Materiały te często zawierają związki chemiczne, które często emitują aldehydy, w tym

przede wszystkim formaldehyd. Związki te były sorbowane na rurkach sorpcyjnych przy standardowym przepływie powietrza i czasach ekspozycji, co zapewniło reprezentatywne próbki do analizy. Analizowano również próbki powietrza z przestrzeni narażonych na obecność dymu papierosowego, który jest także źródłem między innymi formaldehydu i acetaldehydu. Próby pobierano również z miejsc, gdzie odbywało się spalanie biomasy, takie jak paleniska domowe. Spalanie biomasy jest również źródłem wielu zanieczyszczeń. Próbki powietrza pobrano także z obszarów spodziewanej zwiększonej emisji spalin samochodowych. Emisje z pojazdów spalinowych są znanym źródłem wielu zanieczyszczeń powietrza, w tym aldehydów.

W Tabelach 19 i 20 zaprezentowano wyniki analiz, które dotyczą średnich stężeń formaldehydu i acetaldehydu w próbkach pochodzących zarówno z chemii przemysłowej (takich jak kleje, farby i lakiery), jak i ze źródeł emisji powstałych w wyniku spalania paliw stałych i ciekłych (spaliny samochodowe, dym emitowany z paleniska domowego).

Uzyskane dane obejmują ilościowe oznaczenia stężeń formaldehydu i acetaldehydu, co umożliwia szczegółową ocenę zawartości tych związków w analizowanych produktach przemysłowych oraz pochodzących z procesów spalania. Nazwy własne firm produktów przemysłowych zostały ukryte, wprowadzono ogólny własny opis próbek.

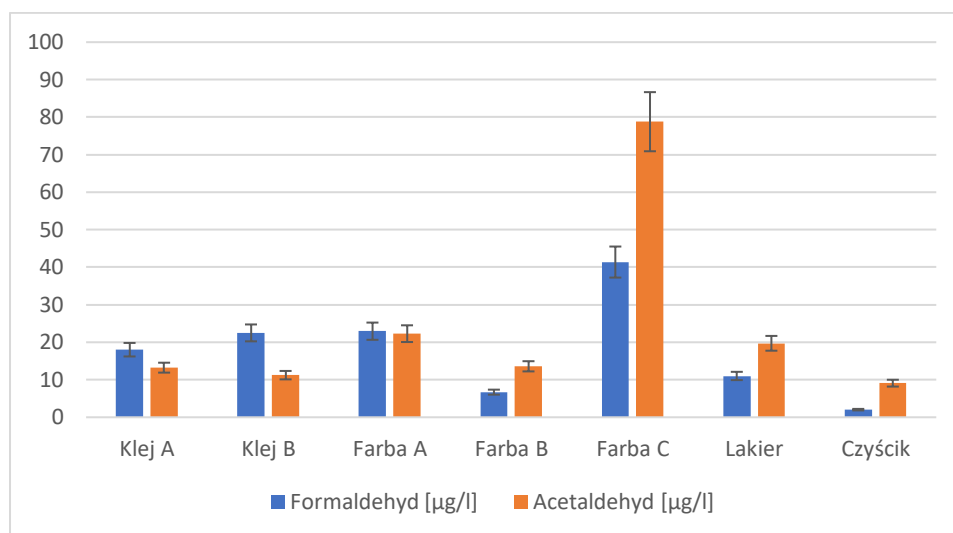
Tabela 19. Wyniki średnich stężeń dla formaldehydu i acetaldehydu w próbkach chemii przemysłowej.

Rodzaj próbki	Formaldehyd [ $\mu\text{g/l}$ ]	Acetaldehyd [ $\mu\text{g/l}$ ]
Klej A	18,02	13,23
Klej B	22,5	11,23
Farba A	22,95	22,29
Farba B	6,7	13,59
Farba C	41,38	78,8
Lakier	11,02	19,72
Czyścik	2,03	9,1

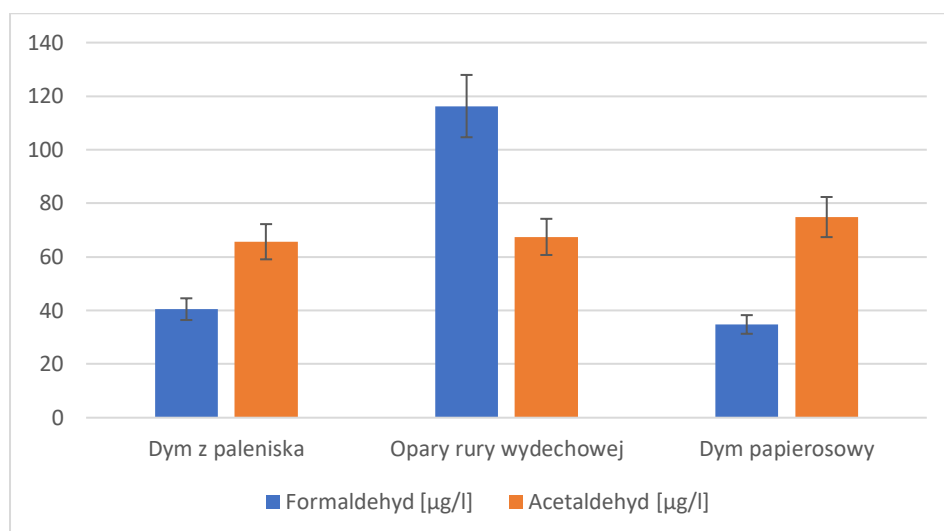
Tabela 20. Wyniki średnich stężeń dla formaldehydu i acetaldehydu w próbkach spalania paliw stałych i ciekłych.

Rodzaj próbki	Formaldehyd [ $\mu\text{g/l}$ ]	Acetaldehyd [ $\mu\text{g/l}$ ]
Dym z paleniska domowego	40,51	65,68
Spaliny z rury wydechowej	116,3	67,48
Dym papierosowy	34,8	74,89

Oprócz wyników przedstawionych w formie tabelarycznej, porównanie wyników średniego stężenia formaldehydu i acetaldehydu w wybranych próbkach zostało również zilustrowane graficznie na Rysunkach 28 oraz 29. Te wykresy wizualizują zmienność stężeń obu aldehydów w poszczególnych próbkach, co pozwala na łatwiejsze porównanie poziomów zanieczyszczeń w analizowanych matrycach. Na Rysunku 28 zaprezentowano rozkład średnich stężeń formaldehydu oraz acetaldehydu w próbkach chemii przemysłowej, natomiast Rysunek 29 przedstawia analogiczne wyniki dla próbek powietrza związanych z procesami spalania.



Rysunek 28. Wyniki średnich stężeń dla formaldehydu i acetaldehydu w poszczególnych próbkach chemii przemysłowej.



Rysunek 29. Porównanie wyników średniego stężenia formaldehydu oraz acetaldehydu w próbkach pobranych bezpośrednio z nad źródła emisji spalań stałych i ciekłych.

Analiza próbek powietrza wykazała zróżnicowanie stężeń formaldehydu w zależności od źródła emisji, co wskazuje na różny poziom emisji tego szkodliwego związku w różnych produktach i materiałach. Najwyższe stężenie formaldehydu i acetaldehydu odnotowano w próbkach pobranych z oparów farby akrylowej. Biorąc pod uwagę powszechne stosowanie farb akrylowych zarówno w

pracach domowych, jak i przemysłowych pojawianie się formaldehydu nie jest bez znaczenia. Farby akrylowe, ze względu na swoje właściwości estetyczne i funkcjonalne, są często używane w malowaniu ścian, mebli oraz innych powierzchni, co może prowadzić do długotrwałej ekspozycji na formaldehyd w zamkniętych przestrzeniach. Również w innych farbach, a także w klejach zidentyfikowano obecność formaldehydu i acetaldehydu. Kleje do drewna, powszechnie stosowane w meblarstwie, budownictwie i remontach, mogą stanowić znaczące źródło formaldehydu, szczególnie w kontekście długotrwałego użytkowania i emisji z resztek kleju. Kleje uniwersalne, choć również emitujące formaldehyd, wykazały nieco niższe stężenie, co może sugerować różnice w składzie chemicznym lub technologiach produkcji. Najmniejsze stężenie formaldehydu odnotowano w próbkach powietrza pobranych z pasty czyszczącej. Jak można się było spodziewać formaldehyd był również obecny w dymie z paleniska (40,51  $\mu\text{g/l}$ ) oraz oparach rur wydechowych. Wysokie stężenia formaldehydu w dymie z paleniska i oparach rur wydechowych mogą być związane z procesami spalania, które uwalniają formaldehyd jako produkt uboczny. Dym papierosowy, z kolei, również jest znanym źródłem formaldehydu, który jest jednym z wielu toksycznych składników dymu tytoniowego.

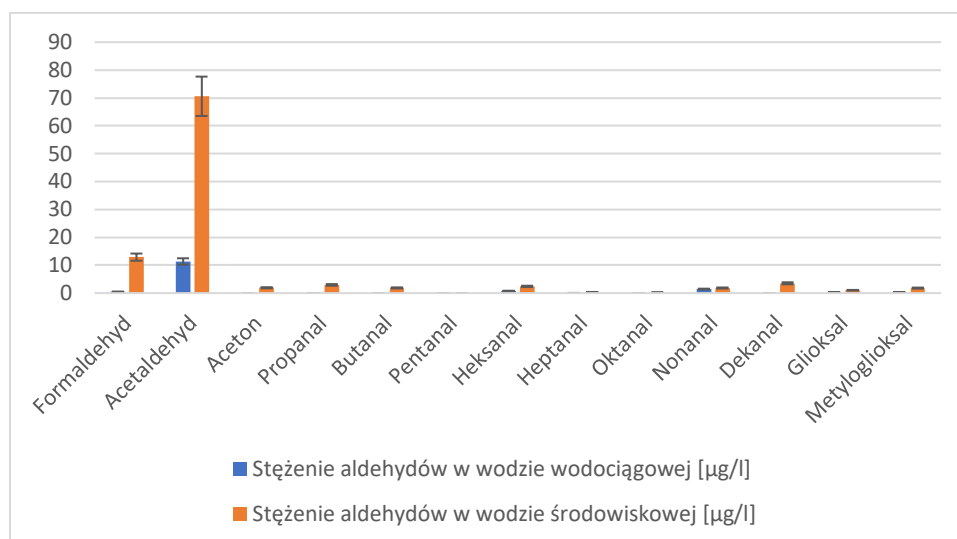
### 5.1.9 Wyniki oznaczeń aldehydów z wykorzystaniem techniki DLLME-SFO

Wyniki oznaczeń aldehydów w próbkach wód środowiskowych oraz wodociągowych, uzyskane przy użyciu techniki dyspersyjnej mikroekstrakcji ciecz-ciecz wspomaganą zestaleniem rozpuszczalnika flotującego (DLLME-SFO), zostały przedstawione w poniższej tabeli.

Tabela 21. Wyniki oznaczeń aldehydów w próbkach wodnych z wykorzystaniem techniki DLLME-SFO

Oznaczany aldehyd	Stężenie aldehydów w wodzie wodociągowej [ $\mu\text{g/l}$ ]	Stężenie aldehydów w wodzie środowiskowej [ $\mu\text{g/l}$ ]
Formaldehyd	0,48	12,9
Acetaldehyd	11,35	70,59
Aceton	0	1,92
Propanal	0	2,93
Butanal	0	1,86
Pentanal	0	0
Heksanal	0,77	2,41
Heptanal	0,05	0,36
Oktanal	0	0,19
Nonanal	1,44	1,83
Dekanal	0	3,52
Glioksal	0,35	1,03
Metyloglioksal	0,35	1,8

Technika ta umożliwiła precyzyjną separację i wzbogacenie badanych analitów, co jest kluczowe przy analizie śladowych ilości związków karbonylowych w próbkach wodnych. Przeprowadzona analiza miała na celu szczegółową ocenę zawartości aldehydów, w próbkach pochodzących z różnych źródeł wodnych, zarówno naturalnych (wody rzeczne, jeziora, stawy), jak i uzdatnionych (wody wodociągowe poddane procesom filtracji i dezynfekcji). Na rysunku 30 zilustrowano wyniki średnich stężeń poszczególnych aldehydów w próbkach wodnych z wykorzystaniem techniki DLLME-SFO.



Rysunek 30. Wyniki średnich stężeń poszczególnych aldehydów w próbkach wodnych z wykorzystaniem techniki DLLME-SFO

Wyniki prezentowane w tabeli 21 oraz na rysunku 30 wyraźnie wskazują na różnice w stężeniach aldehydów, co wynika zarówno z lokalnych uwarunkowań środowiskowych, jak i specyfiki procesów oczyszczania wód. W próbkach wód naturalnych, szczególnie tych pobranych z obszarów narażonych na intensywną działalność rolniczą lub przemysłową, stwierdzono wyższe stężenia aldehydów, co może wynikać z obecności zanieczyszczeń organicznych i ich rozkładu w środowisku wodnym. Wody wodociągowe, poddawane procesom dezynfekcji, również zawierały aldehydy, jednak ich stężenia były zróżnicowane w zależności od stosowanej metody uzdatniania, np. chlorowania czy ozonowania, które mogą sprzyjać powstawaniu związków karbonylowych.

## 5.2 Zastosowanie czujników elektrochemicznych

W tej części pracy dokonano charakterystyki próbek powietrza oraz przedstawiono sposób poboru z zastosowaniem aparatury kontrolno-pomiarowej, której działanie opisano już w poprzednich rozdziałach.

### 5.2.1 Wykorzystanie czujników elektrochemicznych i metod chromatograficznych w analizie emisji zanieczyszczeń z materiałów opakowaniowych

W niniejszym rozdziale przedstawiono zastosowanie czujników elektrochemicznych oraz metod chromatograficznych do analizy emisji substancji chemicznych, ze szczególnym uwzględnieniem

formaldehydu, z materiałów opakowaniowych. Badania te mają istotne znaczenie z punktu widzenia bezpieczeństwa żywności, gdyż niektóre związki emitowane przez opakowania mogą migrować do żywności, wpływając tym samym na jej jakość i bezpieczeństwo konsumpcji [171-173]. Analizy związane z ewentualnym monitorowaniem migracji związków lotnych z opakowań do żywności są również wymogiem prawnym i podlegają właściwym regulacjom prawnym [174, 175]. Drugim ważnym problemem jest wyrzucanie i składowanie jednorazowych naczyń z tzw. ekomateriałów. Nie wiadomo czy za kilka lat nie pojawią się zanieczyszczenia środowiska związane z powszechnym używaniem materiałów biodegradowalnych pochodzenia roślinnego.

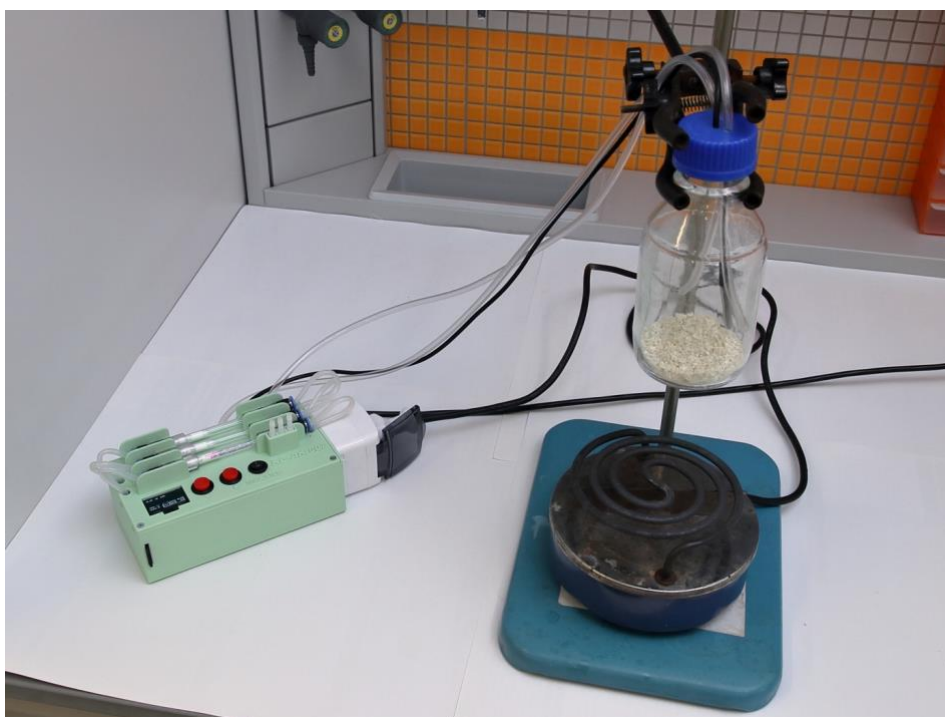
W ramach badań, szczególną uwagę poświęcono analizie emisji formaldehydu z naczyń papierowych, które są powszechnie stosowane do przechowywania żywności. Bardzo często stosowane są naczynia jednorazowe [176, 177]. Do badań wybrano kubki papierowe pokryte nadrukiem oraz warstwą ochronną na wewnętrznej stronie, która ma na celu zabezpieczenie papieru przed nasiąkaniem płynami i deformacji. Próbkę naczyń zostały poddane działaniu podwyższonej temperatury, symulując warunki, w jakich mogą znaleźć się naczynia podczas użytkowania, np. podczas serwowania gorących napojów. Temperatura w eksperymencie została ustalona na poziomie 40°C, co odpowiada warunkom umiarkowanie podwyższonej temperatury, w której mogą nasilać się procesy emisji związków chemicznych z materiału opakowaniowego.

W celu monitorowania emisji formaldehydu w czasie rzeczywistym, stosowano czujnik elektrochemiczny PMS5003. Czujnik ten charakteryzuje się wysoką czułością na formaldehyd oraz zdolnością do szybkiego reagowania na zmiany jego stężenia w powietrzu. Zasada działania czujnika polega na elektrochemicznej detekcji formaldehydu, który po wnikięciu do komory pomiarowej ulega reakcji elektrochemicznej, generując sygnał elektryczny proporcjonalny do stężenia tego związku w próbce. Dzięki temu możliwe jest uzyskanie natychmiastowych odczytów, co jest szczególnie istotne w przypadku analiz wymagających dynamicznego monitorowania emisji.

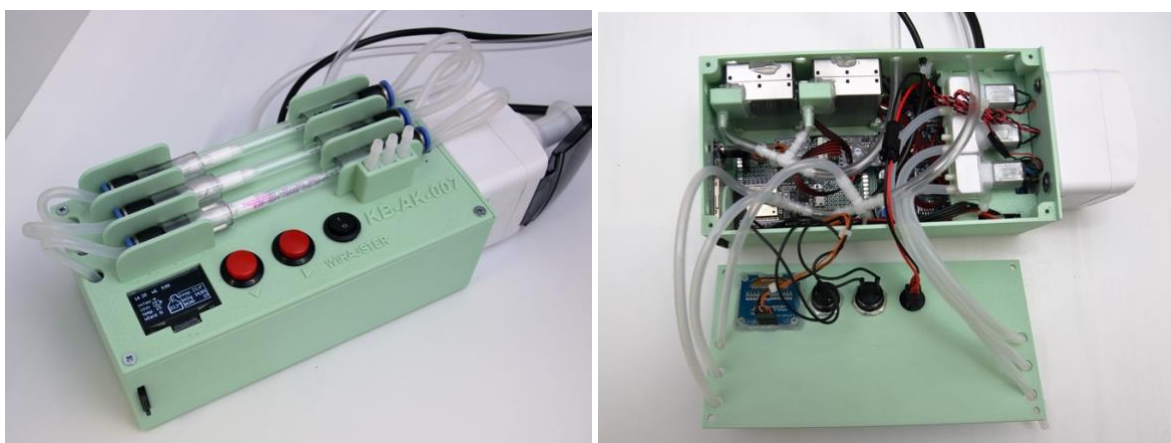
W przeprowadzonych badaniach, czujnik PMS5003 został umieszczony w komorze pomiarowej, do której wprowadzono powietrze przepływające nad ogrzewanymi próbkami kubków papierowych. Powietrze to było następnie przepompowywane przez trzy rurki sorpcyjne wypełnione sorbentem XAD-2, które służyły do adsorpcji formaldehydu oraz innych lotnych związków organicznych (LZO) (Rysunek 31). Rurki sorpcyjne umożliwiały dodatkowe pobranie próbek powietrza, które mogły zostać poddane późniejszej analizie chromatograficznej, co pozwalało na porównanie wyników uzyskanych za pomocą obu metod. W celu przeprowadzenia pomiarów zmodyfikowano opracowaną wcześniej aparaturę kontrolno-pomiarową dostosowując ją do poboru próbek w analizie emisji zanieczyszczeń z materiałów opakowaniowych (Rysunek 32).

Aby zweryfikować dokładność i precyzję pomiarów uzyskanych przy użyciu czujnika elektrochemicznego, przeprowadzono równoległe analizy chromatograficzne. Do analizy wybrano 5-gramową próbkę papierowego naczynia, które było poddane działaniu temperatury 40°C. W tym celu, próbki powietrza były zbierane przez okres 5 minut za pomocą trzech rurek sorpcyjnych z wkładem XAD-2, przez które pompowano powietrze z otoczenia próbki. Procedurę poboru rozpoczęto po 12

minutach i 32 sekundach od momentu rozpoczęcia ogrzewania próbki. Opóźnienie to miało na celu zapewnienie odpowiedniego czasu dla uwolnienia się lotnych związków organicznych z badanego materiału. Po pobraniu próbki powietrza, zastosowano proces desorpcji, w którym zebrane na rurkach sorpcyjnych związki zostały wyekstrahowane za pomocą metanolu. Dalszym krokiem była reakcja z PFBOA, następnie analiza wg ustalonej i opisanej wcześniej procedury analitycznej w układzie GC/ECD. W tym kontekście analiza chromatograficzna służyła jako metoda kalibracyjna, umożliwiającą ocenę ewentualnych błędów systematycznych czujnika PMS5003, wynikających z interferencji innych substancji obecnych w próbkach powietrza.



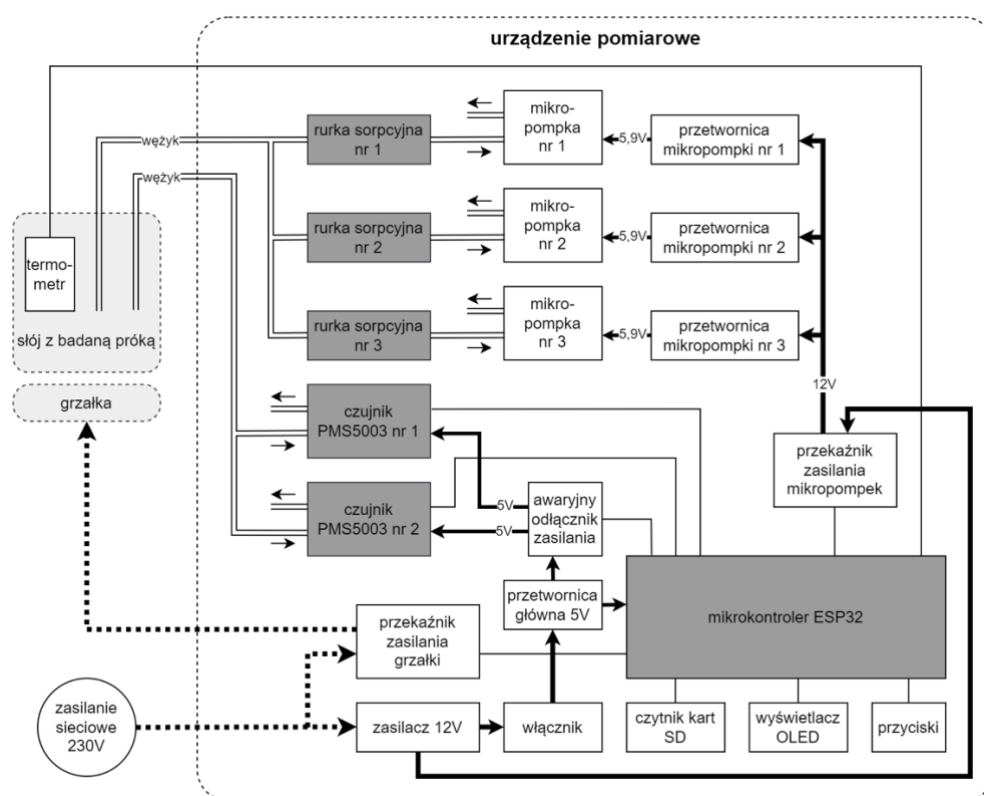
Rysunek 31. Stanowisko badawcze do analizy emisji zanieczyszczeń z materiałów opakowaniowych



Rysunek 32. Zdjęcia poglądowe zaprojektowanej aparatury kontrolno-pomiarowej do analizy i poboru próbek powietrza pochodzących z emisji zanieczyszczeń podgrzewanych materiałów opakowaniowych

### 5.2.1.1 Opis i zasada działania urządzenia do analizy emisji zanieczyszczeń z materiałów opakowaniowych

Urządzenie zostało zaprojektowane do analizy powietrza pod kątem zanieczyszczeń, w tym formaldehydu oraz pyłów PM1, PM2.5, PM10, jak również do pomiaru temperatury i wilgotności próbek poddawanych działaniu podwyższonych temperatur (Rysunek 33). Mechanizm działania oparty został na precyzyjnym sterowaniu pracą zewnętrznej grzałki, co umożliwia utrzymanie zadanej temperatury próbek w trakcie pomiaru. System pomiarowy wykorzystuje dwa czujniki PMS5003 oraz trzy podłączane rurki sorpcyjne, a wyniki pomiarów zapisywane są na karcie pamięci SD, co pozwala na wygodną rejestrację i późniejsze analizowanie danych. Urządzenie powstało w oparciu o wcześniej opracowaną aparaturę kontrolno-pomiarową, przeznaczoną do współpracy z bezałogowym statkiem powietrznym, opisaną we wcześniejszych rozdziałach.



Rysunek 33. Ogólny schemat ideowy opracowanej aparatury

W trakcie użytkowania urządzenia, proces pomiarowy rozpoczynał się od umieszczenia próbek w specjalnie przygotowanych butlach, które były hermetycznie zamykane zakrętką z wyprowadzonymi przewodami i wężykami. Butle z próbkami umieszczano nad grzałką, której moc nie przekraczała 1000W, co umożliwiało stabilne podgrzewanie próbek bez ryzyka ich przegrzania. Grzałka była podłączana do specjalnie zaprojektowanego gniazda elektrycznego w urządzeniu, co zapewniało precyzyjne sterowanie procesem grzewczym. W przypadkach, gdy konieczne było wykonanie pompowania na rurki sorpcyjne, były one podłączane do odpowiednich przewodów, a nieużywane wężyki były zabezpieczane poprzez ich mostkowanie, aby zapewnić szczelność całego układu.



Przed rozpoczęciem pomiarów urządzenie podłączano do sieci elektrycznej oraz wkładano do niego kartę pamięci SD, uprzednio sformatowaną w systemie plików FAT32. W celu prawidłowej rejestracji wyników pomiarowych, zastosowano odpowiedni system zapisu danych na karcie pamięci SD, który umożliwia automatyczne tworzenie plików o nazwach „pomiaryxx.csv”, gdzie „xx” reprezentuje dwucyfrowy numer odpowiadający kolejnemu pomiarowi. Po uruchomieniu urządzenia kontrolno-pomiarowego, system weryfikuje zawartość katalogu głównego karty pamięci, zaczynając od plików o nazwach „pomiary01.csv”. Numeracja plików zwiększa się sekwencyjnie, aż do momentu napotkania wolnej nazwy, na podstawie której tworzony jest nowy plik, dedykowany do zapisania wyników kolejnego pomiaru. Mechanizm ten gwarantuje, że nie dochodzi do nadpisywania istniejących danych, co pozwala na utrzymanie integralności i ciągłości zapisu.

Przed każdorazowym rozpoczęciem serii pomiarowej, istotne było, aby użytkownik upewnił się, że na karcie pamięci nie istnieją już pliki o nazwach z numerami w zakresie od 01 do 99, co mogłoby spowodować błędne przypisanie wyników do istniejących plików. Warto podkreślić, że każdy kolejny wynik pomiarowy jest zapisywany w nowym wierszu utworzonego pliku, co umożliwia czytelną i zorganizowaną strukturę danych. Struktura zapisu danych w każdym wierszu pliku pomiarowego jest precyzyjnie zdefiniowana i składa się z poszczególnych pól zawierających kluczowe informacje, takie jak wartość zarejestrowanych parametrów, z odpowiednią alokacją bajtów dla każdego elementu danych. Taki sposób organizacji zapisu zapewnia spójność i łatwość późniejszej analizy zgromadzonych wyników. Poniżej przedstawiono ogólną strukturę zastosowanej ramki danych z urządzenia wraz z objaśnieniem.

aa; bbbb; xx; yy; p; g; z; cc:cc; dd:dd; kk.k; tt.t; tt.t; tt.t; ww.w; ww.

00 05 10 15 20 25 30 35 40 45 50 55

w; ww.w; ffff; ffff; ffff; gggg; gggg; gggg; hhhh; hhhh; hhhh; iii; iii

60 65 70 75 80 85 90 95 00 05 10 15

i; iii

20 25 30 35 40 45 50 55 60 65 70 75

aa – numer id serii pomiarowej (2 cyfry)

bbbb – numer pomiaru (4 cyfry) co 5 sekund

xx – ustawiony czas pompowania (2 cyfry) albo 'el', gdy wybrano tryb elektrochemiczny (bez użycia pompek)

yy – ustawiona temperatura grzania (2 cyfry)

p – włączenie pompy (jedna literka): „p” – włączona, „-” – wyłączona

g – włączenie grzania (jedna literka): „g” – włączone, „-” – wyłączone

z – zabezpieczenie termiczne (jedna literka): „z” – włączone, „-” – wyłączone

cc:cc – minuty:sekundy od uruchomienia pomiarów

dd:dd – minuty:sekundy od uzyskania ustawionej temperatury (poza trybem elektrochemicznym jest to także aktualny czas pompowania)

kk:k – temperatura w kolbie (czujnik Dallas)

tt.t – temperatura zmierzona przez PMS5003 nr 1, nr 2, nr 3

ww.w – wilgotność zmierzona przez PMS5003 nr 1, nr 2, nr 3

ffff – formaldehyd zmierzony przez PMS5003 nr 1, nr 2, nr 3

gggg – stężenie PM1.0 [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ] zmierzone przez PMS5003 nr 1, nr 2, nr 3

hhhh – stężenie PM2.5 [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ] zmierzone przez PMS5003 nr 1, nr 2, nr 3

iiii – stężenie PM10 [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ] zmierzone przez PMS5003 nr 1, nr 2, nr 3

W trakcie pracy urządzenie oferowało możliwość wyboru różnych trybów operacyjnych. Użytkownik mógł wybrać pompowanie na rurki sorpcyjne, kalibrację bądź tryb elektrochemiczny. Wybór trybu pracy dokonywał się za pomocą odpowiednich przycisków, co pozwalało na dostosowanie ustawień do specyficznych potrzeb analizy. Po wybraniu odpowiedniego trybu możliwe było ustalenie temperatury podgrzewania butli z próbką w zakresie od 25 do 80°C, co odbywało się w krokach co 5°C. Po wprowadzeniu ustawień temperatury, użytkownik mógł uruchomić urządzenie, co inicjowało proces rejestracji danych pomiarowych. Zakończenie pomiarów było jednoznaczne z koniecznością ręcznego zatrzymania rejestracji, co zapobiegało utracie danych. Wciśnięcie odpowiedniego przycisku powodowało zakończenie rejestracji i zapis wyników na karcie pamięci. W przypadku nieprawidłowego wyłączenia urządzenia, tj. bez wcześniejszego zatrzymania rejestracji, istniało ryzyko utraty danych, co mogło znacząco wpłynąć na jakość wyników końcowych. Po zakończeniu pomiarów zalecano odłączenie urządzenia od sieci elektrycznej oraz demontaż grzałki i ewentualnych rurek sorpcyjnych. Wyniki uzyskane w trakcie analizy mogły być następnie zgrane do komputera w celu dalszej interpretacji i archiwizacji.

### 5.2.1.2 Wyniki analiz laboratoryjnych

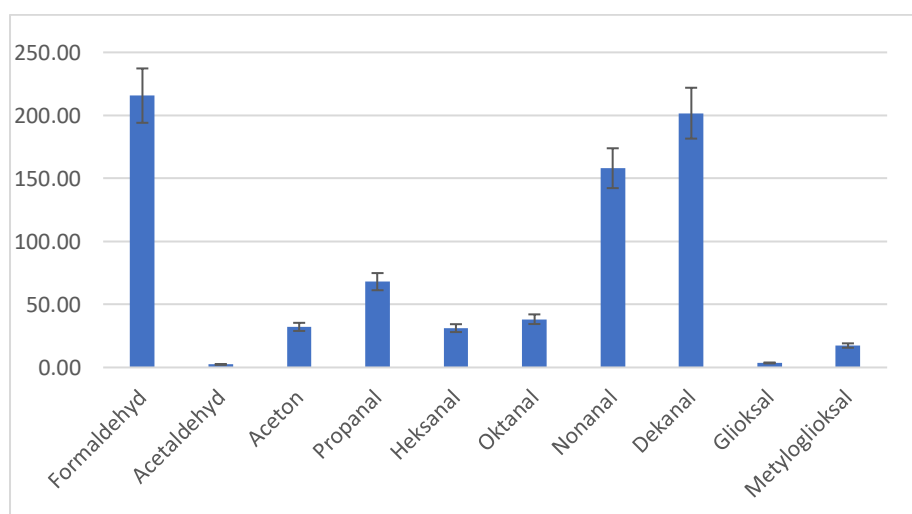
W poniższej części pracy przedstawiono wyniki laboratoryjne dotyczące analizy aldehydów, przeprowadzonej na próbkach powietrza z emisji zanieczyszczeń pochodzących z materiałów opakowaniowych. Kluczowe parametry, które wpłynęły na efektywność procesu sorpcji oraz późniejszej analizy, obejmowały przepływ powietrza przez rurki oraz czas adsorpcji determinując objętość zaadsorbowanej próbki, a także wzbogacanie analitów oraz odzysk substancji po desorpcji.

Przepływ powietrza przez rurki sorpcyjne ustalono na poziomie 112,8 ml/min, co zapewniało odpowiednie warunki do skutecznej adsorpcji lotnych związków organicznych, w tym aldehydów, na złożu sorpcyjnym. Czas kontaktu próbki powietrza z sorbentem wynosił 5 minut, co pozwoliło na zaadsorbowanie całkowitej objętości próbki wynoszącej 564 ml. Taka konfiguracja zapewniła odpowiednią czułość analizy przy jednoczesnym zachowaniu krótkiego czasu pobierania próbek, co jest

istotne w kontekście badania szybko zmieniających się stężeń związków w powietrzu. Po zakończeniu procesu adsorpcji, anality zaadsorbowane na złożu sorbentu XAD-2 zostały desorbowane przy użyciu 2 ml metanolu (MeOH). Taki sposób postępowania umożliwił wzbogacanie analitów, co przekładało się na krotność wzbogacenia wynoszącą 282 razy w stosunku do początkowej objętości pobranej próbki powietrza. Proces desorpcji charakteryzował się odzyskiem na poziomie 75%. Wyniki te przedstawione zostały poniżej w formie tabelarycznej (Tabela 22), oraz na rysunku 34, na którym porównano stężenia dla poszczególnych związków.

Tabela 22. Wyniki analiz próbek emisji zanieczyszczeń pochodzących z materiałów opakowaniowych

Oznaczany związek chemiczny	Powierzchnia piku [średnia]	Średnie stężenie [ug/l]	Średnie stężenie [ug/m <sup>3</sup> ]	Stężenie z uwzględnieniem wzbogacenia próbki [ug/m <sup>3</sup> ]	Uwzględnienie odzysku 75%
Formaldehyd	1391,00	45,62	45620,00	161,77	215,70
Acetaldehyd	1251,00	0,51	510,00	1,81	2,41
Aceton	2471,00	6,81	6810,00	24,15	32,20
Propanal	1027,00	14,40	14400,00	51,06	68,09
Heksanal	447,00	6,60	6600,00	23,40	31,21
Oktanal	102,00	8,10	8100,00	28,72	38,30
Nonanal	397,00	33,44	33440,00	118,58	158,11
Dekanal	397,00	42,67	42670,00	151,31	201,75
Glioksal	147,00	0,76	760,00	2,70	3,59
Metyloglioksal	62,00	3,68	3680,00	13,05	17,40



Rysunek 34. Porównanie średnich stężeń [ug/m<sup>3</sup>] poszczególnych aldehydów pochodzących z materiałów opakowaniowych

W obliczeniach ilościowych posługiwano się wykonanymi w laboratorium krzywymi kalibracyjnymi dla poszczególnych aldehydów. Poniżej przedstawiono równania krzywych i współczynnik regresji  $R^2$ :

Formaldehyd  $y = 40,573x + 290,65 R^2 = 0,9957$

Acetaldehyd  $y = 81,459x + 456,71 R^2 = 0,9962$

Aceton  $y = 184,31x + 1216,6 R^2 = 0,9969$

Propanal  $y = 22,683x - 797,67 R^2 = 0,9867$

Butanal  $y = 167,79x - 1147,5 R^2 = 0,9877$

Pentanal  $y = 101,09x - 342,36 R^2 = 0,9906$

Heksanal  $y = 99,971x - 212,81 R^2 = 0,9913$

Heptanal  $y = 33,409x - 194,78 R^2 = 0,9992$

Oktanal  $y = 29,133x + 9,0032 R^2 = 0,9979$

Nonanal  $y = 14,246x - 79,382 R^2 = 0,9967$

Dekanal  $y = 10,284x - 41,864 R^2 = 0,9898$

Glioksal  $y = 61,18x + 100,65 R^2 = 0,998$

Metyloglioksal  $y = 60,024x - 159,1 R^2 = 0,9673$

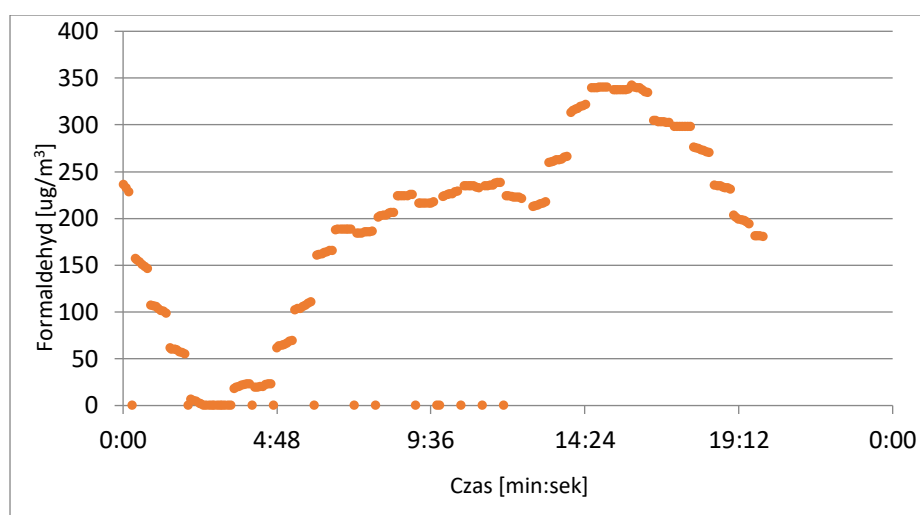
Wyniki uzyskane w układzie GC/ECD pokazały, że średnie stężenie użytego jako markera zanieczyszczenia powietrza - formaldehydu wyniosło  $216 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . Jest to wartość bardzo niepokojąca, ponieważ przekracza czterokrotnie wartość dopuszczalną ustaloną dla formaldehydu w powietrzu, która wynosi jednorazowo w ciągu 20 minut -  $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (Tabela 1). Oprócz formaldehydu, również zidentyfikowano inne związki karbonylowe. Suma aldehydów oznaczonych w próbce wyniosła prawie  $770 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . Jest to bardzo wysokie stężenie. Obecność tych związków sugeruje, że poza aldehydami, także inne produkty rozkładu termicznego polimerów, powłok ochronnych oraz tuszy drukarskich obecnych na papierowych naczyniach i opakowaniach żywności, mogą przyczyniać się do emisji różnych lotnych niepożądanych związków organicznych.

### 5.2.1.3 Wyniki pomiarów z czujnika elektrochemicznego PMS5003

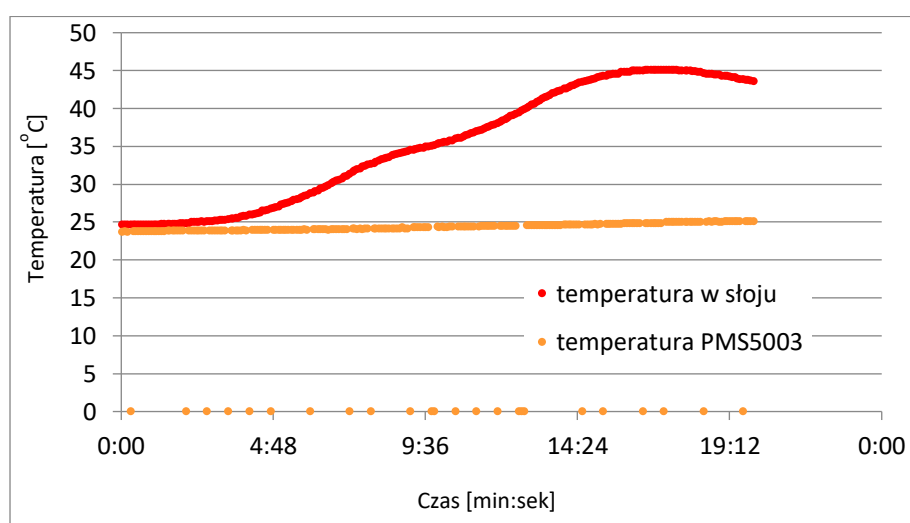
Równoległe z próbkami pobieranymi na rurki sorpcyjne, realizowane były pomiary zanieczyszczeń on-line, przy użyciu czujnika elektrochemicznego PMS5003. Pomiary te wykazały średnie stężenie formaldehydu na poziomie  $302,22 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . Porównanie wyników obu metod pomiarowych wykazało, że pomiar uzyskany z użyciem czujnika PMS5003 był wyższy od stężenia formaldehydu oznaczonego w laboratorium metodą GC-ECD. Różnice te mogą wynikać z obecności innych związków karbonylowych w próbkach powietrza, które nie są rozróżniane przez czujnik

elektrochemiczny, co prowadzi do zawyżenia wyników. Związki te często występują w mieszaninach z formaldehydem, wpływając na dokładność pomiarów przy zastosowaniu mniej selektywnych metod detekcji, takich jak czujnik PMS5003.

Poniżej (rysunek 35, 36) przedstawiono szczegółowy rozkład wartości stężeń formaldehydu zarejestrowanych w trakcie pomiarów, realizowanych za pomocą czujnika PMS5003. Analiza wyników w funkcji czasu, począwszy od momentu uruchomienia procesu rejestracji pomiarów przy stabilnej temperaturze 40°C. Od 3 do 17 minuty eksperymentu zaobserwowano wyraźny wzrost stężenia formaldehydu uwalnianego z badanych próbek. Tendencja ta świadczy o intensyfikacji emisji formaldehydu, co sugeruje, że w tym przedziale czasowym dochodziło do termicznej degradacji polimerowych powłok ochronnych znajdujących się na powierzchni papierowych materiałów. Proces ten najprawdopodobniej prowadził do uwalniania formaldehydu, który jest jednym z produktów rozkładu powłok polimerowych.



Rysunek 35. Rozkład wartości stężeń formaldehydu zarejestrowanych w czasie, w którym badano fragmenty materiałów opakowaniowych



Rysunek 36. Zmiana temperatury wewnątrz naczynia w czasie, w którym badano fragmenty materiałów opakowaniowych

Równocześnie jako potencjalne źródło formaldehydu można wskazać termiczny rozkład tuszów drukarskich, które często zawierają substancje mogące ulegać dekompozycji w wyższych temperaturach. Wzrost stężenia formaldehydu w tym przedziale czasowym odzwierciedlał intensywność tych procesów termicznych, co zostało potwierdzone przez systematyczny wzrost wskazań czujnika PMS5003. Po osiągnięciu maksymalnej wartości stężenia w okolicach 17 minuty pomiaru, w czasie od 17 do 20 minuty zaobserwowano stopniowy spadek stężenia formaldehydu. Spadek ten można interpretować jako wynik degradacji termicznej formaldehydu, który pod wpływem dalszego ogrzewania ulegał rozkładowi, prowadząc do obniżenia jego koncentracji w badanym środowisku. Tym samym, wyniki te sugerują, że procesy związane z emisją i degradacją formaldehydu z naczyń papierowych przebiegają bardzo dynamicznie, są silnie skorelowane z temperaturą oraz czasem trwania ekspozycji cieplnej.

### **5.2.2 Oznaczanie zanieczyszczeń w spalinach samochodowych z użyciem aparatury kontrolno-pomiarowej**

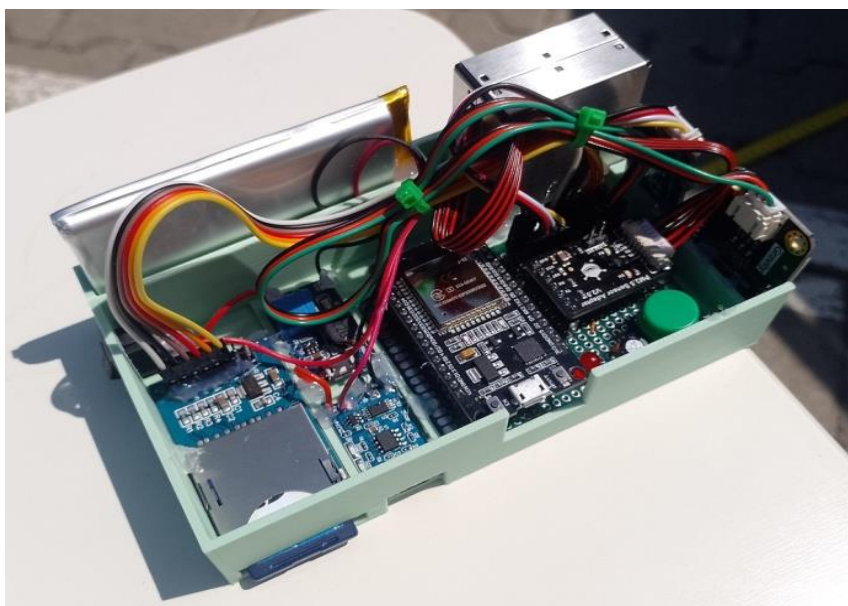
Celem niniejszych badań było określenie stężeń pyłu zawieszonego (PM<sub>1</sub>, PM<sub>2.5</sub> i PM<sub>10</sub>), formaldehydu oraz innych zanieczyszczeń organicznych i nieorganicznych w spalinach samochodowych. Do zanieczyszczeń tych zalicza się między innymi całkowite lotne związki organiczne (TVOC) oraz ekwiwalent dwutlenku węgla (CO<sub>2</sub>eq) – parametr ten oznacza masę dwutlenku węgla, która wywiera taki sam wpływ na bilans energetyczny Ziemi, jak dana substancja. Zanieczyszczenia te są emitowane podczas spalania paliw, takich jak benzyna, olej napędowy czy gaz. W celu dokonania pomiarów zanieczyszczeń uwalnianych z rur wydechowych pojazdów, zaprojektowano opisaną w poprzednich rozdziałach aparaturę kontrolno-pomiarową, wyposażoną w sensory elektrochemiczne. Zastosowanie przenośnego urządzenia pomiarowego z czujnikami elektrochemicznymi umożliwiło monitorowanie emisji zanieczyszczeń w czasie rzeczywistym. Urządzenie to zostało zaprojektowane z myślą o łatwości użytkowania oraz dokładności pomiarów, dzięki czemu może być wykorzystywane zarówno w badaniach naukowych, jak i w monitoringu środowiskowym. Czujniki elektrochemiczne, zainstalowane w urządzeniu, są szeroko stosowane w badaniach nad zanieczyszczeniami powietrza ze względu na ich relatywnie niski koszt, wysoką czułość i zdolność do detekcji wielu różnych gazów i substancji chemicznych, co czyni je przydatnym narzędziem do analizy emisji z pojazdów mechanicznych. Zdrowotne, w tym choroby układu oddechowego, ale również formaldehydu – Formaldehyd jest emitowany w znacznych ilościach podczas spalania paliw, co czyni jego monitorowanie ważnym aspektem tej pracy. Dodatkowo badania koncentrowały się na analizie całkowitych lotnych związków organicznych (TVOC), które mają istotny wpływ na jakość powietrza, przyczyniając się do powstawania smogu i wzrostu ryzyka chorób układu oddechowego. Ekwiwalent CO<sub>2</sub> (CO<sub>2</sub>eq), uwzględniony w badaniach, jest parametrem pozwalającym na ocenę potencjalnego wpływu emisji na zmiany klimatyczne. Obliczenie tego parametru umożliwia porównanie emisji różnych substancji pod kątem ich wpływu na globalne ocieplenie, co jest niezbędne dla kompleksowej oceny oddziaływania pojazdów na środowisko. Urządzenie zaprojektowane na potrzeby tej pracy pozwala na szeroko zakrojone badania emisji spalin w różnych warunkach, co ma na celu dostarczenie szczegółowych danych na temat stopnia zanieczyszczenia powietrza w obszarach o intensywnym ruchu

drogowym, a także w bardziej odizolowanych miejscach, gdzie emisje te również mogą stanowić problem.

### **5.2.2.1 Opis aparatury kontrolno – pomiarowej przystosowanej do analiz emisji spalin**

Do zbudowania urządzenia pomiarowego wykorzystano trzy sensory elektrochemiczne, które mierzyły wybrane zanieczyszczenia powietrza: DFR-08605 HCHO, SGP30 oraz PMS5003. Parametry sensora DFR-08605 HCHO, zgodnie z deklaracją producenta, obejmowały wykrywalność formaldehydu (HCHO) oraz inne zakłócające gazy, takie jak alkohol i tlenek węgla. Zakres wykrywania wynosił od 0 do 5 ppm, a rozdzielczość pomiaru wynosiła 0,01 ppm. Czas nagrzewania sensora trwał do 3 minut, a zakres temperatur pracy wynosił od 0°C do 50°C. Żywotność sensora określono na maksymalnie dwa lata. SGP30 był wielopikselowym sensorem gazów przeznaczonym do zastosowań w pomiarze jakości powietrza wewnątrz budynków, jednak zdecydowano się go użyć do pomiaru spalin samochodowych, ze względu na jego czułość na obecność etanolu oraz wodoru. Sensor ten zwracał dwie wartości: TVOC (całkowita ilość lotnych związków organicznych) w zakresie od 0 do 60 000 ppb oraz CO<sub>2</sub>e (ekwiwalent dwutlenku węgla) w zakresie od 400 do 60 000 ppm. Aby uzyskać te wartości, sensor wykorzystywał dynamiczny algorytm kompensacji oraz wbudowane parametry kalibracyjne. Rozdzielczość sensora dla TVOC wynosiła od 1 ppb dla najniższych wartości do 32 ppb dla najwyższych, natomiast dla CO<sub>2</sub>e od 1 ppm do 31 ppm. Próbkowanie odbywało się z częstotliwością 1 Hz, a zakres temperatur pracy wynosił od -40°C do +85°C. Czujnik PMS5003 był uniwersalnym czujnikiem do pomiaru stężenia cząstek stałych w powietrzu, który działał na zasadzie rozpraszania światła laserowego. Jego zakres pomiarowy obejmował trzy kategorie wielkości cząstek: od 0,3 μm do 1,0 μm, od 1,0 μm do 2,5 μm oraz od 2,5 μm do 10 μm. Czułość sensora wynosiła 50% dla cząstek o wielkości 0,3 μm oraz 98% dla cząstek o wielkości 0,5 μm i większych. Czas odpowiedzi sensora wynosił mniej niż 10 sekund, a zakres temperatur pracy wynosił od -20°C do 50°C.

Wszystkie powyższe czujniki zostały podłączone do płytki rozwojowej ESP32-DevKitC z wbudowanym modułem ESP-WROOM-32. Sensor DFR-08605 HCHO połączono w trybie DAC, czyli trybie pracy z analogowym sygnałem wyjściowym. SGP30 został podłączony przy użyciu protokołu I2C, natomiast PMS5003 za pomocą interfejsu UART. Dane pomiarowe były rejestrowane co 4 sekundy na popularną kartę pamięci SD za pomocą modułu obsługującego ten standard, połączonego z ESP32 poprzez interfejs SPI. Do włączania i wyłączania rejestrowania danych używano przełącznika taktycznego, a rozpoczęcie i zakończenie procesu zapisywania sygnalizowała dioda. Każda seria pomiarowa była zapisywana w osobnym pliku CSV. Urządzenie zasilano akumulatorem Li-Pol o pojemności 4 Ah i nominalnym napięciu 3,7 V, co pozwalało na wielogodzinną pracę. Akumulator podłączono do modułu TP4056, który kontrolował proces ładowania i chronił przed nadmiernym rozładowaniem. Moduł ten posiadał wejście zasilania USB-C, dzięki czemu urządzenie można było ładować za pomocą standardowej ładowarki do smartfonów. Aby dostarczyć niezbędne napięcie 5 V dla ESP32, zastosowano przetwornicę podwyższającą napięcie wyjściowe z akumulatora. Obudowa urządzenia została wykonana z materiału PLA przy użyciu technologii druku 3D. Zdjęcie poglądowe ilustrujące opracowaną aparaturę przedstawiono na rysunku 37.



Rysunek 37. Aparatura kontrolno-pomiarowa przystosowana do analiz emisji spalin

### 5.2.2.2 Opis procedury pomiarowej

Eksperyment polegał na sprawdzeniu stężenia wybranych zanieczyszczeń powietrza emitowanych przez różne pojazdy osobowe. Parametry pojazdów przedstawiono w tabeli 23. Pomiary przeprowadzono na biegu jałowym, gdy silniki pracowały na obrotach w zakresie 800-1000 rpm, a następnie na zwiększonych obrotach. Dla pojazdów z silnikiem diesla obroty ustalono na 1500 rpm, natomiast dla pozostałych na 2000 rpm, co wynikało z faktu, że silniki diesla zazwyczaj pracują na niższych obrotach niż silniki benzynowe. Po uruchomieniu silników pojazdy pracowały na biegu jałowym przez 3 minuty, a pomiary przeprowadzono w ostatnich 2 minutach tego okresu. Następnie zwiększono obroty silnika i utrzymano je przez kolejne 3 minuty, z pomiarami dokonanymi w ostatnich 2 minutach.

Tabela 23. Charakterystyka testowanych modeli aut

Nr	Model auta	Rocznik	Typ paliwa	Pojemność silnika [l]	Moc silnika [hp]	Przebieg [km]	Dodatkowe informacje
1.	Opel Vectra 1.9 CDTI	2006	diesel	1.9	150	422,000	Brak filtra DPF
2.	Citroen C4 1.6 HDI	2007	diesel	1.6	110	140,000	-
3.	Ford Focus	2016	gasoline	1.0	125	137,000	wersja turbo
4.	Volkswagen Golf III	1997	gasoline and LPG	1.8	75	194,000	-



Urządzenie pomiarowe znajdowało się 50 cm od końca rury wydechowej na wysokości 30 cm w trakcie pomiarów (Rysunek 38). Pomiary wykonywano przy lekkim wietrze o średniej prędkości wynoszącej około 13 km/h. Pojazdy ustawiono w kierunku wiatru, aby gazy wydechowe były kierowane bezpośrednio w stronę urządzenia pomiarowego znajdującego się za autem. Pomiary dla modelu VW Golf przeprowadzono oddzielnie dla paliwa benzynowego oraz LPG.



Rysunek 38. Zdjęcie poglądowe stanowiska badawczego

### 5.2.2.3 Wyniki oznaczeń pomiarów emisji zanieczyszczeń w spalinach samochodowych

W celu dokonania pomiarów zanieczyszczeń powietrza przed rozpoczęciem rzeczywistych pomiarów pojazdów, przeprowadzono pomiar tła. Średnie wyniki uzyskane z dwóch minut pomiarów były następujące: stężenie PM1 wynosiło  $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , PM2.5:  $27 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , PM10:  $27 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , CO<sub>2</sub>eq: 444 ppm, TVOC: 37 ppb, a HCHO wynosiło 0 ppm. Wyniki pomiarów gazów spalinowych dla pojazdów na biegu jałowym oraz przy zwiększonej prędkości podsumowano w poniższej tabeli 24.

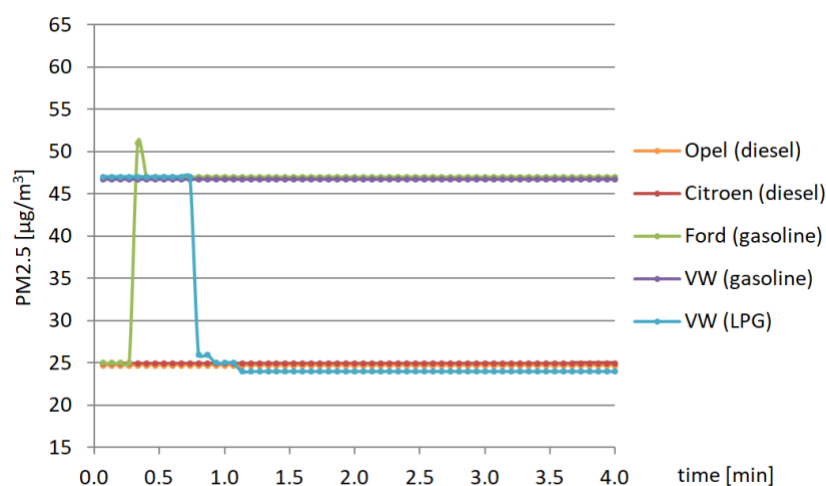
Tabela 24. Średnie wyniki pomiarów emisji spalin dla testowanych modeli aut

Mierzona wartość	Obroty silnika	Model auta				
		Opel (diesel)	Citroen (diesel)	Ford (benzyna)	VW (benzyna)	VW (LPG)
PM1 [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]	jałowe	20	20	35	37	26
	zwiększone	20	20	37	37	19
PM2.5 [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]	jałowe	25	25	44	47	33
	zwiększone	25	25	47	47	24

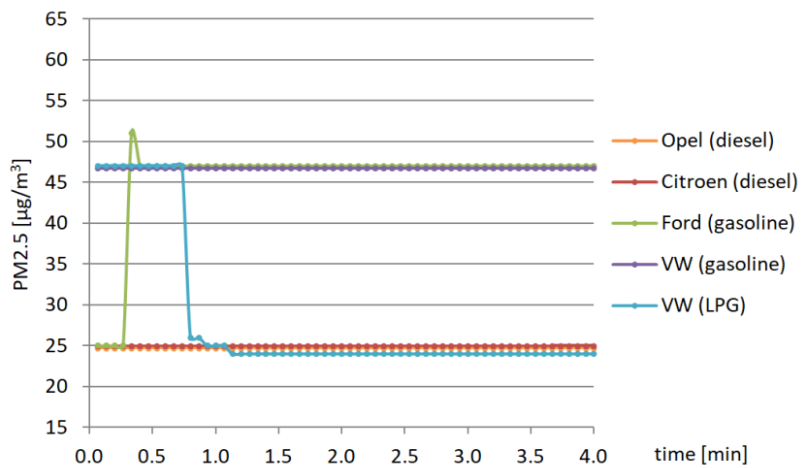
PM10 [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]	jałowe	25	25	53	57	37
	zwiększone	25	25	57	57	25
CO <sub>2e</sub> [ppm]	jałowe	402	419	20366	4047	400
	zwiększone	407	534	3545	1591	400
TVOC [ppb]	jałowe	47	358	7208	8522	85
	zwiększone	83	546	2810	10069	2782
HCHO [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]	jałowe	0	0	435*	283*	71
	zwiększone	0	11	370*	363*	52

\* Zakres pomiarowy czujnika był czasami przekraczany podczas pomiarów

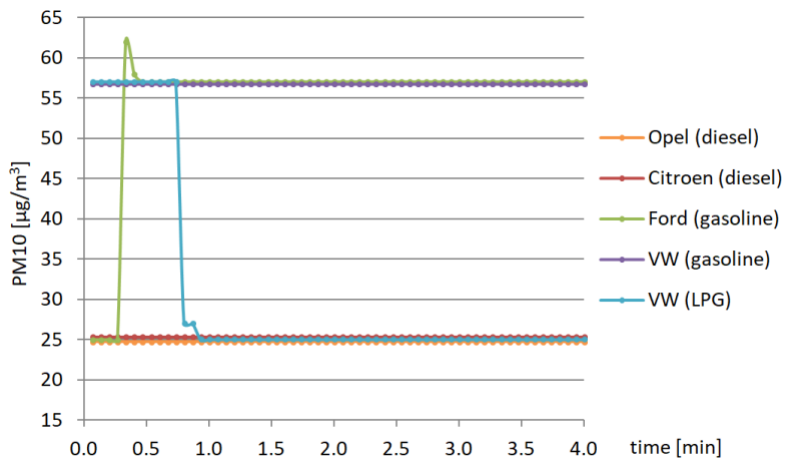
Wyniki pomiarowe dla poszczególnych zanieczyszczeń, takich jak PM1, PM2.5, PM10, CO<sub>2e</sub>, TVOC oraz HCHO, przedstawiono na poniższych rysunkach (39 - 44), na których pierwsze dwie minuty przedstawiały pomiary wykonane na biegu jałowym, a kolejne dwie minuty pomiary przy zwiększonej prędkości. Na podstawie uzyskanych wyników zauważono, że stężenia emitowanego PM1, PM2.5 i PM10 zależą od rodzaju stosowanego paliwa. Samochody z silnikiem benzynowym mogą emitować niemal dwukrotnie więcej PM1 i PM2.5 oraz ponad dwukrotnie więcej PM10 w porównaniu do pojazdów zasilanych olejem napędowym lub gazem. Stwierdzone stężenia PM10 dla pojazdów napędzanych benzyną nieco przekraczały najwyższe dopuszczalne stężenie dla PM10 wynoszące 50  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ . Dodatkowo zaobserwowano korelację pomiarów dla poszczególnych frakcji pyłu – podobne wykresy uzyskano dla każdego z analizowanych próbek, niezależnie od rodzaju PM. Możliwe, że to potwierdza względnie niską jakość zastosowanego czujnika. Dostrzeżono również, że zwiększenie prędkości obrotowej silnika nie prowadzi do wzrostu ilości emitowanych PM.



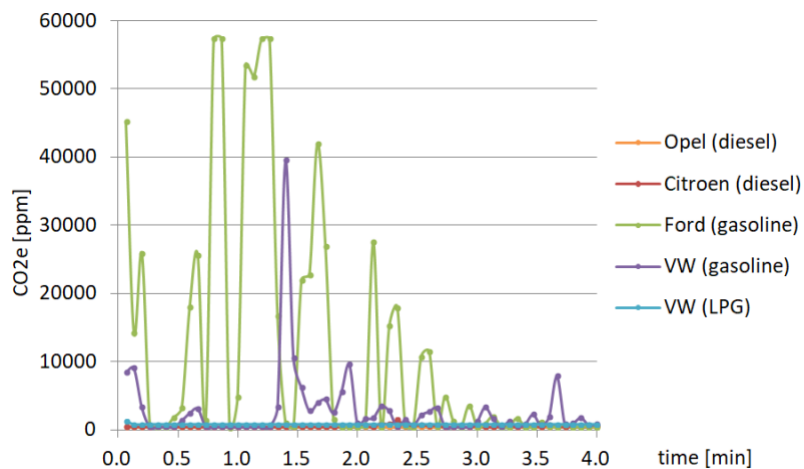
Rysunek 39. Wykres stężenia pyłu PM1 przy prędkości biegu jałowego (pierwsze 2 minuty) i przy zwiększonej prędkości (ostatnie 2 minuty)



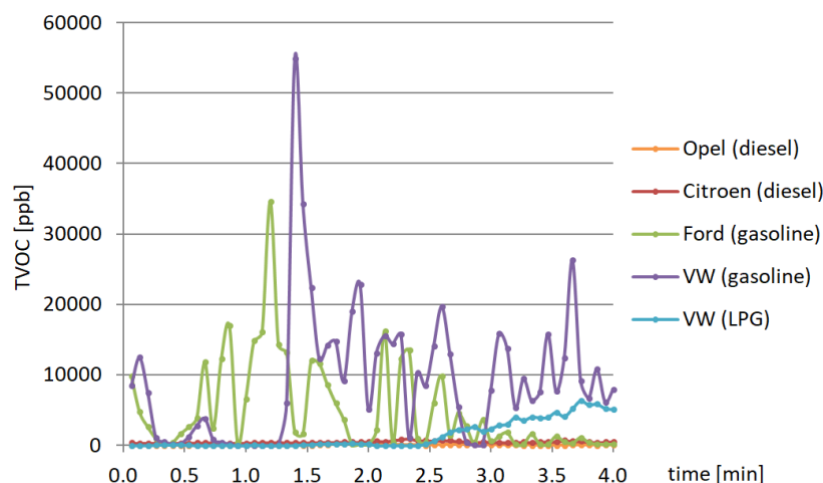
Rysunek 40. Wykres stężenia pyłu PM<sub>2,5</sub> na biegu jałowym (pierwsze 2 minuty) i przy zwiększonej prędkości (ostatnie 2 minuty)



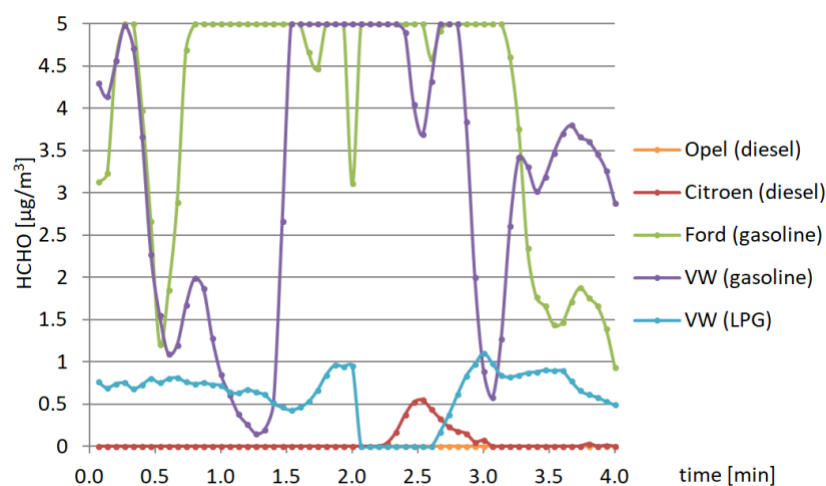
Rysunek 41. Wykres stężenia pyłu PM<sub>10</sub> na biegu jałowym (pierwsze 2 minuty) i przy zwiększonej prędkości (ostatnie 2 minuty)



Rysunek 42. Wykres stężenia CO<sub>2e</sub> przy prędkości biegu jałowego (pierwsze 2 minuty) i zwiększonej prędkości (ostatnie 2 minuty)



Rysunek 43. Wykres stężenia TVOC przy prędkości biegu jałowego (pierwsze 2 minuty) i zwiększonej prędkości (ostatnie 2 minuty).



Rysunek 44. Wykres stężenia HCHO przy prędkości biegu jałowego (pierwsze 2 minuty) i wysokiej prędkości (ostatnie 2 minuty)

Czynnikiem wpływającym na ilość emitowanych zanieczyszczeń jest głównie rodzaj paliwa. Zauważono, że samochody napędzane benzyną emitują szczególnie wysokie stężenia CO<sub>2</sub>e oraz TVOC, zwłaszcza na początku pracy silnika, w pierwszych dwóch minutach pomiarów, maksymalne dopuszczalne stężenie PM<sub>10</sub> było przekraczane. W tych samych warunkach pomiarowych znacząco niższe stężenia tych zanieczyszczeń zarejestrowano dla pojazdów z silnikiem diesla i gazowego, które mieściły się w granicach tła pomiarowego. Badania wyraźnie uwiarygodniły, że samochody napędzane benzyną emitują wyższe stężenia formaldehydu, w niektórych przypadkach stężenia przekraczały zakres pomiarowy czujnika DFR-08605 HCHO. W przypadku większości analizowanych próbek odnotowywano wzrost stężenia formaldehydu po zwiększeniu prędkości obrotowej silnika, co było szczególnie widoczne w przypadku Citroena z silnikiem diesla.

### 5.2.3 Pomiary stacjonarne zanieczyszczeń powietrza

Prowadzono również badanie stężenia pyłu zawieszonego PM<sub>10</sub> w atmosferze na wybranym stanowisku stacjonarnym. Stanowisko to zlokalizowane było na dachu budynku Wydziału Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, przy ul. Umultowskiej 89B, na kampusie Morasko. Jest to obszar znajdujący się przy północnej granicy miasta, charakteryzujący się specyficznymi uwarunkowaniami geograficznymi. Na północ od kampusu rozciągają się pola uprawne, lasy oraz niewielkie osiedla willowe, podczas gdy na południe od budynku znajduje się duża dzielnica zabudowana wielopiętrowymi blokami mieszkalnymi, a także stacja autobusowa. W bliskiej odległości od stanowiska pomiarowego przebiega północna towarowa obwodnica kolejowa, co może wpływać na poziom lokalnych zanieczyszczeń powietrza (Rysunek 45).



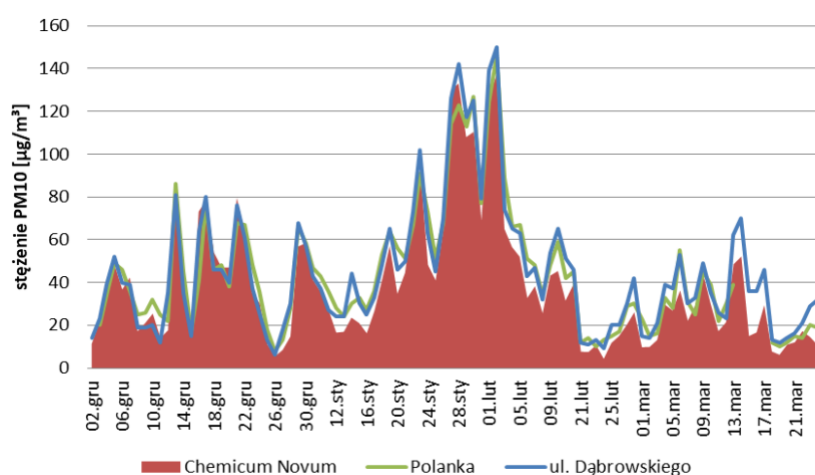
Rysunek 45. Lokalizacja stanowiska pomiarowego (PM<sub>10</sub>)

Do pomiarów stężenia pyłu zawieszonego PM<sub>10</sub> wykorzystano pyłomierz DustTrack DRX 8533, wyposażony w fotometr laserowy (Rysunek 46), który działa na zasadzie pochłaniania promieniowania elektromagnetycznego zgodnie z prawem Lamberta-Beera. Im większe stężenie pyłu w powietrzu, tym mniej promieniowania laserowego przechodzi przez próbkę. Aparatura ta zapewniała precyzyjne pomiary i była regularnie kalibrowana, aby zagwarantować wysoką jakość wyników.



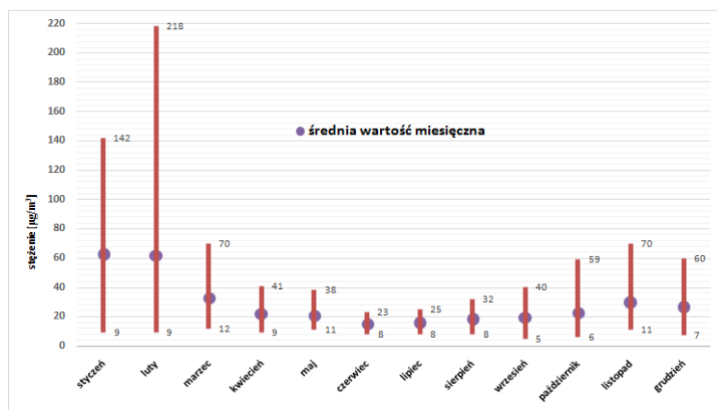
Rysunek 46. Aparatura pomiarowa stosowana na stanowisku badawczym - pyłomierz DustTrack DRX 8533

Dane pomiarowe uzyskane przy zastosowaniu stacji pomiarowej zlokalizowanej na kampusie Morasko wykazały, że stężenia pyłu PM10 były najwyższe w okresie jesienno-zimowym (Rysunek 47). W miesiącach zimowych odnotowano 23 przypadki przekroczenia dopuszczalnej dobowej normy wynoszącej  $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , z czego w 6 przypadkach wartości te przekroczyły poziom informowania, wynoszący  $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . Jest to poziom, przy którym mieszkańcy są informowani o znacznym pogorszeniu jakości powietrza. Średnia dobowa koncentracja pyłu PM10 w kampusie Morasko wynosiła  $38 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , co jest wartością niższą w porównaniu z wynikami zarejestrowanymi w centrum miasta.

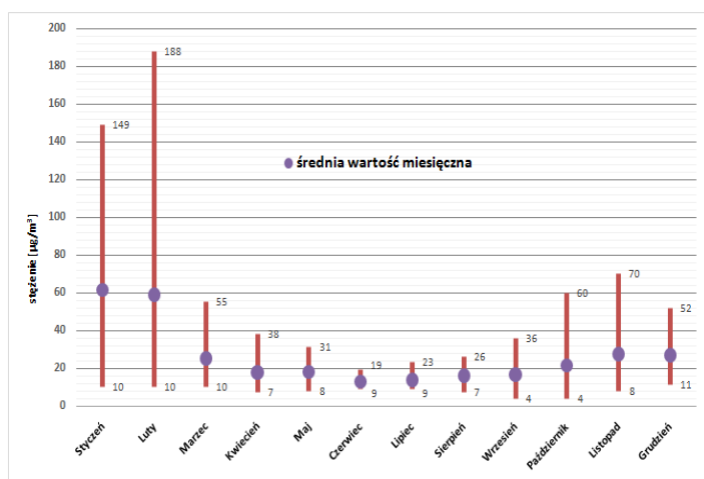


Rysunek 47 Porównanie poziomu średniodobowych stężeń pyłu PM10 zarejestrowanych w kampusie uniwersyteckim Morasko oraz na stacjach pomiarowych przy ul. Dąbrowskiego i Polanka w okresie zimowym (grudzień – marzec)

Porównanie danych ze stacji pomiarowych zlokalizowanych przy ul. Dąbrowskiego oraz ul. Polanka w centrum Poznania potwierdziło podobną tendencję wzrostu stężeń pyłu PM10 w okresie zimowym, jednak wartości te były wyraźnie wyższe niż na obrzeżach miasta (Rysunek 48, 49). Na stacji Dąbrowskiego średnie dobowe stężenie wyniosło  $45 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , a na stacji Polanka  $44 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . Warto zauważyć, że różnice pomiędzy tymi dwoma lokalizacjami były minimalne, co może wynikać z podobnego typu zabudowy oraz intensywnego ruchu samochodowego w obu rejonach.



Rysunek 48 Stężenie pyłu PM10 - stacja pomiarowa WIOŚ Poznań, ul. Dąbrowskiego



Rysunek 49 Stężenie pyłu PM10 - stacja pomiarowa WIOŚ Poznań, ul. Polanka

W miesiącach letnich stężenia pyłu PM10 we wszystkich stacjach pomiarowych były wyraźnie niższe i nie przekraczały dopuszczalnych wartości. Najniższe stężenia notowano od marca do sierpnia, co wynikało głównie z braku sezonu grzewczego oraz wyższych opadów atmosferycznych, które efektywnie wmywały zanieczyszczenia z atmosfery.

Zgromadzone dane pozwalają na sformułowanie wniosków dotyczących przestrzennego i sezonowego rozkładu stężeń pyłu PM10 w Poznaniu. Po pierwsze, wyraźnie widoczna jest tendencja wzrostu stężeń w okresie jesienno-zimowym, co jest bezpośrednio związane z sezonem grzewczym i emisją zanieczyszczeń z domowych instalacji grzewczych, zwłaszcza tych wykorzystujących paliwa stałe, takie jak węgiel niskiej jakości. Tzw. niska emisja, będąca głównym źródłem zanieczyszczeń w tym okresie, w połączeniu z niewielką ilością opadów atmosferycznych, przyczynia się do długotrwałej obecności pyłów w atmosferze. Bliskość ruchliwych dróg oraz zwarta zabudowa w centrum miasta również sprzyjają wyższym stężeniom pyłu PM10, co potwierdzają wyższe wartości zarejestrowane w stacjach pomiarowych w centrum Poznania w porównaniu do kampusu Morasko, położonego na jego obrzeżach. Różnica ta wskazuje na wpływ lokalizacji i bliskości źródeł emisji na poziom zanieczyszczeń atmosferycznych. Stężenia notowane w obszarze centrum były o około  $7 \mu\text{g}/\text{m}^3$  wyższe niż na obrzeżach miasta, co potwierdza hipotezę, że koncentracja pyłów w obszarach miejskich jest ściśle zależna od intensywności ruchu drogowego, typu zabudowy oraz bliskości źródeł emisji przemysłowych.

## 6 Podsumowanie i wnioski

W ramach realizacji pracy doktorskiej wykonano badania związane z obecnością zanieczyszczeń środowiska i możliwości monitorowania ich z pomocą urządzeń pomiarowych sprzężonych z bezzałogowym statkiem powietrznym. W związku z podjętą tematyką konieczny był szeroki przegląd literatury reprezentującej różne dziedziny naukowe: chemię, elektronikę i automatykę oraz poznanie budowy bezzałogowych statków powietrznych wykorzystywanych do tej pory głównie w celach wojskowych. Przeprowadzono również wnikliwe rozpoznanie przepisów prawnych związanych z obecnością poszczególnych zanieczyszczeń, ich wpływu na zdrowie i zmiany klimatyczne. Prześledzono najnowsze przepisy Unii Europejskiej, które wytyczają kierunek działań na rzecz poprawy stanu środowiska w najbliższych latach. Szeroka analiza metodyk oznaczania małowcząsteczkowych związków organicznych pozwoliła na dobranie metod analitycznych do identyfikacji aldehydów o czułości na poziomie nanogramów. Realizując niniejszą pracę doktorską współpracowano z Wydziałem Automatyki, Robotyki i Elektrotechniki na Politechnice Poznańskiej. Wynikiem tej współpracy była realizacja projektu w ramach Inkubator Innowacyjności 4.0 w latach 2020-2022 oraz dwa zgłoszenia patentowe: *Urządzenie do pomiaru czystości powietrza* oraz *Sposób kalibracji niskokosztowych czujników jakości powietrza*.

### 6.1 Rezultaty przeprowadzonych badań

#### 6.1.1 Opracowanie procedury analitycznej

Jednym z ważnych celów pracy badawczej było opracowanie skutecznej metody analizy próbek środowiskowych, które były pobierane za pomocą zaprojektowanych układów elektronicznych mogących współpracować z bezzałogowym statkiem powietrznym (BSP). Szczególną uwagę poświęcono analizie związków karbonylowych, czyli wysoce polarnych i labilnych związków chemicznych, które są wszechobecne w środowisku zarówno wodnym jak i w powietrzu. Opracowana metoda miała na celu ilościowe oznaczanie aldehydów, głównie formaldehydu i acetaldehydu, które zostały wybrane jako markery zanieczyszczenia środowiska. Aldehydy mogą powstawać podczas procesów spalania, biodegradacji tzw. biomateriałów pochodzenia roślinnego, być produktami ubocznymi silnych utleniaczy występujących naturalnie w atmosferze jak i stosowanych w procesach dezynfekcji, są również uwalniane do otoczenia jako wtórne metabolity z powodu stresu oksydacyjnego roślin. Szczegółowe cele badawcze obejmowały optymalizację zastosowanych technik analitycznych oraz potwierdzenie efektywności opracowanej metody analitycznej.

- Zaproponowano metodę analityczną do oznaczania aldehydów opartą na wstępnej derywatacji próbki. Wybrano o-(2,3,4,5,6-pentafluorobenzyl)hydroksylaminę (PFBOA), związek, który w reakcji z aldehydami tworzy oksymy. Powstające aldoksymy są związkami mniej polarnymi, lotne, o zawartości pięciu atomów fluoru. Dzięki tym cechom można łatwiej ekstrahować aldehydy z matrycy, a przy analizie chromatograficznej, ze względu na obecność fluoru, zastosować czuły, selektywny detektor wychwytu elektronów. Ustalono optymalne warunki prowadzenia reakcji derywatacji w temperaturze 20°C. w ciągu 60 minut.



Przygotowywane wzorce do wyznaczania krzywych kalibracyjnych również poddawano reakcjom derywatacji w identycznych warunkach, co próbki.

- Opracowano techniki ekstrakcyjne, pozwalające identyfikować aldehydy alifatyczne na niskim poziomie stężeń. Jest to szczególnie ważne w monitorowaniu środowiska, aby móc już we wczesnym etapie wykrywać zachodzące zmiany. W technice ekstrakcji ciecz-ciecz- (LLE) dobrano następujące warunki ekstrakcji: 1 ml rozpuszczalnika niepolarnego – heksanu, czas ekstrakcji 1 minuta, przemywanie ekstraktu 2 ml kwasu siarkowego, rozdzielanie ekstrahenta i przygotowanie do analizy chromatograficznej. W zaproponowanej technice dyspersyjnej mikroekstrakcji ciecz-ciecz wspomaganej flotacją zamrożonej kropli organicznej (DLLME-SFO) stosowano cykloheksan jako ekstrahent oraz dodatkowo używano metanolu, jako rozpuszczalnik dyspergujący. Zoptymalizowano objętości rozpuszczalników - 200 µl zarówno dla cykloheksanu, jak i metanolu. Zastosowanie techniki DLLME pozwala na minimalizację zużycia w analizie substancji chemicznych, co jest zgodne z założeniami tzw. „Zielonej chemii”.
- Do rozdzielenia i identyfikacji jakościowej i ilościowej aldehydów zaproponowano zastosowanie chromatografii gazowej w układzie z selektywnym detektorem wychwytu elektronów (GC/ECD). Pozwala to na możliwość wykrywania zanieczyszczeń na poziomie stężeń nanogramów. Wyniki otrzymywane przy pomocy układu GC/ECD porównywano z wynikami uzyskiwanymi w układzie chromatograf gazowy – spektrometr mas (GC/MS). Wykazano, że detektor ECD może być czulszy w oznaczaniu aldehydów niż powszechnie stosowany MS.

### **6.1.2 Opracowanie aparatury kontrolno-pomiarowej do pobierania próbek, sprzężonej z bezzałogowym statkiem powietrznym (BSP)**

Ważnym zrealizowanym celem badań było zaprojektowanie i wdrożenie aparatury do pobierania i analizy próbek, ze szczególnym uwzględnieniem monitorowania lotnych związków organicznych w różnorodnych środowiskach, zwłaszcza w trudno dostępnych miejscach, takich jak obszary przemysłowe, miejskie oraz obszary naturalne. Ważnym elementem projektu była integracja aparatury z bezzałogowym statkiem powietrznym (BSP). Zaprojektowane układy elektroniczne mogą służyć do pomiarów zanieczyszczeń również w wersji stacjonarnej, są lekkie, łatwo sterowalne, można je umieszczać w miejscach dowolnie wybranych, które chcemy monitorować.

- Zbudowano system monitorowania zanieczyszczeń powietrza, który w układzie z bezzałogowym statkiem powietrznym daje duże możliwości mobilne ze względu na małe wymiary i lekki sprzęt pomiarowy umieszczony stabilnie na pokładzie BSP, który z powodzeniem może być stosowany w trudno dostępnych obszarach
- Oszacowano zdolności pomiarowe i dokładność czujników elektrochemicznych pracujących on-line w pomiarach stężenia formaldehydu. Oceniono ich wady i zalety, porównano z

dokładnymi pomiarami stacjonarnymi wykonanymi przy pomocy specjalistycznej aparatury w laboratorium

- Zidentyfikowano stężenie formaldehydu w próbkach pochodzących z różnych źródeł. Wykazano, że nawet z materiałów biodegradowalnych, zalecanych przez Unię Europejską jako zamienniki wycofywanego plastiku do pakowania żywności, mogą migrować do środowiska niepożądane związki i stanowić nowe niebezpieczne źródło zanieczyszczeń. Wykazano, że przy podgrzewaniu papierowych naczyń jednorazowych może nastąpić emisja formaldehydu o stężeniu przekraczającym czterokrotnie dozwolony jednorazowy poziom stężenia w powietrzu o wartości 50  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ .

## 6.2 Potencjalne zastosowania opracowanej metody poboru próbek i analizy wybranych zanieczyszczeń w różnych kontekstach monitorowania środowiska

Opracowana metoda poboru próbek i analizy wybranych zanieczyszczeń za pomocą urządzeń pomiarowych sprzężonych z bezzałogowym statkiem powietrznym daje szerokie możliwości zastosowania. Metoda ta może być z powodzeniem wdrożona w systemach monitorowania emisji z przemysłu oraz energetyki opartej na spalaniu paliw stałych. Dzięki możliwości pobierania próbek z trudno dostępnych miejsc, opracowana aparatura umożliwi ocenę emisji ze źródeł niebezpiecznych dla człowieka. Zaproponowane układy elektroniczne mogą działać sprzężone z bezzałogowymi statkami powietrznymi lub samodzielnie w wybranych miejscach.

Drugim obszarem zastosowań jest monitoring jakości powietrza w obszarach miejskich, szczególnie w strefach o wysokim natężeniu ruchu drogowego. Dzięki integracji z mobilnymi stacjami pomiarowymi, umieszczonymi na pojazdach komunikacji miejskiej, można na bieżąco monitorować stężenie zanieczyszczeń, dostarczając w czasie rzeczywistym dane o koncentracji związków szkodliwych dla zdrowia. Tego typu monitoring jest szczególnie przydatny w ocenie skuteczności prowadzenia polityki ograniczającej emisję zanieczyszczeń, takich jak strefy czystego transportu.

Kolejnym kontekstem jest monitorowanie powietrza w miejscach zagrożonych katastrofami ekologicznymi, takich jak obszary wokół zakładów chemicznych czy strefy pożarów. Zdolność aparatury do szybkiego pobierania próbek i analizy w warunkach polowych, nawet w trudno dostępnych lokalizacjach, mogłaby znacząco przyspieszyć reakcję na nagłe zdarzenia i umożliwić lepszą ochronę zdrowia publicznego oraz środowiska.

Metoda ta ma również potencjał do zastosowania w badaniach naukowych nad procesami atmosferycznymi, w tym nad naturalnymi źródłami emisji związków karbonylowych. Opracowana technika może pomóc w identyfikacji źródeł emisji i śledzeniu ich przemian w atmosferze, co ma kluczowe znaczenie dla modelowania zmian klimatycznych.

## 7 Literatura

- [1] Sharma, S. B., Jain, S., Khirwadkar, P., & Kulkarni, S. (2013). The effects of air pollution on the environment and human health. *Indian Journal of Research in Pharmacy and Biotechnology*, 1(3), 391–396.
- [2] Abdel-Shafy, H. I., & Mansour, M. S. (2016). A review on polycyclic aromatic hydrocarbons: Source, environmental impact, effect on human health and remediation. *Egyptian Journal of Petroleum*, 25(1), 107–123. <https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2015.03.011>
- [3] Lave, L. B., & Seskin, E. P. (2013). *Air pollution and human health*. Routledge. <https://doi.org/10.4324/9781315066527>
- [4] Mabahwi, N. A. B., Leh, O. L. H., & Omar, D. (2014). Human health and wellbeing: Human health effect of air pollution. *Procedia - Social and Behavioral Sciences*, 153, 221–229. <https://doi.org/10.1016/j.sbspro.2014.10.056>
- [5] Brunekreef, B., & Holgate, S. T. (2002). Air pollution and health. *The Lancet*, 360(9341), 1233–1242. [https://doi.org/10.1016/S0140-6736\(02\)11274-8](https://doi.org/10.1016/S0140-6736(02)11274-8)
- [6] Kuchcik, M., & Milewski, P. (2018). Zanieczyszczenie powietrza w Polsce – stan, przyczyny i skutki. *Studia KPZK*.
- [7] Urbaniak, W. (2017). Problems of monitoring air pollution. *Polish Association of Sanitary Engineers and Technicians*.
- [8] Rohi, G., Ejofodomi, O., & Ofualagba, G. (2020). Autonomous monitoring, analysis, and countering of air pollution using environmental drones. *Heliyon*, 6, e03252. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2020.e03252>
- [9] Konieczka, A., Adamski, M., Dąbrowski, A., Dąbrowska, A., & Jankowski, T. (2022). Rozproszony system pomiaru zanieczyszczeń powietrza. *Przegląd Elektrotechniczny*, 98(1), 68–71. <https://doi.org/10.15199/48.2022.01.16>
- [10] Jurewicz, J., Dziewirska, E., Radwan, M., & Hanke, W. (2018). Air pollution from natural and anthropic sources and male fertility. *Reproductive Biology and Endocrinology*, 16(1), 1–12. <https://doi.org/10.1186/s12958-018-0431-3>
- [11] Polivka, B. J. (2018). The Great London Smog of 1952. *American Journal of Nursing*, 118(4), 57–61. <https://doi.org/10.1097/01.NAJ.0000532066.73346.8d>
- [12] Seinfeld, J. H., & Pandis, S. N. (2016). *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change*. John Wiley & Sons.
- [13] International Agency for Research on Cancer (IARC). (2006). Formaldehyde, 2-Butoxyethanol and 1-tert-Butoxypropan-2-ol. <https://monographs.iarc.fr/ENG/Monographs/vol88/mono88.pdf>
- [14] European Environment Agency (EEA). (2024). *Europe's air quality status 2024*. ISBN: 978-92-9480-650-5, ISSN: 2467-3196. [https://environment.ec.europa.eu/topics/air/air-quality\\_en?prefLang=pt](https://environment.ec.europa.eu/topics/air/air-quality_en?prefLang=pt)

- [15] LoPachin, R. M., & Gavin, T. (2014). Molecular mechanisms of aldehyde toxicity: A chemical perspective. *Chemical Research in Toxicology*, 27(7), 1081–1091. <https://doi.org/10.1021/tx5001046>
- [16] Sinharoy, P., McAllister, S. L., Vasu, M., & Gross, E. R. (2019). Environmental aldehyde sources and the health implications of exposure. In *Advances in Experimental Medicine and Biology* (Vol. 1193, pp. 35–52). Springer. [https://doi.org/10.1007/978-981-13-9151-4\\_3](https://doi.org/10.1007/978-981-13-9151-4_3)
- [17] Dąbrowska, A., Narwocki, J., & Kasprzyk, B. (2005). Aldehydes formation during water disinfection by ozonation and chlorination process. *Global NEST Journal*, 7(1), 61–71.
- [18] Kleczkowski, P. (2020). Smog in Poland: Causes, effects, prevention. PWN.
- [19] Møller, A. P., & Mousseau, T. A. (2006). Biological consequences of Chernobyl: 20 years on. *Trends in Ecology & Evolution*, 21(4), 200–207. <https://doi.org/10.1016/j.tree.2006.01.008>
- [20] U.S. Environmental Protection Agency (US EPA). (2021). Air Quality Criteria for Particulate Matter. U.S. Environmental Protection Agency.
- [21] United States Environmental Protection Agency. (n.d.). Particulate Matter (PM) Basics. Retrieved from <https://www.epa.gov/pm-pollution/particulate-matter-pm-basics>
- [22] Jędrak, J., Koniecznyński, J., & Skotak, K. (2017). Wpływ zanieczyszczeń powietrza na zdrowie. *Krakowski Alarm Smogowy*.
- [23] Ouellette, R. J., & Rawn, J. D. (2019). *Organic Chemistry: Structure, Mechanism, Synthesis* (2nd ed.). ISBN 978-0-12-812838-1. <https://doi.org/10.1016/C2016-0-04004-4>
- [24] Encyclopedia Britannica. (2024, August 26). Aldehyde. Retrieved from <https://www.britannica.com/science/aldehyde>
- [25] Nawrocki, J., Świetlik, J., Raczek-Stanisławiak, U., Dąbrowska, A., Biłozor, S., & Ilecki, W. (2003). Influence of ozonation conditions on aldehyde and carboxylic acid formation. *The Journal of the International Ozone Association*, 25, 53–62.
- [26] Moise, T., & Rudich, Y. (2002). Reactive uptake of ozone by aerosol-associated unsaturated fatty acids: Kinetics, mechanism, and products. *The Journal of Physical Chemistry A*, 106, 6469. <https://doi.org/10.1021/jp025597e>
- [27] Kirkland, J. R., Lim, Y. B., Tan, Y., Altieri, K. E., & Turpin, B. J. (2013). Glyoxal secondary aerosol chemistry: Effects of dilute nitrate and ammonium and support for organic radical-radical oligomer formation. *Environmental Chemistry*, 10, 158–166.
- [28] Kawamura, K., Okuzawa, K., Aggarwal, S. G., Irie, H., Kanaya, Y., & Wang, Z. (2013). Determination of gaseous and particulate carbonyls (glycolaldehyde, hydroxyacetone, glyoxal, methylglyoxal, nonanal and decanal) in the atmosphere at Mt. Tai. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 13, 5369–5380. [97e](https://doi.org/10.5194/acp-13-5369-2013)
- [29] Matsumoto, K., Kawai, S., & Igawa, M. (2005). Dominant factors controlling concentrations of aldehydes in rain, fog, dew water, and in the gas phase. *Atmospheric Environment*, 39, 7321–7329. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2005.09.004>
- [30] Dąbrowska, A., & Nawrocki, J. (2013). Aldehyde concentrations in wet deposition and river waters. *Science of the Total Environment*, 452–453, 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.02.006>

- [31] Dąbrowska, A., Nawrocki, J., & Szeląg-Wasielewska, E. (2014). Appearance of aldehydes in the surface layer of lake waters. *Environmental Monitoring and Assessment*, 186(7), 4261–4268. <https://doi.org/10.1007/s10661-014-3692-7>
- [32] Wildt, J., Kobel, K., Schun-Thomas, G., & Hei-Den, A. C. (2003). Emission of oxygenated volatile organic compounds from plants. Part II: Emission of saturated aldehydes. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 45(2), 173–196. <https://doi.org/10.1023/A:1024067017817>
- [33] Hu, Z., Leng, P., Shen, Y., & Wang, W. (2011). Emissions of saturated C6–C10 aldehydes from poplar (*Populus simonii* × *P. pyramidalis* 'Opera 8277') cuttings at different levels of light intensity. *Journal of Forestry Research*, 22(2), 233–238. <https://doi.org/10.1007/s11676-011-0167-6>
- [34] Ervens, B., Wang, Y., Eagar, J., Leaitch, W. R., Macdonald, A. M., Valsaraj, K. T., & Herckes, P. (2013). Dissolved organic carbon (DOC) and select aldehydes in cloud and fog water: The role of the aqueous phase in impacting trace gas budgets. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 13, 5117–5135. <https://doi.org/10.5194/acp-13-5117-2013>
- [35] Szeląg-Wasielewska, E., & Dąbrowska, A. (2020). Vertical distribution of aldehydes and phytoplankton structure: A case study of an urban lake. *Archives of Environmental Protection*, 46(4), 95–103. <https://doi.org/10.24425/aep.2020.135765>
- [36] Dąbrowska, A., Świetlik, J., & Nawrocki, J. (2003). Formation of aldehydes upon ClO<sub>2</sub> disinfection. *Water Research*, 37(5), 1161–1169. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(02\)00475-1](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(02)00475-1)
- [37] Dąbrowska, A., & Nawrocki, J. (2009). Controversies about the occurrence of chloral hydrate in drinking water. *Water Research*, 43, 2201–2208. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2009.02.021>
- [38] Richardson, S. D., Thruston, A. D., Caughran, T. V., Chen, P. H., Collette, T. W., & Floyd, A. L. (1999). Identification of new ozone disinfection byproducts in drinking water. *Environmental Science & Technology*, 33, 3368–3377. <https://doi.org/10.1021/es981226t>
- [39] Matsuda, H., Sato, T., Nagase, H., Ose, Y., Kito, H., & Sumida, K. (1992). Aldehydes as mutagens formed by ozonation of humic substances. *Science of The Total Environment*, 114, 205–213. [https://doi.org/10.1016/0048-9697\(92\)90400-9](https://doi.org/10.1016/0048-9697(92)90400-9)
- [40] Can, Z. S., & Gurol, M. (2003). Formaldehyde formation during ozonation of drinking water. *Ozone: Science & Engineering*, 25(1), 41–51. <https://doi.org/10.1080/01919510308961643>
- [41] Molnar, J., Agbaba, J., Dalmacija, B., Tubić, A., Krčmar, D., Maletić, S., & Tomašević, D. (2013). The effects of matrices and ozone dose on changes in the characteristics of natural organic matter. *Chemical Engineering Journal*, 222, 435–443. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.02.088>
- [42] Laflamme, O., Serodes, J. B., Simard, S., Lega, C., Dorea, C., & Rodriguez, M. J. (2020). Occurrence and fate of ozonation disinfection by-products in two Canadian drinking water systems. *Chemosphere*, 260, 127556. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127556>
- [43] Tripathi, S., Pathak, V., Tripathi, D. M., & Tripathi, B. D. (2011). Application of ozone based treatments of secondary effluents. *Bioresource Technology*, 102, 2481–2486. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.10.125>
- [44] Agbaba, J., Molnar Jazić, J., Tubić, A., Watson, M., Maletić, S., Kragulj Isakovski, M., & Dalmacija, B. (2016). Oxidation of natural organic matter with processes involving O<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and UV light:

- Formation of oxidation and disinfection by-products. *RSC Advances*, 6, 86212–86221. <https://doi.org/10.1039/C6RA14847H>
- [45] Diduch, M., Polkowska, Ż., & Namieśnik, J. (2012). Czynniki wpływające na jakość wody butelkowanej. *Journal of Exposure Science & Environmental Epidemiology*, 23, 111–119. <https://doi.org/10.1038/jes.2012.21>
- [46] Richardson, S. D., Plewa, M. J., Wagner, E. D., Schoeny, R., & DeMarini, D. M. (2007). Occurrence, genotoxicity, and carcinogenicity of regulated and emerging disinfection by-products in drinking water: A review and roadmap for research. *Mutation Research*, 636, 178–242. <https://doi.org/10.1016/j.mrrev.2007.09.001>
- [47] McGwin, G., Lienert, J., & Kennedy, J. I. (2009). Formaldehyde exposure and asthma in children: A systematic review. *Environmental Health Perspectives*, 118(3), 313–317. <https://doi.org/10.1289/ehp.0901143>
- [48] Nawrocki, J., Dąbrowska, A., & Borcz, A. (2002). Investigation of carbonyl compounds in bottled waters from Poland. *Water Research*, 36, 4893–4901. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(02\)00232-3](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(02)00232-3)
- [49] Bach, C., Dauchy, X., Chagnon, M. Ch., & Etienne, S. (2012). Chemical migration in drinking water stored in polyethylene terephthalate (PET) bottles: a source of controversy. *Water Research*, 46, 571–583. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2011.11.062>
- [50] Qingyuan, G., Xia, L., Jianwei, Y., Haifeng, Z., Yu, Z., Min, Y., Ning, L., & Dong, Z. (2015). Comprehensive two-dimensional gas chromatography with time-of-flight mass spectrometry for the screening of potent swampy/septic odor-causing compounds in two drinking water sources in China. *Analytical Methods*, 7(6), 2458–2468. <https://doi.org/10.1039/C4AY02660H>
- [51] Wang, C., Yu, J., Guo, Q., Zhao, Y., Cao, N., Yu, Z., & Yang, M. (2019). Simultaneous quantification of fifty-one odor-causing compounds in drinking water using gas chromatography-triple quadrupole tandem mass spectrometry. *Journal of Environmental Sciences (China)*, 79, 100–110. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2018.11.01>
- [52] Komisja Europejska: Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2008/50/WE z dnia 21 maja 2008 r. w sprawie jakości powietrza i czystszej powietrza dla Europy
- [53] Komisja Europejska: Dyrektywa 2004/107/WE Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 15 grudnia 2004 r. w sprawie arsenu, kadmu, rtęci, niklu i wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych w otaczającym powietrzu
- [54] <https://www.gov.pl/web/gios>
- [55] Hoffmann, B., Boogaard, H., de Nazelle, A., Andersen, Z. J., Abramson, M., Brauer, M., & Thurston, G. (2021). WHO air quality guidelines 2021—aiming for healthier air for all: A joint statement by medical, public health, scientific societies and patient representative organisations. *International Journal of Public Health*, 66, 1604465. <https://doi.org/10.3389/ijph.2021.1604465>
- [56] World Health Organization (WHO). (2021). WHO global air quality guidelines. Particulate matter (PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>10</sub>), ozone, nitrogen dioxide, sulfur dioxide and carbon monoxide. ISBN 978-92-4-003422-8.

- [57] U.S. Environmental Protection Agency (US EPA) <https://www.epa.gov/laws-regulations/summary-clean-air-act>
- [58] U.S. Environmental Protection Agency (US EPA) <https://www.epa.gov/criteria-air-pollutants/naaqs-table>
- [59] Mazur, M. (2004). Air protection systems. Scientific and Didactic Publishing House, AGH im. S. Staszica.
- [60] Kampa, M., & Castanas, E. (2008). Human health effects of air pollution. *Environmental Pollution*, 151(2), 362–367. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2007.06.012>
- [61] Kelly, F. J., Fuller, G. W., Walton, H. A., & Fussell, J. C. (2012). Monitoring air pollution: Use of early warning systems for public health. *Respirology*, 17(1), 7–19. <https://doi.org/10.1111/j.1440-1843.2011.02065.x>
- [62] Bai, L., Wang, J., Ma, X., & Lu, H. (2018). Air pollution forecasts: An overview. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 15, 780. <https://doi.org/10.3390/ijerph15040780>
- [63] Komisja Europejska: DYREKTYWA KOMISJI (UE) 2015/1480 z dnia 28 sierpnia 2015 r. zmieniająca niektóre załączniki do dyrektyw Parlamentu Europejskiego i Rady 2004/107/WE i 2008/50/WE ustanawiających przepisy dotyczące metod referencyjnych, zatwierdzania danych i lokalizacji punktów pomiarowych do oceny jakości powietrza
- [64] Alabdullah, J., Farhat, B. I., & Chtourou, S. (2019). Air quality Arduino based monitoring system. In 2019 2nd International Conference on Computer Applications & Information Security (ICCAIS) (pp. 1-5). <https://doi.org/10.1109/CAIS.2019.8769529>
- [65] Rozporządzenia Ministra Klimatu i Środowiska z dnia 11 grudnia 2020 r. w sprawie dokonywania oceny poziomów substancji w powietrzu (Dz.U. z 2020 r. poz. 2279)
- [66] Marć, M., Tobiszewski, M., Zabiegała, B., de la Guardia, M., & Namieśnik, J. (2015). Current air quality analytics and monitoring: A review. *Analytica Chimica Acta*, 853, 116–126. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2014.10.018>
- [67] Duangsuwan, S., & Jamjareekulgarn, P. (2020). Development of drone real-time air pollution monitoring for mobile smart sensing in areas with poor accessibility. *Sensors and Materials*, 32(2), 511–520.
- [68] Adamski, M., Urbaniak, W., Dąbrowska, A., & Dąbrowski, A. (2018). Unmanned aircraft testing for monitoring of pollution in the environment. *Electrical Review*, 94(9), 14–17.
- [69] Beryozkina, S., & Al-Shakhs, N. (2020). Real-life application of the emission monitoring system by using a drone. In 2020 IEEE International Conference on Environment and Electrical Engineering and 2020 IEEE Industrial and Commercial Power Systems Europe (EEEIC / I&CPS Europe) (pp. 1-6). <https://doi.org/10.1109/EEEIC/ICPSEurope49358.2020.9160738>
- [70] Black, O., Chen, J., Scircle, A., Zhou, Y., & Cizdziel, J. V. (2018). Adaption and use of a quadcopter for targeted sampling of gaseous mercury in the atmosphere. *Environmental Science and Pollution Research*, 25, 13195–13202. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-1775-y>

- [71] Chen, J., Scircle, A., Black, O., Cizdziel, J. V., Watson, N., Wevill, D., & Zhou, Y. (2018). On the use of multicopters for sampling and analysis of volatile organic compounds in the air by adsorption/thermal desorption GC-MS. *Air Quality, Atmosphere & H*
- [72] Gu, Q., Michanowicz, D. R., & Jia, C. (2018). Developing a modular unmanned aerial vehicle (UAV) platform for air pollution profiling. *Sensors*, 18, 4363. <https://doi.org/10.3390/s18124363>
- [73] Gupta, S. G., Ghonge, M. M., & Jawandhiya, P. M. (2013). Review of unmanned aircraft system (UAS). *International Journal of Advanced Research in Computer Engineering & Technology (IJARCET)*, 2(4), 1646–1658.
- [74] Mawrence, R., Munniks, S., & Valente, J. (2020). Calibration of electrochemical sensors for nitrogen dioxide gas detection using unmanned aerial vehicles. *Sensors*, 20, 7332. <https://doi.org/10.3390/s20247332>
- [75] McKinney, K. A., Wang, D., Ye, J., de Fouchier, J.-B., Guimarães, P. C., Batista, C. E., Souza, R. A. F., Alves, E. G., Gu, D., Guenther, A. B., & Martin, S. T. (2019). A sampler for atmospheric volatile organic compounds by copter unmanned aerial vehicles. *Atmospheric Measurement Techniques*, 12(6), 3123–3135. <https://doi.org/10.5194/amt-12-3123-2019>
- [76] Merlaud, A., Tack, F., Constantin, D., Georgescu, L., Maes, J., Fayt, C., Mingireanu, F., Schuettmeyer, D., Meier, A. C., Schönardt, A., Ruhtz, T., Bellegante, L., Nicolae, D., Den Hoed, M., Allaart, M., & Van Roozendaal, M. (2018). The Small Whiskbroom Imager for atmospheric composition monitoring (SWING) and its operations from an unmanned aerial vehicle (UAV) during the AROMAT campaign. *Measurement Techniques*, 11, 551–567. <https://doi.org/10.5194/amt-11-551-2018>
- [77] Pochwała, S., Anweiler, S., Deptuła, A., Gardecki, A., Lewandowski, P., & Przysiężniuk, D. (2021). Optimization of air pollution measurements with unmanned aerial vehicle low-cost sensor based on an inductive knowledge management method. *Optimization and Engineering*, 22, 1783–1805. <https://doi.org/10.1007/s11081-021-09635-1>
- [78] Yungaicela-Naula, N. M., Garza-Castañón, L. E., Mendoza-Domínguez, A., Minchala-Avila, L. I., & Garza-Elizondo, L. E. (2017). Design and implementation of an UAV-based platform for air pollution monitoring and source identification. *Congreso Nacional de Control Automático*.
- [79] Wivou, J., Udawatta, L., Alshehhi, A., Alzaabi, E., Albeloshi, A., & Alfalasi, S. (2016). Air quality monitoring for sustainable systems via drone-based technology. In *2016 IEEE International Conference on Information and Automation for Sustainability (ICIAFS)* (pp. 1-5). <https://doi.org/10.1109/ICIAFS.2016.7946542>
- [80] Ghazali, M. H. M., Azmin, A., & Rahiman, W. (2022). Drone implementation in precision agriculture – A survey. *International Journal of Emerging Technology and Advanced Engineering*, 12(4), 67–77. [https://doi.org/10.46338/ijetae0422\\_10](https://doi.org/10.46338/ijetae0422_10)
- [81] Arjomandi, Maziar, et al. "Classification of unmanned aerial vehicles." Report for Mechanical Engineering class, University of Adelaide, Adelaide, Australia (2006): 1-48.
- [82] Madokoro, H., Kiguchi, O., Nagayoshi, T., Chiba, T., Inoue, M., Chiyonobu, S., Nix, S., Woo, H., & Sato, K. (2021). Development of drone-mounted multiple sensing system with advanced mobility



- for in situ atmospheric measurement: A case study focusing on PM<sub>2.5</sub> local distribution. *Sensors*, 21(14), 4881. <https://doi.org/10.3390/s21144881>
- [83] Villa, T. F., Salimi, F., Morton, K., Morawska, L., & Gonzalez, F. (2016). Development and validation of a UAV-based system for air pollution measurements. *Sensors*, 16(12), 2202. <https://doi.org/10.3390/s16122202>
- [84] Yang, Y., Zheng, Z., Bian, K., Song, L., & Han, Z. (2017). Real-time profiling of fine-grained air quality index distribution using UAV sensing. *arXiv:1711.02821v1*.
- [85] Brosy, C., Krampf, K., Zeeman, M., Wolf, B., Junkermann, W., Schäfer, K., Emeis, S., & Kunstmann, H. (2017). Simultaneous multicopter-based air sampling and sensing of meteorological variables. *Atmospheric Measurement Techniques*, 10(8), 2773–2784. <https://doi.org/10.5194/amt-10-2773-2017>
- [86] Alvear, O., Zema, N. R., Natalizio, E., & Calafate, C. T. (2017). Using UAV-based systems to monitor air pollution in areas with poor accessibility. *Journal of Advanced Transportation*, 2017, Article ID 8204353. <https://doi.org/10.1155/2017/8204353>
- [87] Adamski, M., Konieczka, A., Dąbrowska, A., Dąbrowski, A. Analytics of air samples collected with an apparatus coupled to UAV in air quality monitoring. *2022 Signal Processing: Algorithms, Architectures, Arrangements, and Applications (SPA)*, Poznań, Poland, 2022, 141-145. doi: 10.23919/SPA53010.2022.9927890
- [88] Chen, J., Scircle, A., Black, O., Cizdziel, J. V., Watson, N., Wevill, D., & Zhou, Y. (2018). On the use of multicopters for sampling and analysis of volatile organic compounds in the air by adsorption/thermal desorption GC-MS. *Air Quality, Atmosphere & Health*, 11, 835–842. <https://doi.org/10.1007/s11869-018-0588-y>
- [89] Ruiz-Jimenez, J., Zanca, N., Lan, H., Jussila, M., Hartonen, K., & Riekkola, M.-L. (2019). Aerial drone as a carrier for miniaturized air sampling systems. *Journal of Chromatography A*, 1597, 202–208. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2019.04.009>
- [90] Chang, C.-C., Wang, J.-L., Chang, C.-Y., Liang, M.-C., & Lin, M.-R. (2016). Development of a multicopter carried whole air sampling apparatus and its applications in environmental studies. *Chemosphere*, 144, 484–492. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.08.028>
- [91] Crazzolaro, C., Ebner, M., Platis, A., Miranda, T., Bange, J., & Junginger, A. (2019). A new multicopter-based unmanned aerial system for pollen and spores collection in the atmospheric boundary layer. *Atmospheric Measurement Techniques*, 12(3), 1581–1598. <https://doi.org/10.5194/amt-12-1581-2019>
- [92] Gębicki, J. (2017). Department of Chemical and Process Engineering, Chemical Faculty, Gdansk University of Technology, 11/12 G. Narutowicza Str., 80-233 Gdańsk, Poland. *Environments*, 4(1), 21. <https://doi.org/10.3390/environments4010021>
- [93] Gębicki, J.; Dymerski, T. (2016). Application of Chemical Sensors and Sensor Matrixes to Air Quality Evaluation. In *The Quality of Air*, 1st ed.; de la Guardia, M., Armenta, S., Eds.; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, Vol. 73, pp. 267–294.
- [94] Cao, Z.; Buttner, W.J.; Stetter, J.R. (1992). The properties and applications of amperometric gas sensors. *Electroanalysis*, 4, 253–266. <https://doi.org/10.1002/elan.1140040402>

- [95] Dąbrowska, A., Urbaniak, W., & Ostrowicz, Ł. (2017). Ocena zanieczyszczenia powietrza miejskiego przy pomocy integralnego urządzenia monitorującego StreetBox. Krajowa Konferencja Elektroniki, Darłówko Wschodnie, 05-09.06.2017.
- [96] Brzózka, Z., & Wróblewski, W. (1999). Sensory chemiczne. Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej.
- [97] Konieczka, A., Adamski, M., Dąbrowski, A., Dąbrowska, A. Badanie jakości powietrza z wykorzystaniem czujników elektrochemicznych i technik chromatograficznych. *Przegląd Elektrotechniczny*, 10 (2023), 256-259. doi: 10.15199/48.2023.10.53
- [98] Chung, P. R., Tzeng, T. C., Ke, M. T., & Lee, C. Y. (2013). Formaldehyde gas sensors: A review. *Sensors*, 13(4), 4468–4484. <https://doi.org/10.3390/s130404468>
- [99] Szczepaniak, W. (1999). Metody instrumentalne w analizie chemicznej. Warszawa: Wydawnictwo Naukowe PWN, 281-306.
- [100] Bartle, K. D., & Myers, P. (2002). History of gas chromatography. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 21(9–10), 547–557. [https://doi.org/10.1016/S0165-9936\(02\)00803-7](https://doi.org/10.1016/S0165-9936(02)00803-7)
- [101] Brończyk, K., Adamski, M., Dąbrowska, A., & Konieczka, A. (2023). Two approaches (GC-ECD and electrochemical sensors signals processing) to the determination of carbonyl compounds as markers of air pollution. *2023 Signal Processing: Algorithms, Architectures, Arrangements, and Applications (SPA)*, 66-70. <https://doi.org/10.23919/SPA59660.2023.10274453>
- [102] Li, J., Feng, Y. L., Xie, C. J., Huang, J., Yu, J. Z., Sheng, G. Y., Fu, J. M., & Wu, M. H. (2009). Determination of gaseous carbonyl compounds by their pentafluorophenyl hydrazones with gas chromatography/mass spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, 635(1), 84–93. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2009.01.042>
- [103] Bhardwaj, S. K., Dwivedi, K., & Agarwal, D. D. (2015). A review: HPLC method development and validation. *International Journal of Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 5(4), 76–81.
- [104] Ekeberg, D., Ogner, G., Fongen, M., Joner, E. J., & Wickstrom, T. (2004). Determination of CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub>O in air samples and soil atmosphere by gas chromatography mass spectrometry, GC-MS. *Journal of Environmental Monitoring*, 6(7), 621–623. <https://doi.org/10.1039/b401315h>
- [105] Mogo, S., Cachorro, V. E., & de Frutos, A. M. (2012). In situ UV-VIS-NIR absorbing properties of atmospheric aerosol particles: estimates of the imaginary refractive index and comparison with columnar values. *Journal of Environmental Management*, 111, 267–271. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2012.07.027>
- [106] Marguá, E., Queralt, I., & de Almeida, E. (2022). X-ray fluorescence spectrometry for environmental analysis: Basic principles, instrumentation, applications and recent trends. *Chemosphere*, 303(Pt 1), 135006. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.135006>
- [107] Shirani, M., Habibollahi, S., & Akbari, A. (2019). Centrifuge-less deep eutectic solvent based magnetic nanofluid-linked air-agitated liquid-liquid microextraction coupled with electrothermal atomic absorption spectrometry for simultaneous determination of cadmium, lead, copper, and arsenic in food samples and non-alcoholic beverages. *Food Chemistry*, 281, 304–311. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2018.12.110>

- [108] Varrica, D., Tamburo, E., Vultaggio, M., & Di Carlo, I. (2019). ATR-FTIR spectral analysis and soluble components of PM10 and PM2.5 particulate matter over the urban area of Palermo (Italy) during normal days and Saharan events. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 16(14), 2507. <https://doi.org/10.3390/ijerph16142507>
- [109] Zhang, J., Ding, C. G., Li, H. B., Song, S., & Yan, H. F. (2017). Determination of tungsten and cobalt in the air of workplace by ICP-OES. *Zhonghua Laodong Weisheng Zhiyebing Zazhi*, 35(8), 624–626. <https://doi.org/10.3760/cma.j.issn.1001-9391.2017.08.020>
- [110] Binding, N., Müller, W., Czeschinski, P. A., & Witting, U. (2000). NO chemiluminescence in exhaled air: interference of compounds from endogenous or exogenous sources. *European Respiratory Journal*, 16(3), 499–503. <https://doi.org/10.1034/j.1399-3003.2000.016003499.x>
- [111] Bao, M.L., Pantani, F., Griffini, O., Burrini, D., Santianni, D., Barbieri, K. Determination of carbonyl compounds in water by derivatization-solid-phase microextraction and gas chromatographic analysis. *Journal of Chromatography A*, 809 (1998), 75-87. doi: 10.1016/S0021-9673(98)00188-5
- [112] Uchiyama, S., Inaba, Y., & Kunugita, N. (2011). Derivatization of carbonyl compounds with 2,4-dinitrophenylhydrazine and their subsequent determination by high-performance liquid chromatography. *Journal of Chromatography A*, 879, 1282–1289. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2010.11.054>
- [113] Richardson, S., Caughran, T., Poiger, T., Guo, Y., Crumley, F. Application of DNPH Derivatization with LC/MS to the Identification of Polar Carbonyl Disinfection Byproducts in Drinking Water. *Ozone: Science & Engineering*, 22 (2000), 653-676. doi: 10.1080/01919510009408805
- [114] Baños, C.E., Silva, M. In situ continuous derivatization/pre-concentration of carbonyl compounds with 2,4-dinitrophenylhydrazine in aqueous samples by solid-phase extraction. Application to liquid chromatography determination of aldehydes. *Talanta*, 77 (2009), 1597-1602. doi: 10.1016/j.talanta.2008.09.024
- [115] Pal, R., Kim, K.H. Experimental choices for the determination of carbonyl compounds in air. *Journal of Separation Science*, 30 (2007), 2549-2558. doi: 10.1002/jssc.200600497
- [116] Kremer, E., Rompa, M., Sowiński, P., Wardencki, W., & Zygmunt, B. (2009). Oznaczenie wybranych zanieczyszczeń środowiska za pomocą techniki chromatografii gazowej po ich derywatywacji. W: *New Horizons and Challenges in Environmental Analysis and Monitoring* (s. 494–521).
- [117] Zwiener, C.; Glauner, T.; Frimmel, F. H. (2002). Occurrence and removal of polar pollutants in wastewater treatment. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 372, 615–623. <https://doi.org/10.1007/s00216-002-1136-3>
- [118] Suliman, F. E. O.; Soma, Y. (2000). Occurrence of volatile organic compounds in the atmosphere. *Journal of Environmental Monitoring*, 2, 470. <https://doi.org/10.1039/B001853F>
- [119] Nascimento, R. F.; Marques, J. C.; Lima Neto, B. S.; De Keukeleire, D.; Franco, D. W. (1997). Determination of carbonyl compounds in aquatic systems. *Journal of Chromatography A*, 782, 13. [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(97\)00899-6](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(97)00899-6)

- [120] Zhang, J.; Zhang, L.; Fan, Z.; Ilacqua, V. (2000). Determination of carbonyls in atmospheric samples. *Environmental Science & Technology*, 34, 2601. <https://doi.org/10.1021/es991035d>
- [121] Hyytiäinen, M.; Appelblad, P.; Pontén, E.; Stigbrand, M.; Irgum, K.; Jaegfeldt, H. (1996). Analysis of aldehydes in atmospheric samples. *Journal of Chromatography A*, 740, 279. [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(96\)00501-7](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(96)00501-7)
- [122] Rzepa, J. (2000). Determination of aldehydes in the form of chlorophenylhydrazone derivatives by gas chromatography with photoionization detector. In: Proceedings of the I Intercollegiate Seminar "Aldehydes in the Environment", Poznań, Poland, 20 June 2000.
- [123] Lehmpuhl, D. W.; Birks, J. W. (1996). Analysis of volatile compounds by chromatography. *Journal of Chromatography A*, 740, 71. [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(96\)00504-2](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(96)00504-2)
- [124] Konidari, C. N.; Stalikas, C. D.; Karayannis, M. I. (2001). Separation and determination of carbonyl compounds. *Analytica Chimica Acta*, 442, 231. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(01\)00975-1](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(01)00975-1)
- [125] Stashenko, E.; Ferreira, M. C.; Gonzalo Sequeda, L.; Martinez, J. R.; Wong, J. W. (1997). Analysis of aldehydes in environmental samples. *Journal of Chromatography A*, 779, 360. [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(97\)00932-9](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(97)00932-9)
- [126] Tomita, M.; Okuyama, T. (1990). Gas chromatography of volatile compounds. *Journal of Chromatography*, 526, 174. [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(00\)00117-1](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(00)00117-1)
- [127] Stashenko, E. E.; Puertas, M. A.; Salgar, W.; Delgado, W.; Martinez, J. R. (2000). Separation of carbonyl compounds by chromatography. *Journal of Chromatography A*, 886, 175. [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(00\)00135-5](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(00)00135-5)
- [128] Urbansky, E. T.; Magnuson, M. L.; Elovitz, M. S.; Freeman, D.; Shauntee, J. (2000). Ozone treatment of drinking water. *Ozone Science & Engineering*, 22, 551. <https://doi.org/10.1080/019195100263100>
- [129] Cancho, B.; Ventura, F.; Galceron, M. T. (2001). Analysis of organic pollutants by chromatography. *Journal of Chromatography A*, 943, 1. [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(00\)01387-5](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(00)01387-5)
- [130] Destailats, H.; Spaulding, R. S.; Charles, M. J. (2002). Characterization of disinfection byproducts in drinking water. *Environmental Science & Technology*, 36, 2227. <https://doi.org/10.1021/es0108566>
- [131] Wardencki, W.; Orlita, J.; Namieśnik, J. (2001). Trace analysis of organic compounds in environmental samples. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, 369, 661. <https://doi.org/10.1007/s002160100617>
- [132] Kallinger, G.; Niessner, R. (1997). Aerosol chemistry and measurement techniques. *Journal of Aerosol Science*, 28, 613. [https://doi.org/10.1016/S0021-8502\(96\)00064-3](https://doi.org/10.1016/S0021-8502(96)00064-3)
- [133] Magin, D. F. (1980). Chromatographic techniques for environmental analysis. *Journal of Chromatography*, 202, 255. [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(00\)87207-5](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(00)87207-5)
- [134] Jain, V.; Thielen, D. (1995). Aldehyde analysis by gas chromatography. *Journal of Chromatography A*, 709, 387. [https://doi.org/10.1016/0021-9673\(95\)00773-R](https://doi.org/10.1016/0021-9673(95)00773-R)
- [135] Kempter, Ch.; Karst, U. (2000). Analysis of organic pollutants in air samples. *Analyst*, 125, 433. <https://doi.org/10.1039/B000711K>

- [136] Kempter, C.; Berkhoudt, T. W.; Greve Tolbøl, C.; Egmos, K. N.; Karst, U. (2002). Analysis of volatile organic compounds in the environment. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 372, 639. <https://doi.org/10.1007/s00216-002-1124-7>
- [137] Yoshida, H.; Nakao, R.; Nohta, H.; Yamaguchi, M. (2000). Separation and determination of volatile organic compounds by chromatography. *Journal of Chromatography A*, 898, 1. [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(00\)01390-5](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(00)01390-5)
- [138] Coskun, O. (2016). Separation techniques: Chromatography. *Northern Clinics of Istanbul*, 3(2), 156–160. <https://doi.org/10.14744/nci.2016.32757>
- [139] Vogel, A. I. (1989). *Preparatyka organiczna (Wydanie polskie)*. Wydawnictwo Naukowo-Techniczne.
- [140] Arthur, C.L., Pawliszyn, J. Solid phase microextraction with thermal desorption using fused silica optical fibers. *Analytical Chemistry*, 62 (1990), 2145-2148. doi: 10.1021/ac00218a019
- [141] Banel, A., & Zygmunt, B. (2008). Zastosowanie połączenia mikroekstrakcji do fazy stacjonarnej chromatografii gazowej do oznaczania lotnych kwasów tłuszczowych w próbkach środowiskowych i pokrewnych. *Ecological Chemistry and Engineering*, 15(1), 43-51.
- [142] Wu, Q., Chen, H., & Yang, Z. (2016). GC-MS determination of stale aldehydes in beer by SPME on-fibre derivatization. *IngeniousNews*, 2.
- [143] Hyun-Ji, K., Ho-Sang, S. Simple and automatic determination of aldehydes and acetone in water by headspace solid-phase microextraction and gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of Separation Science*, 34 (2011), 693-699. doi: 10.1002/jssc.201000686
- [144] Leks-Stępień, J. Headspace-GC determination of volatile organic compounds from the printed paper packaging materials. *Nordic Pulp & Paper Research Journal*, 31 (2016), 521-524. doi: 10.3183/NPPRJ-2016-31-04-p521-524
- [145] Mester, Z., & Sturgeon, R. (2005). Trace element speciation using solid-phase microextraction. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 60(7-8), 1243–1269. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2005.02.007>
- [146] Psillakis, E., & Kalogerakis, N. (2001). Solid-phase microextraction versus single drop microextraction for the analysis of nitroaromatic explosives in water samples. *Journal of Chromatography A*, 938, 113–120. [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(01\)01236-5](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(01)01236-5)
- [147] Vesely, P., Lusk, L., Basarova, G., Seabrooks, J., & Ryder, D. (2003). Analysis of aldehydes in beer using solid-phase microextraction with on-fiber derivatization and gas chromatography/mass spectrometry. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 51(23), 6941-6944. <https://doi.org/10.1021/jf034482a>
- [148] Fernandez-Molina, J.M., Silva, M. Micro solid-phase derivatization analysis of low-molecular-mass aldehydes in treated water by micellar electrokinetic chromatography. *Electrophoresis*, 34 (2013), 2426-2433. doi: 10.1002/elps.201200506
- [149] Fernandez-Molina, J.M., Silva, M. Simple and sensitive determination of low-molecular-mass aromatic aldehydes in swimming pool water by LC-diode array detector. *Journal of Separation Science*, 34 (2011), 2732-2738. doi: 10.1002/jssc.201100144

- [150] Serrano, M., Gallego, M., Silva, M. Static headspace gas chromatography–mass spectrometry for the one-step derivatization and extraction of eleven aldehydes in drinking water. *Journal of Chromatography*, 1307 (2013), 158-165. doi: 10.1016/j.chroma.2013.08.050
- [151] Tabrizi, A., & Abdollahi, A. (2010). Dispersive liquid-liquid microextraction for the high-performance liquid chromatographic determination of aldehydes in cigarette smoke and injectable formulations. *Journal of Chromatography A*, 1217(1), 125–129. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2009.11.007>
- [152] Rezaee, M., Yamini, Y., Faraji, M. Evolution of dispersive liquid–liquid microextraction method. *Journal of Chromatography A*, 1217 (2010), 2342-2357. doi: 10.1016/j.chroma.2010.01.004
- [153] Herrera-Herrera, A.V., Asensio-Ramos, M., Hernández-Borges, J., Rodríguez-Delgado, M.A. Dispersive liquid-liquid microextraction for determination of organic analytes. *Trends in Analytical Chemistry*, 29 (2010), 728-751. doi: 10.1016/j.trac.2010.03.006
- [154] Yilmaz, E., Soylak, M. Latest trends, green aspects, and innovations in liquid-phase based microextraction techniques: a review. *Turkish Journal of Chemistry*, 40 (2016), 1605-1626. doi: 10.3906/kim-1604-76
- [155] Lili, L., Xu, H., Song, D., Cui, Y., Hu, S., Zhang, G. Analysis of volatile aldehyde biomarkers in human blood by derivatization and dispersive liquid–liquid microextraction based on solidification of floating organic droplet method by high performance liquid chromatography. *Journal of Chromatography A*, 1217 (2010), 2365-2370. doi: 10.1016/j.chroma.2010.02.051
- [156] Farajzadeh, M.A., Seyedi, S.E., Shalamzari, M.S., Bamorowat, M.J. Dispersive liquid–liquid microextraction using extraction solvent lighter than water. *Journal of Separation Science*, 32 (2009), 3191-3200. doi: 10.1002/jssc.200900221
- [157] Yana, H., Wang, H. Review recent development and applications of dispersive liquid–liquid microextraction. *Journal of Chromatography A*, 1295 (2013), 1-15. doi: 10.1016/j.chroma.2013.04.021
- [158] Yilmaz, E., Soylak, M. Development of a novel supramolecular solvent microextraction procedure for copper in environmental samples and its determination by microsampling flame atomic absorption spectrometry. *Talanta*, 126 (2014), 191-195. doi: 10.1016/j.talanta.2014.03.078
- [159] Karimi, M., Dadfarnian, S., Shabani, A.M.H., Tamaddon, F., Azadi, D. Deep eutectic liquid organic salt as a new solvent for liquid-phase microextraction and its application in ligandless extraction and preconcentration of lead and cadmium in edible oils. *Talanta*, 144 (2015), 648-654. doi: 10.1016/j.talanta.2015.06.077
- [160] Rykowska, I., et al. Analysis of bisphenol A, bisphenol S, bisphenol F, and their derivatives in environmental and food samples. *Journal of Molecular Liquids*, 259 (2018), 319-339. doi: 10.1016/j.molliq.2018.03.089
- [161] <https://yuneec.online/h520-series/info/>
- [162] <https://botland.com.pl/768-czujniki-czystosci-powietrza>
- [163] Woolfenden, E. (2010). Sorbent-based sampling methods for volatile and semi-volatile organic compounds in air. Part 2. Sorbent selection and other aspects of optimizing air monitoring

- methods. *Journal of Chromatography A*, 1217(16), 2685–2694. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2010.01.015>
- [164] <https://www.skcltd.com/sorbent-tubes.html>
- [165] Abe, Y., Kobayashi, N., et al. Determination of formaldehyde and acetaldehyde levels in poly(ethylene terephthalate) (PET) bottled mineral water using a simple and rapid analytical method. *Food Chemistry*, 344 (2021), 128708. doi: 10.1016/j.foodchem.2020.128708
- [166] Cardozo, I.M.M., dos Anjos, J.P., da Rocha, F.O.C., de Andrade, J.B. Exploratory analysis of the presence of 14 carbonyl compounds in bottled mineral water in polyethylene terephthalate (PET) containers. *Food Chemistry*, 365 (2021), 130475. doi: 10.1016/j.foodchem.2021.130475
- [167] Rezaee, M., Assadi, Y., Milani Hosseini, M. R., Aghaee, E., Ahmadi, F., & Berijani, S. (2006). Determination of organic compounds in water using dispersive liquid–liquid microextraction. *Journal of Chromatography A*, 1116(1–2), 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2006.03.091>
- [168] Moura, T.O., Santana, F.O., et al. Inorganic and organic contaminants in drinking water stored in polyethylene cisterns. *Food Chemistry*, 273 (2019), 45-51. doi: 10.1016/j.foodchem.2018.02.102
- [169] Redžepović, A.S., Ačanski, M.M., Vujićvera, D.N., Lazić, L. Determination of carbonyl compounds (acetaldehyde and formaldehyde) in polyethylene terephthalate containers designated for water conservation. *Chemical Industry & Chemical Engineering Quarterly*, 18 (2012), 155-161.
- [170] Richardson, S. D. (2003). Water analysis: Emerging contaminants and current issues. *Analytical Chemistry*, 75(12), 2831-2857. <https://doi.org/10.1021/ac0300793>
- [171] Geueke, B., Groh, K., & Muncke, J. (2018). Food packaging in the circular economy: Overview of chemical safety aspects for commonly used materials. *Journal of Cleaner Production*, 193, 491-505. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.05.005>
- [172] Khaustov, A., Redina, M., & Goryainov, S. (2022). Migration of PAHs and phthalates from package materials during water storage: Glass or plastic? *Polycyclic Aromatic Compounds*, 42(1), 358-370. <https://doi.org/10.1080/10406638.2020.1869188>
- [173] Krivohlavek, A., Mikulec, N., & Ačanski, M. M. (2023). Migration of BPA from food packaging and household products on the Croatian market. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 20(7), 2877. <https://doi.org/10.3390/ijerph20072877>
- [174] Komisja Europejska. (2011). Rozporządzenie Komisji (UE) nr 10/2011 z dnia 14 stycznia 2011 r. w sprawie materiałów i wyrobów z tworzyw sztucznych przeznaczonych do kontaktu z żywnością. *Dziennik Urzędowy Unii Europejskiej*.
- [175] Komisja Europejska. (2019). Dyrektywa (UE) nr 904/2019 z dnia 5 czerwca 2019 r. w sprawie ograniczenia wpływu niektórych wyrobów z tworzyw sztucznych na środowisko. *Dziennik Urzędowy Unii Europejskiej*.
- [176] Baele, M., Vermeulen, A., & Willems, H. (2020). Migration of surrogate contaminants from paperboard to foods: Effect of food and surrogate properties. *Food Additives & Contaminants: Part A*, 37(12), 2165-2183. <https://doi.org/10.1080/19440049.2020.1840773>
- [177] Brończyk, K., Dabrowska, A., Majcher, M. Carbonyl compounds as contaminants migrating from the ecological vessels to food. *Food Packaging and Shelf Life*, 39 (2023), 101139. doi: 10.1016/j.fpsl.2023.101139

## 8 Spis rysunków

RYSUNEK 1. ŚREDNIE STĘŻENIE BAP W EUROPIE W 2022 ROKU (NG/M <sup>3</sup> ) [14] .....	14
RYSUNEK 2. ŚREDNIE STĘŻENIA PM10 W EUROPIE W 2022 R. (NG/M <sup>3</sup> ) [14] .....	16
RYSUNEK 3. GRUPA KARBONYLOWA .....	18
RYSUNEK 4. PRZYKŁADOWE ALDEHYDY ORAZ ICH WZORY STRUKTURALNE, POWSZECHNIE WYSTĘPUJĄCE W ŚRODOWISKU [23] .....	20
RYSUNEK 5. ROZMIESZCZENIE STACJI POMIAROWYCH GIOŚ NA OBSZARZE POLSKI [54].....	31
RYSUNEK 6. PRZYKŁADY BEZZAŁOGOWYCH STATKÓW POWIETRZNYCH (A – PŁATOWIEC; B – HELIKOPTER; C – CZTEROWIRNIKOWIEC; D – SZEŚCIOWIRNIKOWIEC; E – OŚMIOWIRNIKOWIEC) [80] .....	32
RYSUNEK 7. ZAKRES STĘŻEŃ LOTNYCH ZWIĄZKÓW ORGANICZNYCH OBECNYCH W GAZACH SPALINOWYCH, MIEJSCACH PRACY, POWIETRZU ATMOSFERYCZNYM ORAZ DOSTĘPNE NA RYNKU CZUJNIKI PRZEZNACZONE DO WYKRYWANIA I POMIARU LOTNYCH ZWIĄZKÓW ORGANICZNYCH. MOS - PÓŁPRZEWODNIK Z TLENKU METALU, PID - DETEKTORY FOTOJONIZACYJNE, NDIR - CZUJNIKI NIEDYSPERSYJNE NA PODCZERWIEŃ, EC - CZUJNIKI ELEKTROCHEMICZNE, PELLISTOR - CZUJNIKI TERMICZNE [92].....	42
RYSUNEK 8. SCHEMAT CZUJNIKA ELEKTROCHEMICZNEGO W WERSJI TRÓJELEKTRODOWEJ.....	43
RYSUNEK 9. SCHEMAT CZUJNIKA TERMICZNEGO.....	44
RYSUNEK 10. SCHEMAT NIEDYSPERSYJNEGO CZUJNIKA PODCZERWIENI .....	45
RYSUNEK 11. SCHEMAT BUDOWY CZUJNIKA TYPU MOS.....	47
RYSUNEK 12. SCHEMAT BUDOWY CZUJNIKA FOTOJONIZACYJNEGO (PID) .....	47
RYSUNEK 13. DERYWATYZACJA (FORMALDEHYDU - <b>A</b> I ACETALDEHYDU - <b>B</b> ) ZA POMOCĄ PFBOA.....	56
RYSUNEK 14. SCHEMAT METODY DLLME: 1. PRÓBKA WODNA DO BADANIA PRZED WSTRZYKIĘCIEM ROZPUSSZCZALNIKA EKSTRAHUJĄCEGO-DYSPERGUJĄCEGO; 2. WSTRZYKIĘCIE MIESZANINY ROZPUSSZCZALNIKÓW DO PRÓBKII; 3. MĘTNA PRÓBKA PO WSTRZYKIĘCIU MIESZANINY; 4. PRÓBKA PO ODWIROWANIU, FAZA SEDYMENTACYJNA; 5. ZBIERANIE FAZY SEDYMENTACYJNEJ.....	60
RYSUNEK 15. BEZZAŁOGOWY STATEK POWIETRZNY H520 FIRMY YUNEEC [161].....	69
RYSUNEK 16. ZDJĘCIE POGLĄDOWE APARATURY KONTROLNO-POMIAROWEJ (WIDOK OD SPODU ORAZ W TRAKCIE LOTU, SPRZĘŻONEJ Z BSP).....	70
RYSUNEK 17. <b>A</b> - URZĄDZENIE Z POŁĄCZONYMI CZĘŚCIAMI GŁÓWNA I SPRZĘŻONĄ Z BSP (PO LEWEJ) LUB STACJI POMIAROWEJ (PO PRAWĘJ), <b>B</b> – CZĘŚĆ GŁÓWNA, <b>C</b> – CZĘŚĆ BSP (WIDOK OD GÓRY) <b>D</b> - CZĘŚĆ BSP (WIDOK OD DOŁU).....	72
RYSUNEK 18. SCHEMAT IDEOWY APARATURY KONTROLNO-POMIAROWEJ .....	75
RYSUNEK 19. RURKA SORPCYJNA (SKC) WYPEŁNIONA ZŁOŻEM (ŻEL KRZEMIONKOWY, WĘGIEL AKTYWNY, WATA SZKLANA) [164] .....	82
RYSUNEK 20. ZESTAW DO EKSTRAKCJI ANALITÓW ZE ZŁOŻA SORPCYJNEGO .....	85
RYSUNEK 21. WZÓR STRUKTURALNY PFBOA (O-(2,3,4,5-PENTAFLUOROBENZYLO) HYDROKSYLAMINY) .....	85
RYSUNEK 22. WPŁYW TEMPERATURY NA EFEKTYWNOŚĆ PROCEDURY DERYWATYZACJI .....	87
RYSUNEK 23. WPŁYW CZASU REAKCJI DERYWATYZACJI FORMALDEHYDU NA SYGNAŁ DETEKTORA .....	88
RYSUNEK 24. SCHEMATYCZNY PRZEBIEG ANALIZY ALDEHYDÓW Z WYKORZYSTANIEM TECHNIKI DLLME-SFO (DYSPERSYJNA MIKROEKSTRAKCJA CIECZ-CIECZ OPARTA NA SOLIDYFIKACJI PŁYWAJĄCEJ KROPLI ORGANICZNEJ): 1.	



ROZTWÓR, W KTÓRYM PRZEPROWADZANA JEST DERYWATYZACJA; 2. MIESZANINA ROZPUSZCZALNIKA EKSTRAHUJĄCEGO/DYSPERGUJĄCEGO; 3. MĘTNY ROZTWÓR PO WSTRZYKNIĘCIU MIESZANKI; 4. PŁYWAJĄCA KROPLA ORGANICZNA W KĄPIELI LODOWO-WODNEJ; 5. POBRANIE PRÓBKII DO DALSZYCH ANALIZ GC.....	89
RYSUNEK 25. ZESTAWIENIE WIELKOŚCI SYGNAŁU DETEKTORA DLA WYRANYCH ALDEHYDÓW EKSTRAHOWNYCH RÓŻNYMI OBJĘTOŚCIAMI ETANOLU I METANOLU. ....	91
RYSUNEK 26. ROZDZIAŁ ALDEHYDÓW W USTALONYCH WARUNKACH W UKŁADZIE GC/ECD: 1-FORMALDEHYD, 2-ACETALDEHYD, 3-ACETON, 4-PROPANAL, 5-BUTANAL, 6-PENTANAL, 7-HEKSANAL, 8-HEPTANAL, 9-OKTANAL, 10-NONANAL, 11-DEKANAL, 11-GLIOKSAL, 12-METYLOGLIOKSAL.....	94
RYSUNEK 27. IZOMERY ACETALDEHYDU (E, Z) ROZDZIELONE W UKŁADZIE GC/ECD.....	95
RYSUNEK 28. WYNIKI ŚREDNICH STĘŻEŃ DLA FORMALDEHYDU I ACETALDEHYDU W POSZCZEGÓLNYCH PRÓBKACH CHEMII PRZEMYSŁOWEJ. ....	99
RYSUNEK 29. PORÓWNANIE WYNIKÓW ŚREDNIEGO STĘŻENIA FORMALDEHYDU ORAZ ACETALDEHYDU W PRÓBKACH POBRANYCH BEZPOŚREDNIO Z NAD ŹRÓDŁA EMISJI SPALĄŃ STAŁYCH I CIEKŁYCH. ....	99
RYSUNEK 30. WYNIKI ŚREDNICH STĘŻEŃ POSZCZEGÓLNYCH ALDEHYDÓW W PRÓBKACH WODNYCH Z WYKORZYSTANIEM TECHNIKI DLLME-SFO.....	101
RYSUNEK 31. STANOWISKO BADAWCZE DO ANALIZY EMISJI ZANIECZYSZCZEŃ Z MATERIAŁÓW OPAKOWANIOWYCH ...	103
RYSUNEK 32. ZDJĘCIA POGŁĄDOWE ZAPROJEKTOWANEJ APARATURY KONTROLNO-POMIAROWEJ DO ANALIZY I POBORU PRÓBEK POWIETRZA POCHODZĄCYCH Z EMISJI ZANIECZYSZCZEŃ PODGRZEWANYCH MATERIAŁÓW OPAKOWANIOWYCH.....	103
RYSUNEK 33. OGÓLNY SCHEMAT IDEOWY OPRACOWANEJ APARATURY .....	104
RYSUNEK 34. PORÓWNANIE ŚREDNICH STĘŻEŃ [UG/M3] POSZCZEGÓLNYCH ALDEHYDÓW POCHODZĄCYCH Z MATERIAŁÓW OPAKOWANIOWYCH .....	107
RYSUNEK 35. ROZKŁAD WARTOŚCI STĘŻEŃ FORMALDEHYDU ZAREJESTROWANYCH W CZASIE, W KTÓRYM BADANO FRAGMENTY MATERIAŁÓW OPAKOWANIOWYCH.....	109
RYSUNEK 36. ZMIANA TEMPERATURY WEWNĄTRZ NACZYŃIA W CZASIE, W KTÓRYM BADANO FRAGMENTY MATERIAŁÓW OPAKOWANIOWYCH .....	109
RYSUNEK 37. APARATURA KONTROLNO-POMIAROWA PRZYSTOSOWANA DO ANALIZ EMISJI SPALIN .....	112
RYSUNEK 38. ZDJĘCIE POGŁĄDOWE STANOWISKA BADAWCZEGO .....	113
RYSUNEK 39. WYKRES STĘŻENIA PYŁU PM1 PRZY PRĘDKOŚCI BIEGU JAŁOWEGO (PIERWSZE 2 MINUTY) I PRZY ZWIĘKSZONEJ PRĘDKOŚCI (OSTATNIE 2 MINUTY).....	114
RYSUNEK 40. WYKRES STĘŻENIA PYŁU PM2,5 NA BIEGU JAŁOWYM (PIERWSZE 2 MINUTY) I PRZY ZWIĘKSZONEJ PRĘDKOŚCI (OSTATNIE 2 MINUTY).....	115
RYSUNEK 41. WYKRES STĘŻENIA PYŁU PM10 NA BIEGU JAŁOWYM (PIERWSZE 2 MINUTY) I PRZY ZWIĘKSZONEJ PRĘDKOŚCI (OSTATNIE 2 MINUTY).....	115
RYSUNEK 42. WYKRES STĘŻENIA CO <sub>2</sub> E PRZY PRĘDKOŚCI BIEGU JAŁOWEGO (PIERWSZE 2 MINUTY) I ZWIĘKSZONEJ PRĘDKOŚCI (OSTATNIE 2 MINUTY).....	115
RYSUNEK 43. WYKRES STĘŻENIA TVOC PRZY PRĘDKOŚCI BIEGU JAŁOWEGO (PIERWSZE 2 MINUTY) I ZWIĘKSZONEJ PRĘDKOŚCI (OSTATNIE 2 MINUTY).....	116
RYSUNEK 44. WYKRES STĘŻENIA HCHO PRZY PRĘDKOŚCI BIEGU JAŁOWEGO (PIERWSZE 2 MINUTY) I WYSOKIEJ PRĘDKOŚCI (OSTATNIE 2 MINUTY).....	116

RYSUNEK 45. LOKALIZACJA STANOWISKA POMIAROWEGO (PM10) .....	117
RYSUNEK 46. APARATURA POMIAROWA STOSOWANA NA STANOWISKU BADAWCZYM - PYŁOMIERZ DUSTTRACK DRX 8533.....	117
RYSUNEK 47 PORÓWNANIE POZIOMU ŚREDNIODOBOWYCH STĘŻEŃ PYŁU PM10 ZAREJESTROWANYCH W KAMPUSIE UNIWERSYTECKIM MORASKO ORAZ NA STACJACH POMIAROWYCH PRZY UL. DĄBROWSKIEGO I POLANKA W OKRESIE ZIMOWYM (GRUDZIEŃ – MARZEC) .....	118
RYSUNEK 48 STĘŻENIE PYŁU PM10 - STACJA POMIAROWA WIOŚ POZNAŃ, UL. DĄBROWSKIEGO.....	118
RYSUNEK 49 STĘŻENIE PYŁU PM10 - STACJA POMIAROWA WIOŚ POZNAŃ, UL. POLANKA .....	119

## 9 Spis tabel

TABELA 1. DOPUSZCZALNE STĘŻENIA BENZO(A)PIRENU I FORMALDEHYDU W POWIETRZU I WODZIE .....	15
TABELA 2. NORMY UNII EUROPEJSKIEJ, PRZYJĘTE TAKŻE PRZEZ POLSKI GŁÓWNY INSPEKTORAT ŚRODOWISKA DLA WYBRANYCH ZANIECZYSZCZEŃ.....	24
TABELA 3. MAKSYMALNE DOPUSZCZALNE POZIOMY KONCENTRACJI WYBRANYCH ZANIECZYSZCZEŃ ZALECANE PRZEZ ŚWIATOWĄ ORGANIZACJĘ ZDROWIA (WHO) .....	25
TABELA 4. MAKSYMALNE DOPUSZCZALNE POZIOMY KONCENTRACJI WYBRANYCH ZANIECZYSZCZEŃ USTANOWIONE PRZEZ AMERYKAŃSKĄ AGENCJĘ OCHRONY ŚRODOWISKA (EPA) .....	26
TABELA 5. KLASYFIKACJA BSP ZE WZGLĘDU NA MASĘ .....	34
TABELA 6. KLASYFIKACJA WEDŁUG CZASU LOTU ORAZ ZASIĘGU .....	35
TABELA 7. KLASYFIKACJA ZE WZGLĘDU NA MAKSYMALNĄ WYSOKOŚĆ LOTU .....	36
TABELA 8. KLASYFIKACJA WEDŁUG OBCIĄŻENIA SKRZYDEŁ (KG/M <sup>2</sup> ) .....	36
TABELA 9. PRZYKŁADY ZASTOSOWAŃ INNYCH ODCZYNNIKÓW DERYWATYZUJĄCYCH .....	57
TABELA 10. WYKAZ APARATURY ANALITYCZNEJ I DROBNEGO SPRZETU .....	64
TABELA 11. SPIS ODCZYNNIKÓW CHEMICZNYCH .....	65
TABELA 12. PORÓWNANIE WŁAŚCIWOŚCI FIZYCZNYCH POSZCZEGÓLNYCH ROZPUSZCZALNIKÓW .....	90
TABELA 13. CHARAKTERYSTYKA WZORCÓW ALDEHYDÓW WYBRANYCH DO BADAŃ .....	92
TABELA 14. PRZYGOTOWANIE POSZCZEGÓLNYCH STĘŻEŃ ROZTWORÓW WZORCOWYCH .....	93
TABELA 15. CZASY RETENCJI DLA POSZCZEGÓLNYCH ALDEHYDÓW I ACETONU.....	95
TABELA 16. GRANICA WYKRYWALNOŚCI I OZNACZALNOŚCI WYBRANYCH ZWIĄZKÓW KARBONYLOWYCH .....	96
TABELA 17. GRANICA WYKRYWALNOŚCI I OZNACZALNOŚCI WYBRANYCH ZWIĄZKÓW KARBONYLOWYCH .....	96
TABELA 18. PORÓWNANIE RÓWNAŃ KRZYWYCH WZORCOWYCH DLA METOD GC/ECD ORAZ GC/MS .....	97
TABELA 19. WYNIKI ŚREDNICH STĘŻEŃ DLA FORMALDEHYDU I ACETALDEHYDU W PRÓBKACH CHEMII PRZEMYSŁOWEJ..	98
TABELA 20. WYNIKI ŚREDNICH STĘŻEŃ DLA FORMALDEHYDU I ACETALDEHYDU W PRÓBKACH SPALANIA PALIW STAŁYCH I CIEKŁYCH. ....	98
TABELA 21. WYNIKI OZNACZEŃ ALDEHYDÓW W PRÓBKACH WODNYCH Z WYKORZYSTANIEM TECHNIKI DLLME-SFO.	100
TABELA 22. WYNIKI ANALIZ PRÓBEK EMISJI ZANIECZYSZCZEŃ POCHODZĄCYCH Z MATERIAŁÓW OPAKOWANIOWYCH..	107
TABELA 23. CHARAKTERYSTYKA TESTOWANYCH MODELI AUT .....	112
TABELA 24. ŚREDNIE WYNIKI POMIARÓW EMISJI SPALIN DLA TESTOWANYCH MODELI AUT .....	113

## Dorobek Naukowy

### Publikacje

- [1] Konieczka, A., Adamski, M., Dąbrowski, A., Dąbrowska, A. (2023). Badanie jakości powietrza z wykorzystaniem czujników elektrochemicznych i technik chromatograficznych. *Przegląd Elektrotechniczny*, 10, 256-259. <https://doi.org/10.15199/48.2023.10.53>
- [2] Brończyk, K., Adamski, M., Dąbrowska, A., Konieczka, A. (2023). Two approaches (GC-ECD and electrochemical sensors signals processing) to the determination of carbonyl compounds as markers of air pollution. In *Proceedings of the 2023 Signal Processing: Algorithms, Architectures, Arrangements, and Applications (SPA)* (pp. 66-70). <https://doi.org/10.23919/SPA59660.2023.10274453>
- [3] Konieczka, A., Adamski, M., Dąbrowski, A., Dąbrowska, A. (2022). Rozproszony system pomiaru zanieczyszczeń powietrza. *Przegląd Elektrotechniczny*, 98(1), 127-130. <https://doi.org/10.15199/48.2022.01.25>
- [4] Dąbrowska, A., Adamski, M., Jankowski, T., Dąbrowski, A. (2020). Environmental quality monitoring with unmanned aircraft vehicle. In *Signal Processing - Algorithms, Architectures, Arrangements, and Applications Conference Proceedings (SPA)*, 2020-September, 128–132. <https://doi.org/10.23919/SPA50552.2020.9241299>
- [5] Adamski, M., Urbaniak, W., Dąbrowska, A., Dąbrowski, A. (2018). Testowanie bezzałogowych statków powietrznych do monitorowania zanieczyszczeń w środowisku. *Przegląd Elektrotechniczny*, 94(9), 14–17. <https://doi.org/10.15199/48.2018.09.03>

### Zgłoszenia patentowe

- [1] Konieczka, A., Adamski, M., Dąbrowski, A., & Dąbrowska, A., *Urządzenie do pomiaru czystości powietrza*, P.442895, 2022-11-21
- [2] Adamski, M., Konieczka, A., Dąbrowski, A., & Dąbrowska, A., *Sposób kalibracji niskokosztowych czujników jakości powietrza*, P.442896, 2022-11-21

### Konferencje międzynarodowe

#### Wystąpienia ustne

- [1] Adamski, M., Dąbrowska, A., Dąbrowski, A., & Konieczka, A. (2022). Analytics of air samples collected with an apparatus coupled to UAV in air quality monitoring. *Signal Processing: Algorithms, Architectures, Arrangements, and Applications (SPA)*, 21-22 September 2022, Poznań, Poland.
- [2] Dąbrowska, A., Dąbrowski, A., Brończyk, K., & Adamski, M. (2022). Sophisticated analytical method for analysis of aldehydes in environmental waters. *ACS Spring 2022*, 20 March 2022, San Diego, USA.
- [3] Dąbrowska, A., Adamski, M., & Dąbrowski, A. (2020). Mobile measuring system for environmental pollution monitoring. *Signal Processing: Algorithms, Architectures, Arrangements, and Applications (SPA)*, 23-25 September 2020, Poznań, Poland. (Nagroda za najlepsze wystąpienie).

## Plakaty

- [1] Agata Dąbrowska, Adam Dąbrowski, Adam Konieczka, Michał Adamski, *Precise, flexible, versatile, and smart air pollution measurements. Arrangement and instrumentation*, ACS (American Chemistry Society) Spring 2022, 24.03.2022, San Diego (USA)

## Konferencje krajowe

### Plakaty

- [1] Konieczka, A., Adamski, M., Dąbrowski, A., Dąbrowska, A., & Jankowski, T. (2021). Rozproszony system pomiaru zanieczyszczeń powietrza. XIX Krajowa Konferencja Elektroniki (KKE), 5–9 września 2021, Darłowo.
- [2] Jankowski, T., Kliczkowski, M., Dąbrowski, A., Adamski, M., & Dąbrowska, A. (2020). Monitoring stężenia pyłu zawieszonego w powietrzu za pomocą bezzałogowego statku powietrznego typu dron. XIX Krajowa Konferencja Elektroniki (KKE), 30 sierpnia–2 września 2020, Darłowo.
- [3] Dąbrowska, A., Adamski, M., Binkowska, I., Kwiecień, A., & Pokora, M. (2020). Zanieczyszczenia identyfikowane w wodach i płynach specjalnego przeznaczenia. XIII Konferencja „Analiza Specjacyjna – Możliwości i Kierunki Rozwoju”, 5–6 marca 2020, Poznań.

## Projekty

Udział w ramach realizacji projektu **Inkubator Innowacyjności 4.0.** realizowanym w Zakładzie Układów Elektronicznych i Przetwarzania Sygnałów Instytutu Automatyki i Robotyki Politechniki Poznańskiej. 02.2021 – 12.2022

## Działalność na rzecz Uczelni

Współprowadzący wykład: „Wykorzystanie bezzałogowych statków powietrznych w ochronie środowiska” w ramach 13 edycji Nocy Naukowców, UAM w Poznaniu - 27.09.2019

## Nagrody

Wyróżnienie za najlepsze wystąpienie na konferencji międzynarodowej: A.Dąbrowska, M.Adamski, A.Dabrowski: Mobile measuring system for environmental pollution monitoring , SPA 2020 Signal Processing, 23-25 September, Poznań, Poland