

# POMIAR STĘŻEŃ WYBRANYCH GAZÓW ŚLADOWYCH W POWIETRZU KRAKOWA

Jarosław BIELEWSKI<sup>1</sup>, Iwona GROMBIK<sup>1</sup>, Ireneusz ŚLIWKA<sup>1</sup>, Krzysztof BARAN<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Instytut Fizyki Jądrowej PAN, ul. Radzikowskiego 152, 31-342 Kraków.

<sup>2</sup>Akademia Górniczo-Hutnicza im. S. Staszica, al. A. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków

[jaroslaw.bielewski@ifj.edu.pl](mailto:jaroslaw.bielewski@ifj.edu.pl)

## STRESZCZENIE

Związki chlorowcowe (*Chlorofluorocarbons-CFCs*) występujące jako gazy śladowe w atmosferze, mają wpływ na ubytek stratosferycznego ozonu oraz na nasilanie się efektu cieplarnianego. Obserwowany natomiast od kilku lat rozwój technologii wodorowych może w przyszłości doprowadzić do wzrostu stężenia wodoru w troposferze (0,5 ppm H<sub>2</sub> w 2002 r.). To z kolei prowadzi do redukcji wolnych rodników OH w atmosferze, co wiąże się ze wzrostem stężenia metanu, trzeciego po parze wodnej i dwutlenku węgla gazu cieplarnianego. W pracy przedstawiono wyniki ciągłych pomiarów stężeń związków chlorowcowych CCl<sub>2</sub>F<sub>2</sub> (F-12), CCl<sub>3</sub>F (F-11), CCl<sub>2</sub>FCClF<sub>2</sub> (F113), CH<sub>3</sub>CCl<sub>3</sub>, CCl<sub>4</sub>, SF<sub>6</sub> oraz wodoru w powietrzu Krakowa w latach 1997-2009. Pokazano również tendencje narostu stężeń tych związków.

## 1. Wprowadzenie

Odkrycie chromatografii, dokonane przed 100 laty w Warszawie na początku ubiegłego wieku dzięki pracom M. S. Cwieta [1] zapoczątkowało rozwój metod analitycznych, pomocnych między innymi w przewidywaniu i zapobieganiu zagrożeniom związanym z rozwojem cywilizacji. Największy wkład w badaniach nad skażeniem środowiska ma chromatografia gazowa, powstała po II wojnie światowej, w latach 50-tych ubiegłego wieku w Anglii, w wyniku prac A. T. Jemsa i A. J. P. Martina [1]. Od tego czasu wśród instrumentalnych metod analizy ilościowej i jakościowej zajmuje ona jedną z czołowych pozycji, jako stosunkowo szybka i czuła fizykochemiczna metoda analityczna.

W 1958 r. Lovelock [2] opracował radiojonizacyjny detektor, nazwany później detektorem wychwytu elektronów (*Electron Capture Detector – ECD*). Pojawienie się detektora ECD pozwoliło, począwszy od lat 60-tych, na śledzenie skażenia środowiska naturalnego człowieka przez związki chlorowcowe. Okazało się, że skażenie biosfery przez te związki w postaci pestycydów czy polichlorowanych bifenyli stale wzrasta i staje się problemem o coraz większym znaczeniu z punktu widzenia jej ochrony [2].

Innym zagrożeniem o skali globalnej, które zostało odkryte w latach 70-tych, w wyniku stosowania detektora ECD w badaniach atmosfery, były związki halogenopochodne tzw. freony [3]. Freony emitowane do troposfery przez przemysł rozpuszczalników, czynników chłodniczych i klimatyzacyjnych oraz przez przemysł kosmetyczny (produkcja dezodorantów), nie ulegają w niej rozpadowi, tylko dyfundują swobodnie do stratosfery. Tam, pod wpływem promieniowania słonecznego ulegają dysocjacji, uwalniając atomy chloru. Te reagując z ozonem powodują jego rozpad, a tym samym ubytek w stratosferze. Hipoteza destrukcji ziemskiej warstwy ozonowej przez freony przedstawiona została po raz pierwszy przez Rowlanda i Molinę w 1974 r. [4].

W latach 70-tych powstało w ramach programu Advanced Global Atmospheric Gas Experiment (AGAGE) szereg stacji pomiarowych [5-6] w różnych punktach na Ziemi, śledzących zmiany stężenia freonów w atmosferze. Hipoteza destrukcji warstwy ozonowej

spowodowała intensyfikację prac badawczych nad tym problemem, które doprowadziły w 1987 roku do ustaleń Protokołu Montrealskiego ograniczających zużycie CFCs.

Obserwowany natomiast od kilku lat rozwój technologii wodorowych, związany z opracowywaniem nowych sposobów pozyskiwania energii, może w przyszłości doprowadzić do wzrostu stężenia wodoru w troposferze (0,5 ppm H<sub>2</sub> w 2002). Dlatego obecnie prowadzone są również badania tendencji zmian stężenia wodoru w powietrzu.

Wzrost stężenia wodoru może prowadzić do redukcji wolnych rodników OH w atmosferze, co wiąże się ze wzrostem stężenia metanu, trzeciego po parze wodnej i dwutlenku węgla gazu cieplarnianego [7].

## 2. Pomiar stężeń związków chlorowcowych i wodoru w powietrzu Krakowa

Wielkość emisji europejskiej freonów tj. freonu F-11 (CFCl<sub>3</sub>), F-12 (CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), F-113 (CCl<sub>2</sub>FCClF<sub>2</sub>), chloroformu (CHCl<sub>3</sub>), 1,1,1-trichloroetanu (CH<sub>3</sub>CCl<sub>3</sub>), czterochloru węgla (CCl<sub>4</sub>), SF<sub>6</sub> i wodoru jest określana na podstawie pomiarów ze stacji Mace Head (Irlandia), pracującej w sposób ciągły w programie AGAGE od 1987 roku. W Europie Środkowej tego typu ciągłe pomiary są prowadzone w Krakowie od 1997 roku, a wodoru od 2007 r.

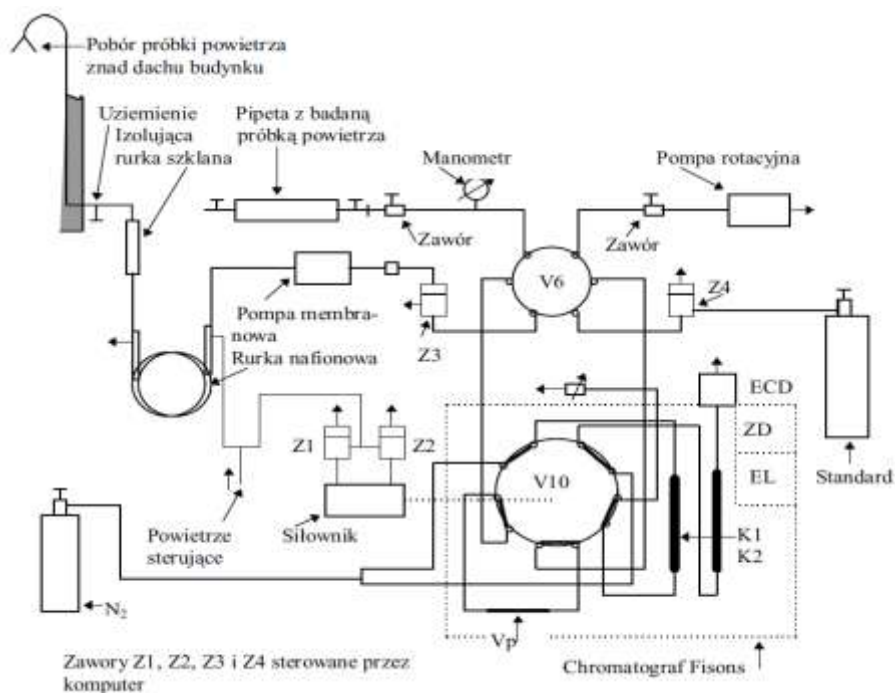
Pomiary stężeń CFCs i SF<sub>6</sub> prowadzone są metodą chromatografii gazowej z zastosowaniem detektora wychwyty elektronów (ECD). Wynika to z faktu że zakres stężeń w jakim występują te związki chlorowcowe w powietrzu jest odpowiedni do możliwości detekcyjnych tego detektora [2]. Stężenie wodoru natomiast mierzone jest z zastosowaniem detektora helowego z wyładowaniem impulsowym (Pulsed Discharge Helium Ionization Detector -PDHID).

Charakterystyczną cechą chromatograficznej metody analitycznej jest uzyskanie na wyjściu kolumny chromatograficznej mieszaniny dwuskładnikowej, składającej się z molekuł gazu nośnego i z molekuł kolejnych składników analitu. Taka sytuacja pozwala na wykorzystanie właściwości fizycznych składników analizowanej próbki, aby ich pojawienie się w detektorze wywoływało w nim generowanie sygnału elektrycznego [2].

### 2.1. Opis układu analitycznego do pomiaru związków chlorowcowych

Do analizy związków chlorowcowych zastosowano chromatograf firmy Fisons serii 8000 wyposażony w detektor wychwyty elektronów (ECD) pracujący w systemie stałego prądu jonizacyjnego [7]. Chromatograf wyposażono w zawór 10-cio drożny V10 napędzany pneumatycznie, do którego przyłączone są kolumny analityczne K1 i K2 pracujące w systemie „back flush”. Zawór 6-cio drożny V6 pozwala na zmianę systemu pracy chromatografu. Kolumny K1 i K2 posiadają odpowiednio długość 0,6 i 3 m, średnicę 4 mm i wypełnione są 10% SP2100 na Supelcoporcie 80/100 mesh. Trójdrożne zawory elektromagnetyczne Z1 i Z2 sterują pracą zaworu 10-cio drożnego, natomiast trójdrożne zawory Z3 i Z4 przełączają zasilanie pętli Vp analizowanym powietrzem lub standardem. Sygnał detektora rejestrowany jest przez komputer, który steruje również pracą zaworów elektromagnetycznych w ustalonym cyklu czasowym.

W 1999 r. układ został rozbudowany o drugi tor pomiarowy zawierający nowe kolumny K1 i K2 o długości odpowiednio 3 i 1 m i o średnicy 4 mm, wypełnione sitem cząsteczkowym 5A, 80-100 mesh, co pozwala na pomiar stężeń SF<sub>6</sub> i F-12. Schemat układu pomiarowego przedstawiono na rys. 1.



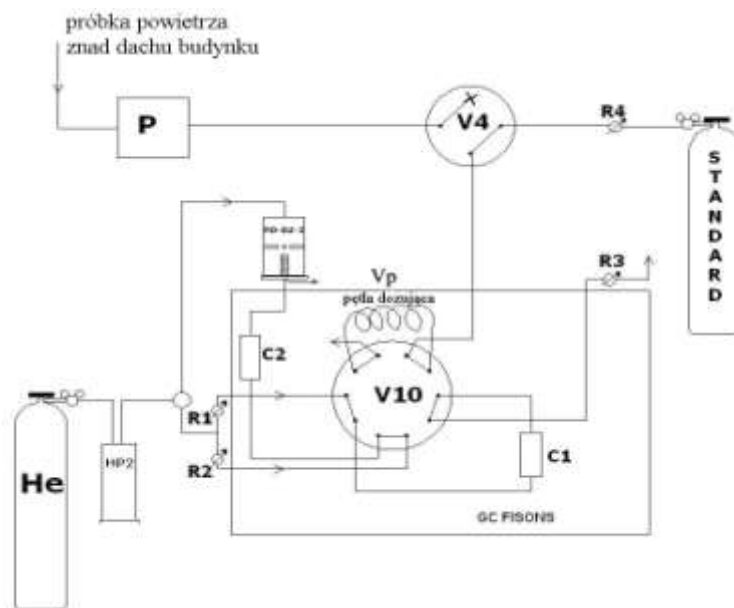
Rys. 1. Schemat układu chromatograficznego do ciągłego pomiaru stężenia związków chlorowcowych i SF<sub>6</sub> w powietrzu Krakowa (opis w tekście)

Próbka powietrza i wzorca dozowana jest naprzemiennie w odstępach 30 minutowych. Chromatogramy próbki powietrza i wzorca zawierają piki freonu F-11, F-113, chloroformu, 1,1,1-trichloroetanu, tetrachlorku węgla (tor B), SF<sub>6</sub> i F-12 (tor A).

## 2.2. Opis układu analitycznego do pomiaru wodoru

Opracowana metoda chromatograficzna oparta jest na zastosowaniu detektora helowego z wyładowaniem impulsowym (PDHID). W skład układu wchodzi również: zawór dziesięciodrożny V10 (Valco), wyposażony w pętlę dozującą, regulatory przepływów R1, R2, R3 oraz kolumny chromatograficzne C1 i C2 wypełnione sitem cząsteczkowym 5A, o długości odpowiednio 3 i 2 m oraz średnicy 1/8 [8]. Schemat układu pomiarowego przedstawiono na rys. 2.

Gazem nośnym oraz gazem zasilającym detektor jest hel 5,0 firmy Linde, dodatkowo oczyszczanym przez oczyszczarkę helową HP2. Strumień helu po przejściu przez oczyszczarkę dzielony jest na trzy strumienie. Jeden z nich stanowi gaz zasilający detektor, natomiast dwa kolejne pełnią rolę gazu nośnego, których przepływ jest regulowany przez regulatory przepływu R1 i R2 [7]. W pozycji „napełniania” pętli dozującej Vp regulator R1 reguluje przepływ gazu nośnego przez kolumnę C1, regulator R2 przez kolumnę C2, natomiast R3 stanowi opór pneumatyczny. Po zmianie pozycji zaworu na „dozowanie” próbka powietrza wprowadzana jest przez strumień helu do szeregowo połączonych kolumn chromatograficznych. Ponieważ jako pierwsze kolumnę opuszczają hel, neon i wodór zastosowano system „back-fluch”. W konsekwencji w kolumnie C1 następuje wstępny rozdział neonu i wodoru, a po przejściu do kolumny C2 i po zmianie pozycji zaworu na pozycję „back-fluch”, całkowity rozdział neonu i wodoru [7].

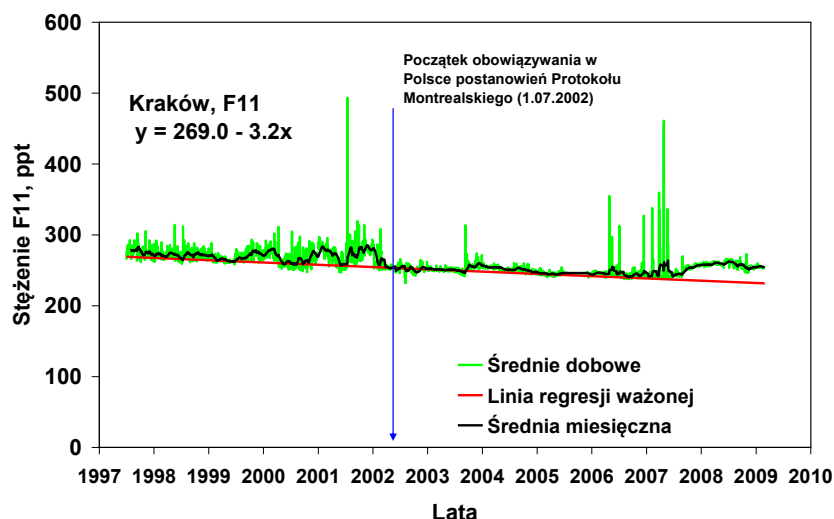


Rys. 2. Schemat układu chromatograficznego do ciągłego pomiaru stężenia wodoru w powietrzu Krakowa (opis w tekście)

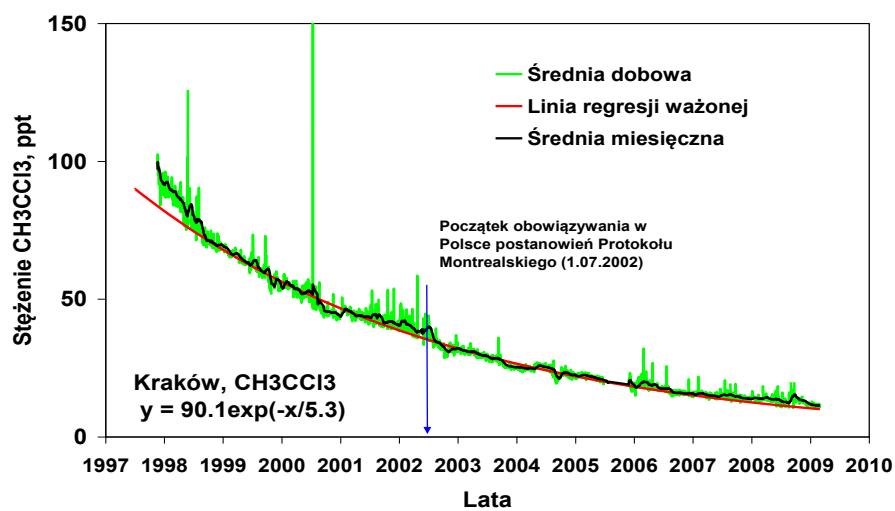
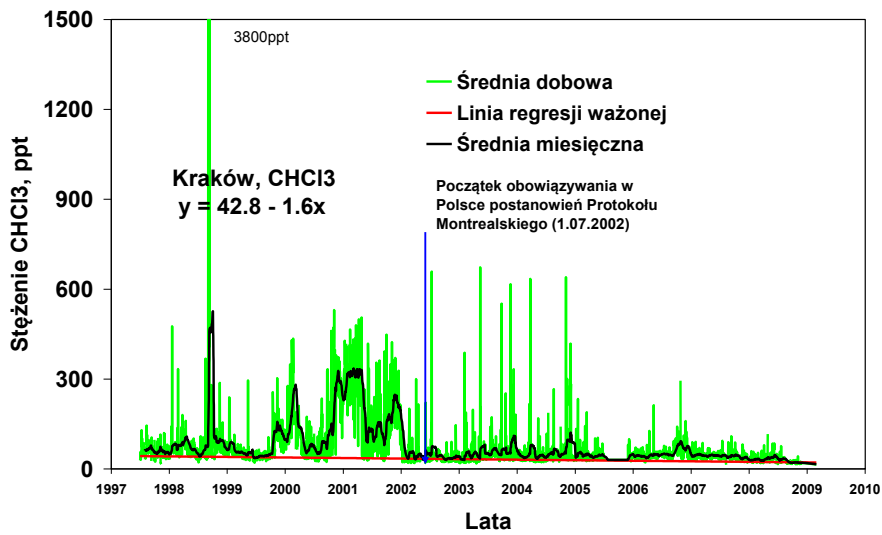
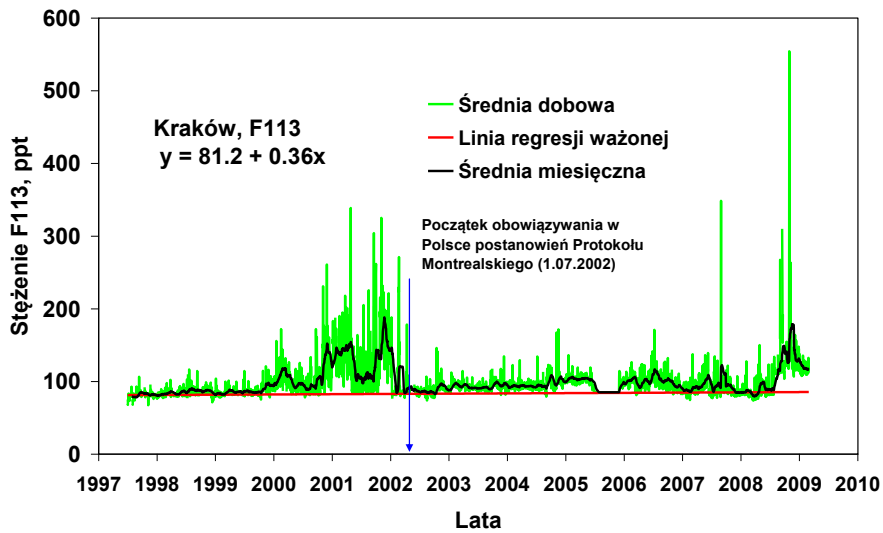
W celu umożliwienia naprzemiennego dozowania próbki wzorca wtórnego i próbki powietrza atmosferycznego, pobieranego z dachu budynku, do układu został dołączony zawór czterodrożny V4 oraz regulator przepływu R4.

### 3. Wyniki pomiarów

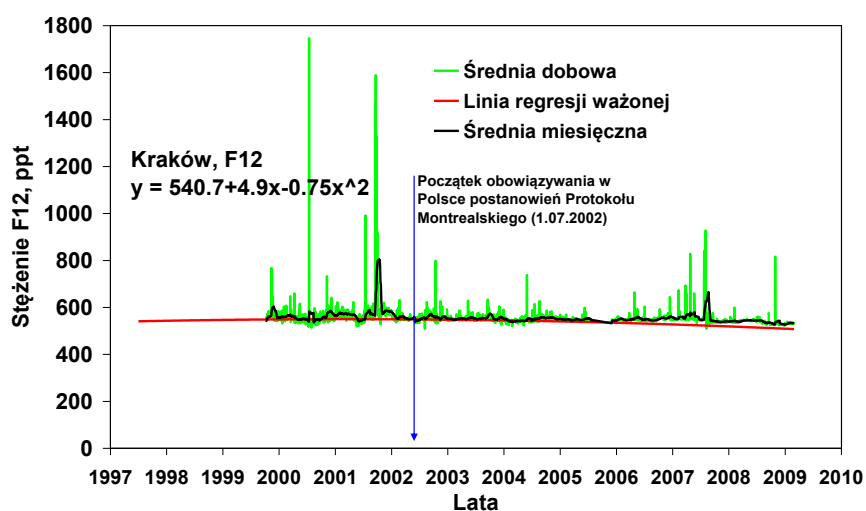
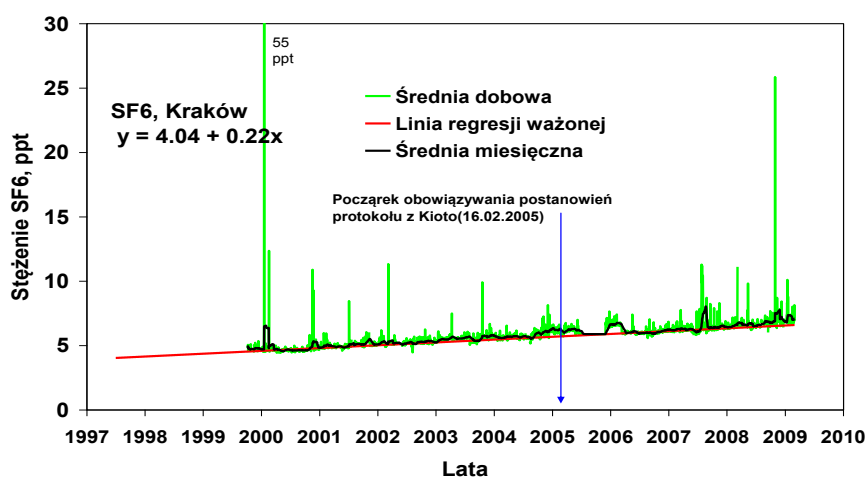
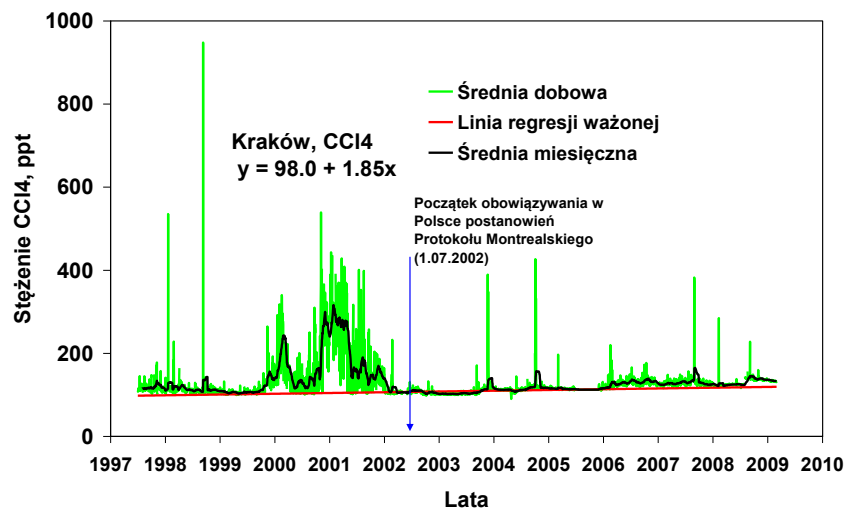
Metoda regresji ważonej pozwoliła na wyznaczenie tendencji stężeń freonu F-11, F-12 [9], F-113 [10], chloroformu [11], 1,1,1-trichloroetanu [12], tetrachlorku węgla [13] i SF<sub>6</sub> [14] w powietrzu Krakowa (rys. 3-5).



Rys. 3. Średnie dobowe i średnie miesięczne stężenia F-11 w powietrzu Krakowa w latach 1997-2009. Linia regresji  $y = ax + b$  obliczona jest metodą regresji ważonej

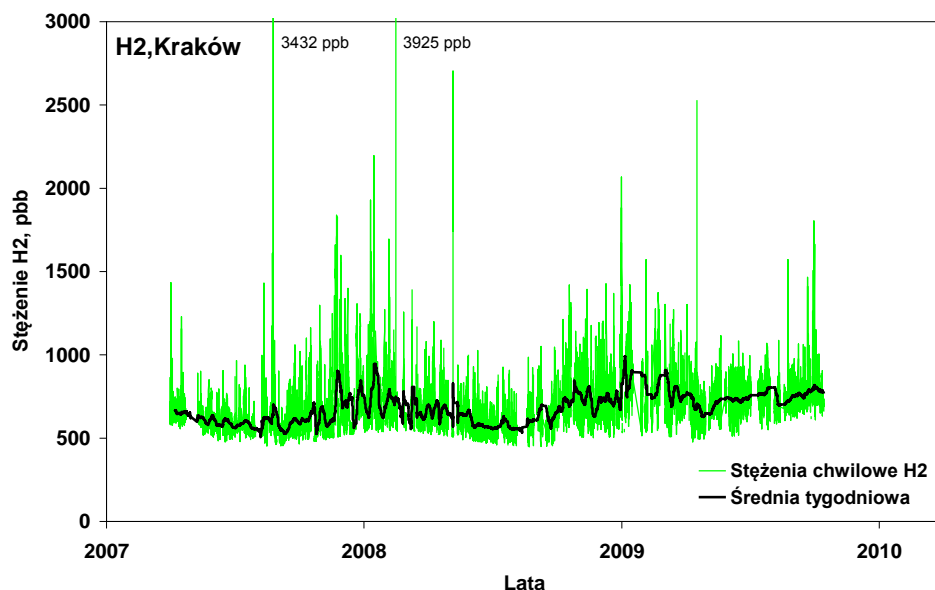


Rys. 4. Średnie dobowe i średnie miesięczne stężenia F-113, CHCl<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>CCl<sub>3</sub> w powietrzu Krakowa w latach 1997-2009. Linia regresji  $y = ax + b$  obliczona jest metodą regresji ważonej



Rys. 5. Średnie dobowe i średnie miesięczne stężenia CCl<sub>4</sub>, SF<sub>6</sub>, F-12 w powietrzu Krakowa w latach 1997-2009. Linia regresji  $y = ax + b$  obliczona jest metodą regresji ważonej

Do obliczenia pojedynczych chwilowych stężeń CFCs, SF<sub>6</sub> i wodoru zastosowano metodę pięciopunktowej interpolacji Lagrange'a, uznaną za najbardziej efektywną przy obecnej stabilności aparatury pomiarowej [15]. Na rysunkach 3-5 przedstawiono wyniki zmian średniego dobowego i średniego miesięcznego stężenia badanych freonów w Krakowie, w latach 1997-2009. Wartości rocznych tendencji dla poszczególnych związków chlorowcowych wyznaczonych metodą regresji ważonej dla funkcji liniowej wyrażonych w ppt/rok przedstawiają się następująco: F-11, -3,2; F-113, +0,4; CHCl<sub>3</sub>, -1,3; CH<sub>3</sub>CCl<sub>3</sub>, -3,5; CCl<sub>4</sub>, +1,9; F-12, -0,6 i SF<sub>6</sub>, +0,22. Dodatkowo na rys. 6 przedstawiono chwilowe i średnie tygodniowe stężenia wodoru w latach 2007-2009.



Rys. 6. Chwilowe i średnie tygodniowe stężenia wodoru w powietrzu Krakowa w latach 2007-2009

Na podstawie rysunków 3-6 można zauważyć, że mierzone stężenia badanych związków cechuje zmienność sezonowa. Związki: F-113, CHCl<sub>3</sub>, CCl<sub>4</sub>, w szczególności wodór (rys. 6), odznaczają się znacznie większą amplitudą sezonową zmian stężeń, niż pozostałe. Zmiany te dobrze widoczne są pomiędzy sezonem zimowym i letnim, jednak wyraźny wzrost stężeń obserwuje się w miesiącach jesienno-zimowych. Można przypuszczać, że obserwowane wzrosty stężeń pochodzą spoza rejonu Krakowa. Możliwe jest, że największe ilości tych związków napływają z rejonu zurbanizowanego Śląska lub nawet spoza Polski tj. Niemiec lub Czech. Dzieje się tak, ponieważ przeważający kierunek napływu mas powietrza w tym regionie Europy to kierunek zachodni. Natomiast zanieczyszczenia napływające z Ukrainy, Białorusi czy Rosji nad rejon Krakowa mają statystycznie mniejszy wpływ na wzrost tych stężeń.

Powyższe wyniki są udokumentowanym doświadczeniem wpływem polityki państwa na stan atmosfery w zakresie stężeń związków CFCs. Badania te pokazują, że w Polsce są respektowane wprowadzone 1.07.2002 r. ograniczenia Protokołu Montrealskiego [16].

#### 4. Podsumowanie

Na podstawie wieloletnich badań uzyskano dane pokazujące, że stężenia CFCs, SF<sub>6</sub> i wodoru w powietrzu Krakowa wykazują tendencję do zmian sezonowych. Najczęściej obserwuje się epizody, których częstotliwość występowania nasila się w okresie jesienno-

zimowym. Okazują się, że największy wkład we wzrost zanieczyszczeń tymi związkami mają masy powietrza docierające z zachodu. Jest to przeważający kierunek napływu mas powietrza w tym regionie Europy.

Z otrzymanych danych pomiarowych dotyczących obserwowanych tendencji badanych związków wynika, że ograniczenia Protokołu Montrealskiego wprowadzone w Polsce 1.07.2002 r. są respektowane.

## Literatura

1. Witkiewicz Z.: Historia i terażniejszość chromatografii. (L-2) Materiały VI Ogólnopolskiej Konferencji Chromatograficznej nt. Chromatografia i inne techniki separacyjne u progu XXI wieku, ISBN 83-88245-00-7, Toruń, 14 -17 września 1999.
2. Śliwka I.: Detektor wychwytu elektronów – podstawy teoretyczne i przykłady zastosowań. Raport IFJ PAN Nr.1924/AP, [www.ifj.edu.pl/reports/2003.html](http://www.ifj.edu.pl/reports/2003.html), 2003.
3. Śliwka I., Lasa J., Nowogrodzka D.: Dziesięć lat (1997-2007) pomiaru stężeń związków chlorowcowych w powietrzu Polski Południowej w świetle postanowień Protokołu Montrealskiego. Monografie Wydziału Inżynierii Mechanicznej i Robotyki AGH w Krakowie, Nr. 35, ISBN: 83-89772-27-2, 2007.
4. Molina M.J., Rowland F. S.: Stratospheric sink for chlorofluoromethanes: Chlorine atom catalyzed destruction of ozone. *Nature*, 1974, 249, 810-812.
5. Strona Internetu: <http://cdiac.esd.ornl.gov/ndps/alegage.html>
6. Prinn R.G. et al. 2000: A history of chemically and radiatively important gases in air deduced from ALE/GAGE/AGAGE. *J.Geophys.Res.*, 2000, 105 (D14), 17751 – 17792
7. Grombik I.: Opracowanie chromatograficznej metody ciągłego pomiaru stężenia wodoru w powietrzu. Praca doktorska IFJ PAN, [www.ifj.edu.pl/edu/dr/archiwum.php](http://www.ifj.edu.pl/edu/dr/archiwum.php), 2008.
8. Grombik I., Śliwka I.: Zastosowanie detektora PDHID w chromatograficznej metodzie ciągłego pomiaru stężenia wodoru w powietrzu. *Inżynieria i Ochrona Środowiska*, 2007, vol. 10, nr 2, 117-129, ISSN 1505-3695.
9. Cunnold D.M. et al.: GAGE/AGAGE measurements indicating reduction in global emission of CCL3F and CCL2F2 in 1992 – 1994. *J. Geophys. Res.*, 1997, vol. 102, No D1, 1259-1269.
10. Fraser P. et al.: Life-time and emission estimates of 1,1,2-trichlorotrifluoroetane (CFC-113) from daily global background observations June 1982 to June 1994. *J. Geophys. Res.*, 1996, vol. 101, No D7, 12585-12599.
11. Khail M.A.K. and Rasmussen R.A.: Atmospheric chloroform. *Atmos. Environ.*, 1999, 33, 1151-1158.
12. Prinn R. et al.: Global average concentration and trend for hydroxyl radicals deduced from ALE/GAGE trichloroethane (methyl chloroform) data for 1978-1990. *J. Geophys. Res.*, 1992, vol. 97, No D2, 2445-2461.
13. Simmonds P.G. et al.: Global trends and emission estimates of CCL4 from in situ background observations from July 1978 to June 1996. *J. Geophys. Res.*, 1998, vol. 103, No.D13, 16017-16027.
14. Maiss M. H. & Brenninkmeijer C. A. M.: Atmospheric SF<sub>6</sub>, trends, sources and prospects. *Environ. Sci. Technol.*, 1998, 32, 3077-3086.
15. Lasa J. & Śliwka I.: Stability examination of the response of a GC equipped with an ECD working in a constants current mode. *Anal. Chem. (Warsaw)*, 2001, 46, 421-431.
16. Ustawa z dnia 2 marca 2001 o postępowaniu z substancjami zubażającymi warstwę ozonową (Dz. U. Nr. 52, poz. 537, podpisana 1.07.2002).