



# Ocena stężenia całkowitej rtęci gazowej (TGM) na terenie stacji tła regionalnego Granica-KPN (województwo mazowieckie, Polska) w latach 2010–2011

*Grzegorz Majewski*

*Szkoła Główna Gospodarstwa Wiejskiego, Warszawa*

*Piotr Oskar Czechowski*

*Akademia Morska, Gdynia*

*Artur Badyda*

*Politechnika Warszawska*

*Małgorzata Kleniewska, Andrzej Brandyk*

*Szkoła Główna Gospodarstwa Wiejskiego, Warszawa*

## 1. Wstęp

Związki rtęci znajdujące się w powietrzu atmosferycznym stanowią jedną z najistotniejszych przyczyn wielu chorób układu nerwowego zarówno u dzieci jak i u osób dorosłych. Do organizmu przenikają wraz z wdychanym powietrzem, wchłaniają się również przez skórę. Występowanie przez dłuższy okres nawet niskich stężeń związków rtęci w powietrzu atmosferycznym jest powodem niemożliwych do odwrócenia zmian patologicznych komórek nerwowych kory mózgowej, a szczególności ma to wpływ na ośrodek wzroku. W powietrzu atmosferycznym rtęć występuje w trzech formach: TGM (Total Gaseous Mercury – całkowita rtęć gazowa  $Hg^0$ ), RGM (Reactive Gaseous Mercury – reaktywna dwuwartościowa rtęć gazowa  $Hg^{2+}$ ) i TPM (Total Particulate Mercury – rtęć zaadsorbowana na cząstkach pyłu) [9, 10]. Naturalne wartości rtęci

w środowisku atmosferycznym mieszczą się w przedziale 1–4 ng·m<sup>-3</sup>, w rejonach południowo-oceanicznych wartości stężeń są niższe (około 1 ng·m<sup>-3</sup>), zaś w rejonie północno-oceanicznym stężenia rtęci gazowej przyjmują wyższe wartości około 2 ng·m<sup>-3</sup>. Znacznie wyższe wartości związków tego pierwiastka rejestrowane są w pobliżu zakładów przemysłowych, elektrowni oraz fabryk. Wartości stężeń w tych miejscach niejednokrotnie przekraczają 1000 ng·m<sup>-3</sup>. W Europie stężenie całkowitej rtęci gazowej (TGM) mieści się w przedziale od 1,6 do 2,4 ng·m<sup>-3</sup> [8], według innych źródeł wartości te mogą być wyższe i dochodzić nawet do 6,20 ng·m<sup>-3</sup> [5], a na terenach zanieczyszczonych nawet do 33,9 ng·m<sup>-3</sup> [6, 10].

Ze względu na znaczną toksyczność, niezwykle mobilność i zdolność do biokumulacji rtęci istotny jest stały monitoring wartości stężeń tego pierwiastka w środowisku atmosferycznym. Od dłuższego czasu prowadzone są pomiary stężenia rtęci w różnych częściach świata. W Polsce wykonuje się je sporadycznie. Dopiero od 1 stycznia 2010 roku rozpoczęto pierwsze automatyczne pomiary całkowitej rtęci gazowej (TGM) w powietrzu na terenie województwa mazowieckiego, w miejscowości Granica.

W pracy, ciąg pomiarów stężenia rtęci na stacji w Granicy z lat 2010–2011 posłużył do estymacji modelu identyfikującego wpływ wybranych wyników pomiarów, zarówno imisyjnych jak i meteorologicznych na stężenia całkowitej rtęci gazowej (TGM) w powietrzu atmosferycznym. W związku z ograniczoną do dwóch lat liczbą pomiarów, podjęto także wstępną próbę oceny czynników sezonowych.

## 2. Materiał i metody

Pracę oparto na wynikach pomiarów prowadzonych na stacji monitoringu jakości powietrza atmosferycznego Granica-KPN ( $\lambda_E$  20°27'20"  $\varphi_N$  52°17'09.088", wys. n.p.m. 72,0 m), zlokalizowanej w miejscowości Granica (województwo mazowieckie). Stacja znajduje się w południowo-zachodniej części Kampinoskiego Parku Narodowego. Na stacji wykonywane są pomiary następujących zanieczyszczeń powietrza: dwutlenku siarki (SO<sub>2</sub>), dwutlenku azotu (NO<sub>2</sub>), ozonu (O<sub>3</sub>) i pyłu zawieszonego PM<sub>10</sub>. W styczniu 2010 roku rozpoczęto na stacji za pomocą analizatora Tekran (model 2537A) pomiary stężenia całkowitej rtęci gazowej (TGM).

W analizie uwzględniono oprócz mierzonych na stacji stężeń zanieczyszczeń powietrza również elementy meteorologiczne (temperatura powietrza „T”; natężenie promieniowania słonecznego „Prom”; wilgotność względna powietrza „f”, prędkość wiatru „v”; ciśnienie atmosferyczne „C”). W analizie uwzględniono także klasyfikację typów cyrkulacji Lityńskiego (Lit.) z podziałem na 27 typów.

Dane pomiarowe (średnie dobowe) z lat 2010–2011 posłużyły do estymacji modelu identyfikującego wpływ wybranych wyników pomiarów, zarówno imisyjnych jak i meteorologicznych na stężenia całkowitej rtęci gazowej w powietrzu atmosferycznym. Przed budową modelu dane poddano diagnostyce, tak by wyeliminować tzw. błędy grube oraz potencjalne pozostałe nieprawidłowości, takie jak np. błędy w przesyle informacji. Wykonano szczegółową analizę synergii czynników w dziedzinie częstotliwości. Ograniczeniem wszystkich analiz była niewielka długość ciągu wyników pomiarowych (dwa lata), która determinuje dobór metodologii ilościowej do badania. Do analiz zastosowano analizę składowych głównych (Principal Component Analysis, PCA), oraz ścieżkę modelową GRM (Generalised Regression Models). Do analizy wykorzystano program statystyczny STATISTICA.

## 2.1. Analiza składowych głównych

Idea analizy składowych głównych polega na ortogonalnej transformacji układu badanych zmiennych w zbiór nowych nieobserwowanych zmiennych, które są liniowymi kombinacjami zmiennych obserwowanych, co można zapisać w postaci układu równań:

$$Y_l = w_{1l}X_1 + w_{2l}X_2 + w_{3l}X_3 + w_{pl}X_p = \sum_{j=1}^p w_{jl}X_j, \quad l=1, \dots, j$$

gdzie:

$Y_l$  – kolejne składowe główne, będące nieobserwowalnymi czynnikami powstałymi poprzez złożenia liniowe rzeczywistych zmiennych,

$w_{jl}$  – wartości ładunków składowych pomiędzy  $j$ -tą zmienną rzeczywistą a  $l$ -tą składową główną,

$X_1$ – $X_p$  – rzeczywiste pomiary,

Celem analizy składowych głównych jest dekompozycja zmienności wyznaczonej dla wielowymiarowego zbioru obserwacji zmiennych losowych na nowy zbiór składowych w taki sposób, że pierwsza składowa główna wyjaśnia możliwie największą część pozostałej zmienności. Nowe, przetworzone zmienne  $Y_l$  noszą nazwę składowych głównych, współczynniki  $w_{jl}$  w równaniu powyżej nazywane są ładunkami składowymi. Zmienne składowe są złożeniem zmiennych rzeczywistych i zawierają pewną część informacji wnoszonej przez poszczególne zmienne. W tym sensie mają one charakter cech syntetycznych lub metacech. Są one nieskorelowane między sobą (ortogonalne), a ponadto unormowane (suma kwadratów współczynników przy danej składowej jest równa jeden). Ważną własnością dla interpretacji jest możliwość wyrażenia współczynników przy składowych w postaci korelacji pomiędzy zmiennymi rzeczywistymi a składowymi, postaci:

$$r_{jl} = w_{jl} \sqrt{\lambda_l},$$

gdzie:

$r_{jl}$  – korelacja pomiędzy  $j$ -tą zmienną rzeczywistą a  $l$ -tą składową główną,

$w_{jl}$  – wartość ładunku składowego pomiędzy  $j$ -tą zmienną rzeczywistą a  $l$ -tą składową główną,

$\lambda_l$  – wariancja kolejnej składowej głównej.

Suma wariancji składowych jest równa ogólnej wariancji zmiennych. Poszczególne składowe wiążą, poprzez współczynniki  $w_{jl}$ , tożsame z systemem wag, zmienne rzeczywiste. Ujęcie to umożliwia związanie rzeczywistych czynników w syntetyczne cechy, zgodnie z wagą jaką mają metacechy w kształtowaniu całego zjawiska. Poszczególne czynniki mają różny udział w składowych, dzięki czemu możliwa jest szczegółowa analiza wewnętrznej struktury kształtującej zjawisko, począwszy od złożień najsilniej kształtujących zjawisko, aż po złożenia mające mniejszy znaczenie niż pojedyncza zmienna rzeczywista (te złożenia, dla których wartość własna jest mniejsza od jedności). Podejście to można również rozumieć jako pewnego rodzaju model regresji wielu zmiennych, przy czym znaczenie wag  $w_{jl}$  jest inne niż parametrów strukturalnych modelu regresyjnego. Ważnym jest, że nowe zmienne którymi są składowe

główne, mogą być stosowane w analizie jako nowy układ pierwotny zmiennych niezależnych, w którym nie występuje zjawisko współliniowości, w dalszym modelowaniu technikami regresyjnymi czy też modelowaniu ekonometrycznym.

### 3. Wyniki badań

Wyniki pomiarów stężenia całkowitej rtęci gazowej (TGM) na stacji pomiarowej Granica-KPN przedstawiono w tabeli 1. Średnie dobowe stężenie rtęci gazowej zmieniało się w całym okresie pomiarowym od  $0,86 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$  do  $3,22 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ . Zaobserwowano sezonową zależność stężenia TGM, w półroczu chłodnym stężenie TGM było wyższe w porównaniu do sezonu letniego. Średnie stężenie TGM w sezonie chłodnym (sezon grzewczy) wyniosło  $1,64 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$  (wartość mediany –  $1,60 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ ), natomiast w letnim  $1,41 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$  (wartość mediany –  $1,40 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ ). Średnie stężenie TGM z lat 2010–2011 wyniosło  $1,52 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$  (wartość mediany –  $1,48 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ ) i jest ono bardzo zbliżone do wartości tłowych uzyskanych w innych europejskich krajach [11]. Na stacjach w innych obszarach Polski rejestrowane są znacznie wyższe wartości stężenia TGM. Na stacjach Hel, Sopot i Gdynia średnie stężenie TGM z lat 1997–2002 wyniosło  $2,3 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$  [2]. Znacznie wyższe średnie stężenie TGM uzyskano z pomiarów przeprowadzonych na stacji pomiarowej tła w Katowicach –  $3,1 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$  [12], oraz w miastach aglomeracji Górnego Śląska gdzie wyniosło ono od  $2,4 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$  na stacji w Tychach (w mieście o najwyższym stopniu uciepłowienia w regionie) do  $4,6 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$  na stacji zlokalizowanej w Dąbrowie w strefie przemysłowej [9]. Niskie poziomy stężenia rtęci gazowej na stacji w Granicy zlokalizowanej w południowo-zachodniej części Kampinoskiego Parku Narodowego wskazują, że na obszarze badań nie ma istotnych dużych źródeł emisji tego zanieczyszczenia (np. zakłady przemysłowe, elektrownie). W sezonie grzewczym, w warunkach meteorologicznych niesprzyjających dyspersji zanieczyszczeń, przy wyższej emisji rtęci z procesów spalania, występują wyższe stężenia TGM. Do lokalnych źródeł emisji mogących wpływać na poziom stężenia TGM na stacji można zaliczyć wieś Koszówka (paleniska domowe) położoną ok. 2 km na południowy wschód od stacji oraz budynki administracji KPN (posiadające własną kotłownię). Na stan zanieczyszczenia powietrza w Granicy mają także wpływ emisje z najbliższych dużych miast: Warszawy na wschodzie, Sochaczewa na południowym-zachodzie, Żyrardowa na południu.

**Tabela 1.** Statystyki opisowe dwuletniej serii pomiarowej stężenia TGM na stacji Granica-KPN (2010–2011)

**Table 1.** Descriptive statistics of a two-year measurement series of TGM concentration at the Granica-KPN station (2010–2011)

Parametr statystyczny	TGM [ng·m <sup>-3</sup> ]		
	Rok	Półrocze chłodne	Półrocze ciepłe
Średnia arytmetyczna	1,52	1,64	1,41
Minimum	0,86	0,86	0,86
Maksimum	3,22	3,22	2,28
Maksimum 1-h	3,67	3,67	2,30
Mediana	1,48	1,60	1,40
Odchylenie standardowe	0,31	0,37	0,18

### 3.1. Analiza ilościowa

#### a) Wstępna analiza danych

Szeregi wyników pomiarowych, w których występowały braki w danych, poddano interpolacji tak, aby możliwe było przeprowadzenie obliczeń modelowych [4]. Rozkłady ciągów braków w danych pozwoliły na interpolację przy wykorzystaniu metody średniej arytmetycznej uwzględniającej sezonowość miesięczną (tab. 2). Obliczenia zostały wykonane przy wykorzystaniu systemu Statistica oraz Eco Data Miner – dedykowanego inżynierii środowiska systemu analitycznego [3].

Przed przystąpieniem do identyfikacji modelu, niezbędnym jest wykonanie wstępnej analizy współzależności, następnie złożenia czynników tak by w procesie identyfikacji można było precyzyjnie wskazać strukturę przyczynowo-skutkową. Korelacje całkowite wyników pomiarów rtęci z pozostałymi wynikami pomiarów w całym okresie pomiarowym zestawiono w tabeli 3.

Wyniki pomiarów rtęci najsilniej związane są, parami, z pomiarami NO<sub>2</sub> (0,59), PM<sub>10</sub> (0,53) oraz SO<sub>2</sub> (0,48). Spośród czynników meteorologicznych najsilniejszy związek zaobserwować można z natężeniem promieniowania słonecznego (-0,34) oraz temperaturą powietrza (-0,31). Związki pomiarów rtęci z prędkością wiatru oraz typem cyrkulacji wg. Lityńskiego nie są statystycznie istotne (tab.3). Współzależności te są zmienne w zależności od sezonu w analizowanych latach, co przed-

stawia rysunek 1. Dla stężeń  $\text{NO}_2$  współzależność ta zmienia się od +0,09 w sezonie ciepłym 2011 roku do 0,58 w sezonie chłodnym 2010 roku. Silnym wahaniom podlega również korelacja rtęci z  $\text{O}_3$  (od -0,01 w sezonie chłodnym 2010 roku do -0,57 w sezonie chłodnym 2011) oraz z temperaturą powietrza (od 0,04 w sezonie chłodnym 2011 do +0,35 w sezonie ciepłym 2011 roku). Tak wysokie amplitudy zmian wskazują na potencjalnie silny wpływ sezonowości w okresach pomiarowych (ciepły i chłodny). Wyniki wskazują na konieczność zwrócenia uwagi na to zjawisko w modelu. Aby potwierdzić ten fakt i móc precyzyjnie zidentyfikować sezonowość niezbędnym jest posiadanie serii pomiarowych, z co najmniej trzech do pięciu cykli, co w przypadku pomiarów rocznych oznacza minimum trzy lata pomiarów. W chwili obecnej, jako że są to pierwsze badania tego rodzaju, długość serii nie przekracza dwudziestu czterech miesięcy. Wydaje się zasadnym rekomendowanie dalszych pomiarów, tak by móc w przyszłości zweryfikować wszystkie tezy postawione w niniejszym opracowaniu, nazwijmy je obrazowo pilotażowym.

**Tabela 2.** Rozkłady ciągów braków danych

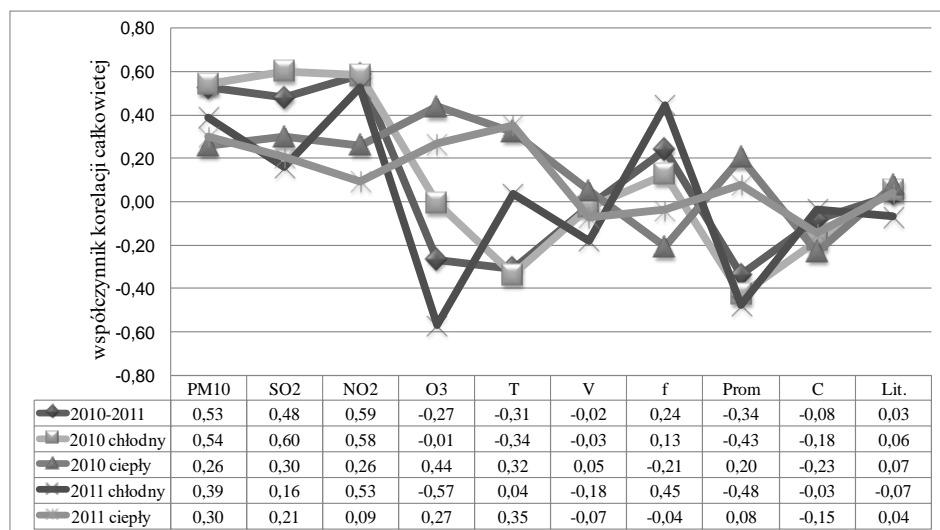
**Table 2.** Distributions of series of the lack of data

Nb(i)/ni *	TGM	PM <sub>10</sub>	SO <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub>	O <sub>3</sub>	T	V	f	Pro m	C	Lit.
1	1	6	3	3	3	2	3	2	2	1	
2	3	3	6	5	5	4	4	4	4	1	
3										1	
4		1	1	1	1						
5	1			1						1	
10	1				1						
14	1										
18					1						
39			1								
Razem braków	36	16	58	22	45	10	11	10	10	11	0
% po- praw- nych	95,1 %	97,8 %	92,1 %	97,0 %	93,8 %	98,6 %	98,5 %	98,6 %	98,6 %	98,5 %	100,0 %

\*długości ciągów braków danych.

**Tabela 3.** Korelacje całkowite wyników pomiarów rtęci z pozostałymi wynikami pomiarów w całym okresie pomiarowym, 2010–2011**Table 3.** Total correlations of mercury measurement results with the remaining measurement results in the whole measurement period

TGM	PM <sub>10</sub>	SO <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub>	O <sub>3</sub>	T	V	f	Prom	C	Lit.	n
	0,53*	0,48*	0,59*	-0,27*	-0,31*	-0,02	0,24*	-0,34*	-0,08*	0,03	730

\*oznaczone współczynniki korelacji są istotne z  $p < .05000$ **Rys. 1.** Korelacje całkowite wyników pomiarów rtęci z pozostałymi wynikami pomiarów z podziałem na sezony, 2010–2011**Fig. 1.** Total correlations of mercury measurement results with the remaining measurement results broken down by seasons, 2010–2011**b) Analiza składowych głównych – PCA**

W tabeli 4 zestawiono korelacje pomiarów rzeczywistych ze składowymi głównymi. Wartości i znaki elementów korelacji ładunków czynnikowych mówią o sile i kierunku wpływu poszczególnych zmiennych na główne składowe. Wyniki pomiarów stężeń rtęci są najsilniej, wprost proporcjonalnie, związane z wynikami pomiarów stężeń NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, PM<sub>10</sub> oraz odwrotnie proporcjonalnie z temperaturą powietrza i natężeniem promieniowania słonecznego. Wzrostom stężenia rtęci towarzyszy wzrost stężeń PM<sub>10</sub>, SO<sub>2</sub> oraz NO<sub>2</sub>, przy spadku temperatury powietrza i natężenia promieniowania słonecznego. Tworzą złożenie



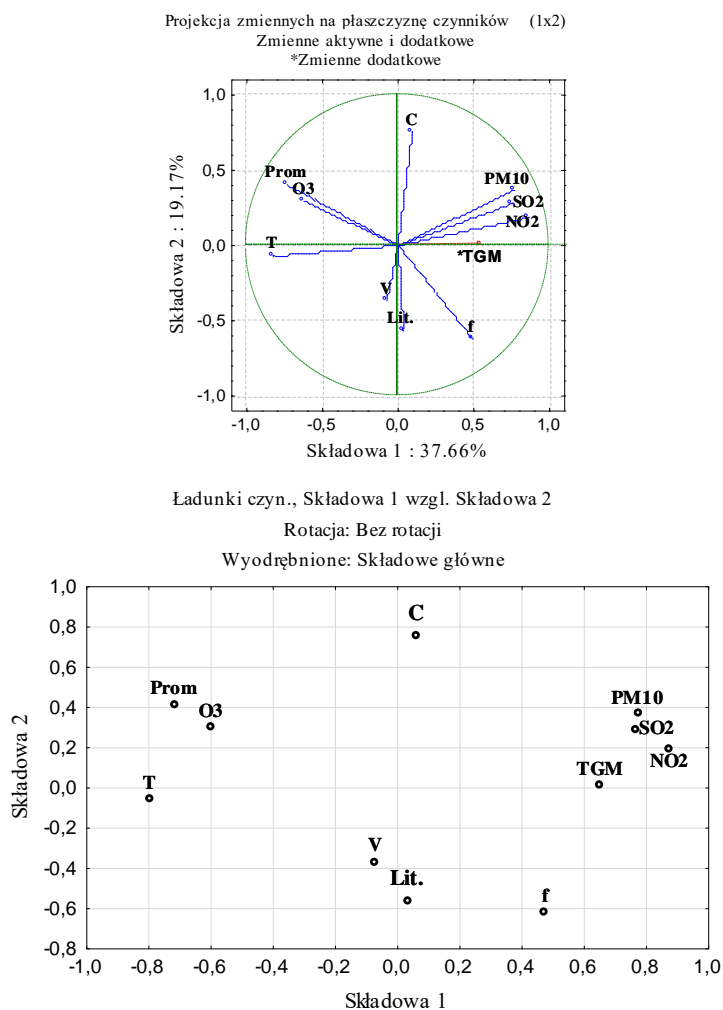
główne (Składowa 1), które wyjaśnia ponad 37% całkowitej zmienności układu pomiarowego. Drugorzędnym złożeniem jest kontrast pomiędzy wilgotnością powietrza (-0,62) a ciśnieniem atmosferycznym (+0,76), który to wyjaśnia kolejne nieco ponad 17% zmienności. Trzecim ważnym złożeniem, w oparciu zarówno o kryterium Kaisera jak i Cattela, jest składowa trzecia. Tworzy je w głównej mierze kontrast pomiarów prędkości wiatru (-0,70) do ozonu (0,61). Najsilniej zaznaczonym udziałem są pomiary prędkości wiatru. Wreszcie czwartym i ostatnim złożeniem znaczącym jest związek prędkości wiatru (0,49) z pozostałymi pomiarami. Trudno tu wyodrębnić przejrzystą strukturę. Złożenie to jest związane z poszczególnymi pomiarami z odpowiednimi wagami przy zmiennych, proporcjonalnie co do modułu wartości. Pierwsza składowa główna odzwierciedla spalanie jako najważniejsze źródło, druga, trzecia i czwarta warunki meteorologiczne. Łącznie cztery pierwsze składowe wyjaśniają nieco ponad 77% wariancji całego układu, co jest wartością znaczącą i wskazuje na kluczowe ich znaczenie w zjawisku. Ilustracją modelu jest rzut przestrzeni dziesięciowymiarowej na płaszczyznę, gdzie wszystkie złożenia są przejrzysto ukazane (rys. 2).

**Tabela 4.** Identyfikacja złożów czynników (model PCA; korelacje  $r_{ij}$ ),

**Table 4.** The identification of relationships between factors (PCA model,  $r_{ij}$ ),

	Składowa 1	Składowa 2	Składowa 3	Składowa 4
TGM	<b>0,655815</b>	0,010778	0,146608	-0,349115
PM <sub>10</sub>	<b>0,777348</b>	0,362181	0,126527	-0,238938
SO <sub>2</sub>	<b>0,767506</b>	0,280942	0,354426	-0,040074
NO <sub>2</sub>	<b>0,879251</b>	0,185185	0,071724	-0,189518
O <sub>3</sub>	-0,594968	0,298647	<b>0,617565</b>	-0,012800
T	<b>-0,792926</b>	-0,060906	-0,156533	-0,393391
V	-0,068110	-0,368882	<b>0,703551</b>	<b>0,489428</b>
f	0,477689	<b>-0,621075</b>	-0,435224	0,086807
Prom	<b>-0,714060</b>	0,414398	0,035559	-0,388458
C	0,065098	<b>0,755548</b>	-0,254856	0,345313
Lit,	0,034551	-0,561222	0,333538	-0,447328
War.wyj.*	4,127368	1,916769	1,436022	1,088734
Udział	0,375215	0,174252	0,130547	0,098976

\*Wariancja wyjaśniona (wartość własna macierzy korelacji).



**Rys. 2.** Rzut na przestrzeń dwuwymiarową wyników budowy modelu PCA złożeń czynników

**Fig. 2.** Projection of component assumptions of PCA model on two-dimensional space

### c) Identyfikacja modelu GRM

Do identyfikacji wpływu czynników imisyjnych i meteorologicznych na stężenie rtęci gazowej wykorzystano ogólny model regresji

GRM (Generalised Regression Model). Jest to ścieżka identyfikacji pozwalająca na przeprowadzenie regresji krokowej, z uwzględnieniem metod ogólnego modelu liniowego. Pozwala na budowanie modeli dla układów zawierających efekty o wielu stopniach swobody dla predyktorów jakościowych jak również dla układów zawierających efekty o pojedynczych stopniach swobody, dla predyktorów ciągłych. W modelu GRM zostały zaimplementowane techniki identyfikacji modeli metodą krokową i metodą najlepszego podzbioru regresji dla układów analizy wariancji (ANOVA), analizy regresji i analizy kowariancji (ANCOVA). Model GRM wykorzystuje w ogólnym modelu liniowym metody najmniejszych kwadratów do identyfikacji modeli oraz do estymacji i testowania hipotez dotyczących efektów uwzględnionych w modelu końcowym. W wyniku procesu identyfikacji modelu metodą krokową postępującą otrzymano model końcowy (tab. 5 i 6). Za pomocą modelu GRM zidentyfikowano wszystkie zmienne, które w sposób istotny kształtują poziom stężenia rtęci w powietrzu. Model GRM wskazuje na występowanie sezonowości w okresach miesięcznych oraz łącznie jako interakcji: roku i miesięcy.

**Tabela 5.** Model końcowy GRM; Podsumowanie regresji wielorakiej dla zmiennej: TGM; estymacja krokowa postępująca

**Table 5.** Final GRM model; summary of the multiple regression for the variable: TGM; forward step-wise estimation

	SS	df	MS	F	p
Wyraz wolny	3,097	1	3,097	106,926	0,000
PM <sub>10</sub>	0,411	1	0,411	14,179	0,000
SO <sub>2</sub>	0,333	1	0,333	11,491	0,001
NO <sub>2</sub>	2,048	1	2,048	70,704	0,000
T	3,886	1	3,886	134,155	0,000
f	0,714	1	0,714	24,641	0,000
Prom	0,140	1	0,140	4,819	0,028
Miesiąc	14,497	11	1,318	45,499	0,000
Rok*Mieciąc	5,989	11	0,544	18,795	0,000
Błąd	20,305	701	0,029		

gdzie: SS – suma kwadratów, df – liczba stopni swobody, MS – wariancja, F – statystyka Fishera Snedecora; p – poziom istotności.

**Tabela 6.** Ocena dopasowania modelu**Table 6.** Assessment of model fit

TGM	Wiel. R	Wiel. R <sup>2</sup>	Skor. R <sup>2</sup>	F	p
	0,841	0,707	0,696	60,5	0,000

gdzie: Wiel.R – współczynnik korelacji wielorakiej, Wiel.R<sup>2</sup> – współczynnik determinacji; Skor.R<sup>2</sup> – skorygowany współczynnik determinacji.

#### 4. Podsumowanie i wnioski

W pracy przedstawiono wynik dwuletniej serii pomiarowej stężenia całkowitej rtęci gazowej (TGM) w powietrzu atmosferycznym z jedynej stacji pomiarowej prowadzącej tego typu pomiary w województwie mazowieckim – stacji Granica-KPN.

Średnie stężenie TGM z lat 2010–2011 wyniosło 1,52 ng·m<sup>-3</sup> i jest ono bardzo zbliżone do wartości tłowych uzyskanych w innych europejskich krajach. Zaobserwowano sezonową zależność stężenia TGM, w półroczu chłodnym stężenie TGM było wyższe w porównaniu do sezonu letniego.

Istniejąca od 2010 roku jedyna stacja pomiarowa w województwie mazowieckim rtęci TGM jest niewystarczająca dla dokładnego rozpoznania pola emisji tego zanieczyszczenia i powinna objąć swoim zasięgiem również Miasta w których poziom emisji zanieczyszczeń jest zdecydowanie większy niż w obrębie analizowanej stacji pomiarowej. Dotyczy to przede wszystkim miast powiatowych m.in.: Warszawa, Radom, Siedlce, Żuromin i Ciechanów. W miastach tych rejestrowane poziomy pyłu PM<sub>10</sub> jak i innych zanieczyszczeń są kilkukrotnie wyższe niż na stacji w Granicy [7], a zatem i poziom emisji rtęci może być znacznie wyższy. Warto przy tym wspomnieć, że w warunkach miejskich wykazuje się również wyższe ryzyko zachorowalności na choroby układu oddechowego w porównaniu z osobami zamieszkującymi na obszarach wiejskich [1]. Wydaje się więc celowym, aby jednocześnie monitorować w tych miejscach również stężenia rtęci, zwłaszcza że jej negatywny wpływ na zdrowie człowieka jest od dawna znany.

Uzyskane wyniki identyfikacji modelu PCA i GRM pozwalają na wyciągnięcie następujących, syntetycznych, wniosków końcowych:

1. Zastosowane modele PCA i GRM wskazują, że kluczowymi czynnikami kształtującymi poziomy stężenia rtęci TGM są pył zawieszony PM<sub>10</sub>, zanieczyszczenia gazowe: SO<sub>2</sub> i NO<sub>2</sub>, oraz parametry meteoro-

- logiczne: temperatura powietrza, wilgotność względna powietrza i natężenie promieniowania słonecznego.
2. Indeks zjawiska, jakim jest pierwsza składowa główna identyfikuje to złożenie jako najsilniejsze i najważniejsze, przy czym zaznacza się odwrotnie proporcjonalny wpływ temperatury powietrza i natężenia promieniowania słonecznego.
  3. Model GRM wskazuje na występowanie sezonowości w okresach miesięcznych oraz łącznie jako interakcji: roku i miesięcy, co znajduje potwierdzenie w modelu PCA poprzez „rozłożenie” oddziaływania rzeczywistych czynników w kolejnych składowych głównych np. Ozon związany jest w różnym stopniu z trzema pierwszymi składowymi (-0,6 z Składową 1, 0,3 z Składową 2 oraz 0,62 z Składową 3) a nie tylko z pierwszą / jedną. Model PCA jest złożeniem liniowym w obrębie każdej składowej osobno a te z kolei będąc ortogonalne względem siebie wyjaśniają kolejne części wariancji całkowitej.
  4. Zmienne: ozon, prędkość wiatru i ciśnienie atmosferyczne nie są związane z indeksem zjawiska, tj. z pierwszą składową. Związane są z kolejnymi składowymi głównymi, co może wskazywać na silną nieliniowość związku lub też występowanie sezonowości.
  5. W chwili obecnej do budowy modelu posłużyły dane z okresu dwóch lat: 2010 i 2011, co jest zbyt małą liczbą obserwacji, aby pozwalała ona na w pełni stabilną identyfikację sezonowości (minimum 5 powtarzalnych okresów) oraz dalszych złożań czynników, tj. kolejnych składowych głównych, które wskazywać mogą nie tyle na brak związku pomiarów z rtercią, co na ich nieliniowy charakter lub też silne uzależnienie od różnego rodzaju wpływów sezonowych, takich jak np. wahania roczne, sezonowe czy miesięczne.

## Literatura

1. **Badyda A.J., Dąbrowiecki P., Lubiński W., Czechowski P.O., Majewski G.:** *Exposure to Traffic-Related Air Pollutants as a Risk of Airway Obstruction.* Advances in Experimental Medicine and Biology, 755, 35–45 (2013).
2. **Beldowska M., Falkowska L., Lewandowska A.:** *Poziom stężenia gazowej rtęci we wdychanym powietrzu w strefie brzegowej Zatoki Gdańskiej.* Ochrona powietrza w teorii i praktyce pod red. J. Koniecznyńskiego. IPIŚ PAN w Zabrze, Zabrze, 13–22 (2006).

3. **Czechowski P.O., Kraszewski A., Badyda A., Majewski G.:** *Ocena jakości wyników danych pomiarowych z sieci monitorującej stan atmosfery: studium porównawcze wybranych metod klasycznych i metodologii opartej na estymatorach odpornych.* Ochrona powietrza w teorii i praktyce pod red. J. Koniecznyńskiego. IPIŚ PAN w Zabrze, Zabrze, 2010.
4. **Czechowski P.O.:** *Mechanizmy oceny jakości danych pomiarowych w koncepcji systemu analitycznego Eco Data Miner.* Instytut Transportu Morskiego, Gdańsk, 2009.
5. **Kock H.H., Bieber E., Ebinghaus, Spain T.G., Thees B.:** *Comparison of long-terms and seasonal variations of atmospheric mercury concentrations at the two European costal monitoring stations Mace Head, Ireland, and Zingst, Germany.* Atmospheric Environment 39 (Issue 39), 7549–7556 (2005).
6. **Lynam M.M., G.J. Keeler G.J.:** *Source-receptor relationships for atmospheric mercury in urban Detroit, Michigan.* Atmospheric Environment 40, 17, 3144–3155 (2006).
7. **Majewski G., Przewoźniczuk W.:** *Study of Particulate Matter Pollution in Warsaw Area.* Polish Journal of Environmental Studies, 18, 2 (2009).
8. **Pirrone N.:** *Mercury research in Europe: towards the precipitation of the new EU air quality directive. W: 11 Annual International Conference on Heavy Metals in Environment.* Eds. Nriagu J.O. University of Michigan, School of Public Health, Ann Arbor, MI, 2000.
9. **Pyta H., Zajusz R., Grzegorzczak M.:** *Rtęć gazowa całkowita i związana z pyłem zawieszonym w powietrzu na Górnym Śląsku.* Ochrona powietrza w teorii i praktyce pod red. J. Koniecznyńskiego. IPIŚ PAN w Zabrze, Zabrze, 257–270 (2010).
10. **Schroder W. H., Munthe J.:** *Atmospheric Mercury – an overview.* Atmospheric Environment, 29, 809–822 (1998).
11. **Wängberg I., Munthe J.:** *Atmospheric mercury in Sweden, Northern Finland and Northern Europe.* Results from National Monitoring and European Research. Report IVL, Göteborg, Sweden, 2001.
12. **Zielonka U., Nowa B.:** *Zmiany zawartości całkowitej gazowej rtęci TGM oraz rtęci zaadsorbowanej na cząstkach pyłu TPM na stacji monitoringu jakości powietrza w Katowicach.* Rtęć w środowisku. Identyfikacja zagrożeń dla zdrowia człowieka. red. L. Falkowska. Fundacja Rozwoju Uniwersytetu Gdańskiego, Gdańsk, 33–40 (2010).

## **Estimation of Total Gaseous Mercury (TGM) Concentration at the Regional Background Station in Granica-KPN (Mazovia Province, Poland), 2010–11**

### **Abstract**

The study presents measurement results of the concentration of total gaseous mercury (TGM) in the atmospheric air of 2010–2011 coming from the only measurement station in the Mazovia Province, the Granica-KPN station ( $\lambda_E$  20°27'20"  $\varphi_N$  52°17'09.088"). A series of measurement results of mercury concentration was used to estimate the model which identifies the influence of chosen measurement results, both imission and meteorological ones, on concentrations of gaseous mercury in the atmospheric air. Due to the number of measurements limited to 2 years, the study made an attempt to perform an initial evaluation of seasonal factors.

The analyses used included: the Principal Component Analysis (PCA) and a path for the Generalised Regression Model (GRM).

Average concentration of TGM in 2010–2011 amounted to 1.52 ng·m<sup>-3</sup> which is very close to the background values obtained in other European countries. Seasonal dependence of TGM concentration was observed; in the cold half-year the TGM concentration was higher compared to the summer season.

The obtained results of identifying the PCA and GRM models enable presenting the following synthetic, final conclusions:

1. The employed models of PCA and GRM show that key factors which shape mercury concentration are the following: suspended dust PM<sub>10</sub>, gaseous pollutants: SO<sub>2</sub> and NO<sub>2</sub>, and meteorological parameters: air temperature, relative humidity of air and solar radiation intensity.
2. The index of the phenomenon, i.e. the first principal component, identifies this relationship as the strongest and most significant, but it is worth noting that there occurs inversely proportional influence of air temperature and solar radiation intensity.
3. The GRM model shows the occurrence of seasonality in monthly periods and in total as an interaction of the year and the months, which is further confirmed in the PCA model through "distribution" of the effect of specific factors over successive principal components. Ozone, for instance, is connected with the first three components to a different degree (-0.6 with Component 1, 0.3 with Component 2 and 0.62 with Component 3) and not with the first or only one of the components. The PCA model is a linear relationship within each component separately and the relationships, being orthogonal to each other, account for successive parts of the total variance.

4. The variables: ozone, wind velocity and atmospheric pressure are not related to the index of the phenomenon, i.e. to the first component. They are related to next principal components, which may prove a strong irregularity of the relationships or the occurrence of seasonality.
5. To build the model, the study used data from a period of two years: 2010 and 2011. It does not give a sufficient number of observations for stable identification of seasonality (at least 5 repetitive periods) and further correlations of factors, i.e. successive principal components. Those components may indicate not so much the absence of measurement correlations with mercury, but a non-linear character or a strong dependence on various seasonal influences, such as yearly, seasonal or monthly fluctuations.