

POWIETRZE A BIOGAZ



Instytut Oceanologii PAN, Sopot
Pracownia Chemicznych Zanieczyszczeń Morza
<http://www.iopan.gda.pl/MarPoLab/>



Wetlands
Algae
Biogas



Projekt współfinansowany ze środków
Europejskiego Funduszu Rozwoju Regionalnego
w ramach Programu Współpracy Transgranicznej
Południowy Bałtyk 2007-2013

Dtp: CTS, Sopot, ul. Mickiewicza 25C

SOPOT 2012

POWIETRZE

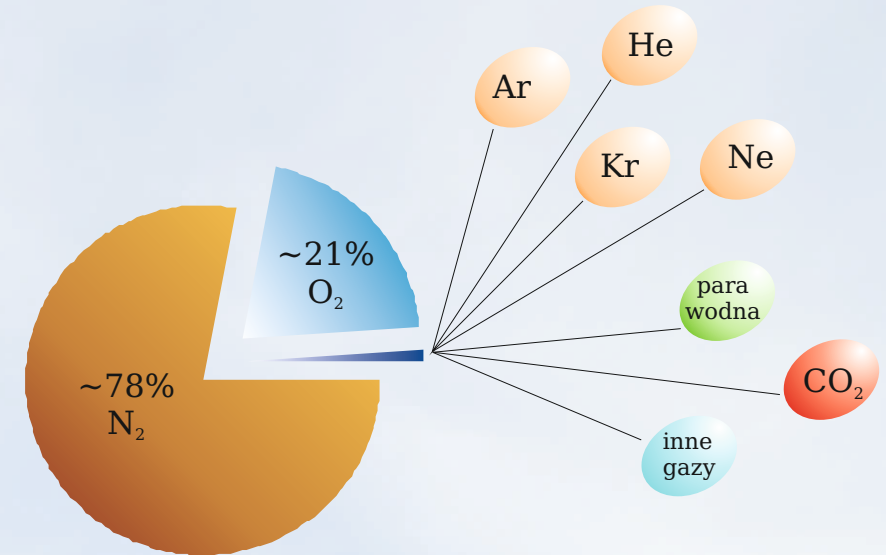
Ziemię otacza cienka, w porównaniu z jej rozmiarami, warstwa powietrza zwana **atmosferą** (gr. *atmos* = gaz, opary i *sphaira* = sfera, warstwa) (Zdj. 1). Dzięki atmosferze niebo w dzień ma piękny, niebieski kolor, bez niej byłoby czarne. Najniższa, najgęstsza warstwa atmosfery, ta w której żyjemy, ma grubość do 15 km i nazywana jest troposferą.



Zdj. 1. Ziemia z widoczną atmosferą (zdjęcie satelitarne NASA udostępnione przez Pracownię Teledetekcji Morza IO PAN)

Skład powietrza

Powietrze jest mieszaniną bezbarwnych, bezwonnych gazów, głównie azotu (N_2) i tlenu (O_2) (Rys.1).



Rys. 1. Składniki powietrza

- gazy szlachetne: argon (Ar), hel (He), krypton (Kr), neon (Ne)
- dwutlenek (dیتlenek) węgla (CO_2)
- głównie: metan (CH_4), tlenki azotu (N_2O , NO_2), dwutlenek (dیتlenek) siarki (SO_2), ozon (tritlen, tlen trójatomowy) (O_3)

W powietrzu mogą unosić się również:

- woda w fazie ciekłej - drobne krople wody (chmury lub mgły);
- materia w fazie stałej - kryształki lodu (chmury), pyły organiczne i nieorganiczne (cząstki gleby, kryształki soli, pył wulkaniczny), drobnoustroje, zarodniki roślin i grzybów.

Zanieczyszczenia

W powietrzu mogą też występować **zanieczyszczenia** (Tab.1), czyli pierwiastki, związki chemiczne i cząstki materii, które **dostają się do atmosfery w wyniku działalności człowieka**, zmieniając w sposób niekorzystny jej naturalne właściwości (Konwencja, 1979).

Zanieczyszczenia mogą być:

- w stanie gazowym, np. chlor (Cl_2), amoniak (NH_3);
- w stanie ciekłym, np. krople ropy naftowej i jej pochodnych, krople roztworów pestycydów;
- w stanie stałym, np. cząstki sadzy;
- agregaty o mieszanym stanie skupienia i składzie chemicznym;
- pierwotne - takie jakie dostały się do atmosfery;
- wtórne - powstałe w wyniku różnych procesów, np. reakcji fotochemicznych;
- wytwarzane przez człowieka, które nie występują w przyrodzie, np. freony (CFC), sztuczne radionuklidy (np. Cs-137);
- powstające w wyniku działalności człowieka, ale także w wyniku procesów naturalnych, np. dwutlenek węgla (CO_2), metan (CH_4), dwutlenek siarki (SO_2), dwutlenek i podtlenek azotu (NO_2 i N_2O), ozon (O_3).

Źródła zanieczyszczeń powietrza

Źródła zanieczyszczeń mogą być lokalne (np. zakłady chemiczne emitujące gazy i pyły). Najważniejsze jednak w skali globalnej to spalanie różnego rodzaju paliw kopalnych do celów przemysłowych, komunalnych i transportowych, spalanie śmieci i odpadów (zwłaszcza tworzyw sztucznych), wypalanie traw, samozapłony hałd na wysypiskach śmieci, odory z oczyszczalni ścieków.

Tab. 1. Przykłady zanieczyszczeń powietrza

Zanieczyszczenie	Właściwości
dwutlenek siarki (SO_2); produkt spalania paliw zawierających siarkę, na powietrzu utlenia się do SO_3 (z wodą tworzy kwas siarkowy)	SO_2 - bezbarwny gaz o ostrym, duszącym zapachu, trujący, bakterio- i pleśniobójczy SO_3 - białe opary
tlenki azotu (N_xO_y , x, y = 1, 2); tlenek - NO szybko utlenia się do dwutlenku - NO_2 , wywołują tzw. smog	NO_2 - brunatny gaz o ostrym zapachu, podobnym do chloru, silnie trujący
tlenek węgla (CO), tzw. czad; produkt niepełnego spalania	bezbarwny gaz, bez zapachu, łączy się trwale z hemoglobina
wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA, ang. PAHs) np. benzo(a)piren - B(a)P; produkty niecałkowitego spalania	związki stałe w temperaturze pokojowej, w powietrzu - w kroplach ropopochodnych lub związane z sadzą, popiołem, rakotwórcze
ozon (O_3)	bezbarwny gaz, o świeżym zapachu powietrza po burzy, toksyczny, bakterio- i pleśniobójczy, używany do dezynfekcji
pyły różnego pochodzenia	zależnie od pochodzenia i składu chemicznego

Najbardziej toksyczne, mutagenne i rakotwórcze związki, w tym dioksyny i furany, powstają ze spalania tworzyw sztucznych (np. plastikowych butelek, odpadów płyt z laminatów, ram okiennych lakierowanych i plastikowych) oraz impregnowanych odpadów drewnianych, kartonów, ilustrowanych czasopism. Przykładowe związki, które wydzielają się przy spalaniu tworzyw sztucznych oprócz CO_2 , CO i NO_2 podaje Tabela 2.

Tab. 2. Produkty spalania tworzyw sztucznych - przykłady

Tworzywo	Produkty rozkładu i spalania
Polichlorek winylu (PCW, ang. PVC)	chlorowodór (HCl), dioksyny, furany, chlorek winylu ($\text{CH}_2=\text{CHCl}$), węglowodory aromatyczne
Poliuretany (PU)	dwuizocyjanki, cyjanowodór (HCN)
Poliamid (PA)	cyjanowodór (HCN)
Polistyren (PS)	monomery, dimery i trimery styrenu (winylobenzenu $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}_2$)
Polietylen (PE)	etylen ($\text{CH}_2=\text{CH}_2$), węglowodory

Wdychanie oparów wydzielających się podczas żarzenia i spalania tworzyw sztucznych może doprowadzić do ostrego zatrucia, a nawet śmierci, już po kilku minutach. Spalanie tworzyw sztucznych w paleniskach domowych i na wolnym powietrzu powoduje co najmniej 1000 razy większą emisję toksyn niż spalanie w spalarniach śmieci.

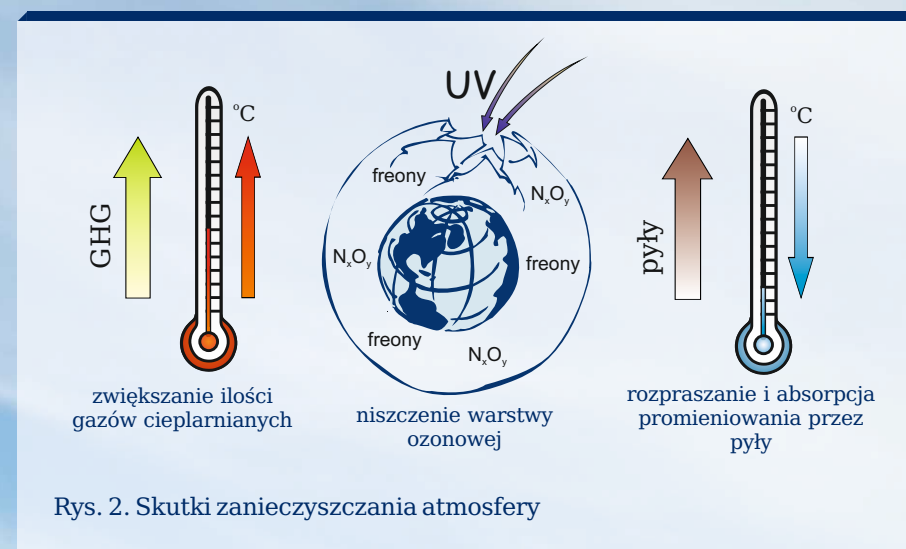
Oddziaływanie zanieczyszczeń

Wielorakie i skomplikowane procesy, które zachodzą w atmosferze mają zasadniczy wpływ na klimat oraz życie na Ziemi.

Wpływ na klimat

Na klimat Ziemi wpływają m.in. gazy cieplarniane (ang. GHG - greenhouse gas), które pochłaniają promieniowanie w zakresie podczerwieni, a następnie z opóźnieniem, oddają je otoczeniu. Atmosfera zachowuje się więc jak szklarnia - akumuluje ciepło i reguluje temperaturę na Ziemi (Rys. 2).

Efekt cieplarniany jest zjawiskiem naturalnym i niezbędnym dla życia na Ziemi. Źle się dzieje, jeżeli zmieniają się proporcje lub rodzaj gazów cieplarnianych i równowaga w atmosferze zostaje zakłócona (ICCP, 2007).



O wpływie danego gazu cieplarnianego decyduje jego ilość i trwałość w atmosferze oraz zdolność do pochłaniania promieniowania w zakresie podczerwieni. Najważniejszą rolę odgrywa tutaj para wodna, gdyż jest jej najwięcej. Inne główne gazy cieplarniane, to: CO_2 , CH_4 , N_2O ; CH_4 jest gazem cieplarnianym oddziałującym ponad 20, a N_2O ponad 300 razy silniej niż CO_2 .

Wpływ na zdrowie

Zanieczyszczenia powietrza, wpływają na zdrowie ludzi (Rys. 3). Zakładając nawet, że oddychamy płytko, to i tak w ciągu doby wdychamy $\sim 10 \text{ m}^3$ powietrza, a wraz z nim wszystko, co zawiera. Oddychamy także przez skórę wchłaniając nie tylko tlen, ale i zanieczyszczenia. Oddychanie przez nos powoduje usuwanie części zanieczyszczeń.

Najbardziej niebezpieczny pył to ten o średnicy mniejszej od $10 \mu\text{m}$ (PM_{10}), który dostaje się do dróg oddechowych ludzi i zwierząt, zatyka aparaty szparkowe służące do oddychania roślinom i jest przenoszony na bardzo duże odległości. Im mniejsze są cząstki pyłu tym łatwiej i głębiej wnikają do organizmu i tym dłużej wędrują w atmosferze zanim opadną na Ziemię. Dlatego ostatnio zaczyna się mierzyć także koncentrację pyłu o średnicy mniejszej od $2,5 \mu\text{m}$ ($\text{PM}_{2,5}$); dla porównania średnia grubość włosa człowieka wynosi $70 \mu\text{m}$.

Zanieczyszczenia atmosfery działają bardzo negatywnie na zdrowie człowieka, czego dowodzą coraz szerzej zakrojone badania, prowadzone w różnych miejscach na świecie.

Szczególnie narażone są dzieci, nawet jeszcze przed narodzeniem, gdyż organizm dziecka się rozwija. Dzieci oddychają dwa razy częściej i bardziej intensywnie niż dorośli.



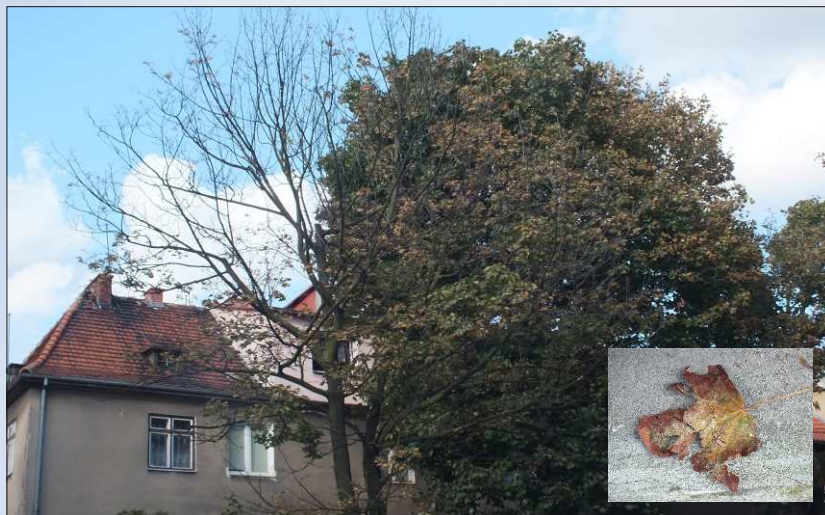
Rys. 3. Wpływ zanieczyszczeń powietrza na zdrowie człowieka

Stwierdzono np., że zanieczyszczenia znacznie zwiększają wpływ pyłków roślin na powstawanie astmy. Same pyłki w czystym powietrzu bardzo rzadko są przyczyną takich dolegliwości.

Zwierzęta i rośliny także są wrażliwe na działanie zanieczyszczeń powietrza (Zdj. 2). Na przykład NO_2 , CO_2 i SO_2 rozpuszczają się w kroplach wody w powietrzu i opadają na Ziemię w postaci „kwaśnego deszczu”. W rezultacie, pomimo deszczu, rośliny żółkną i obumierają.

Około 25 % związków biogenicznych azotu dociera do Bałtyku drogą atmosferyczną, a w zeutrofizowanych zbiornikach wodnych powstaje H_2S (siarkowodór) i CH_4 (Zdj.3).

To są tylko wybrane, nieliczne z wielu możliwych przykładów.



Zdj. 2. Drzewa przy ulicy o dużym natężeniu ruchu samochodowego, 06.09.2011

Fot. Pracownia Chemicznych Zanieczyszczeń Morza IO PAN

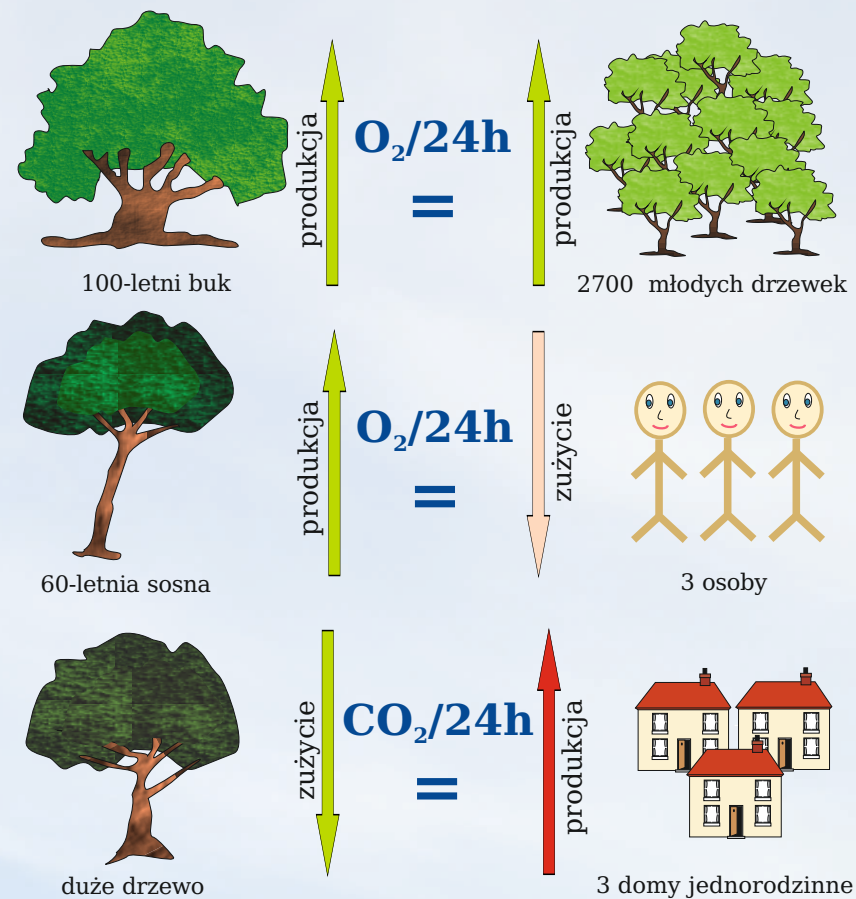


Zdj. 3. Skutki eutrofizacji Zatoki Gdańskiej, 07.07.2011

Fot. Pracownia Chemicznych Zanieczyszczeń Morza IO PAN

Oczyszczanie atmosfery

Na **usuwanie** CO_2 z atmosfery mają wpływ przede wszystkim **rośliny**, które w procesie fotosyntezy wiążą CO_2 i wydzielają O_2 . Rośliny usuwają także z powietrza inne zanieczyszczenia. Najbardziej skuteczne są stare drzewa (Rys.4) oraz fitoplankton w morzach i oceanach.



Rys. 4. Udział drzew w oczyszczaniu atmosfery - przykłady

Na podstawie: Kosmala (2005)

Zmieniające się układy atmosferyczne powodują nie tylko przenoszenie, ale i koncentrację zanieczyszczeń w niektórych rejonach.

Zanieczyszczenia są też usuwane z atmosfery wraz z opadami suchymi (pył) i mokrymi (deszcz i śnieg). Cząstki pyłu są jądrami kondensacyjnymi, wokół których gromadzą się cząsteczki wody. Powiększające się krople stają się coraz cięższe i zaczynają opadać, rozpuszczając po drodze zanieczyszczenia i zbierając drobniejsze cząstki pyłu. Szczególnie efektywny w oczyszczaniu powietrza jest śnieg, co widać dopiero gdy topnieje (Zdj. 4).



Zdj. 4. Topniejący śnieg, 13.01.2011

Fot. Pracownia Chemicznych Zanieczyszczeń Morza IO PAN

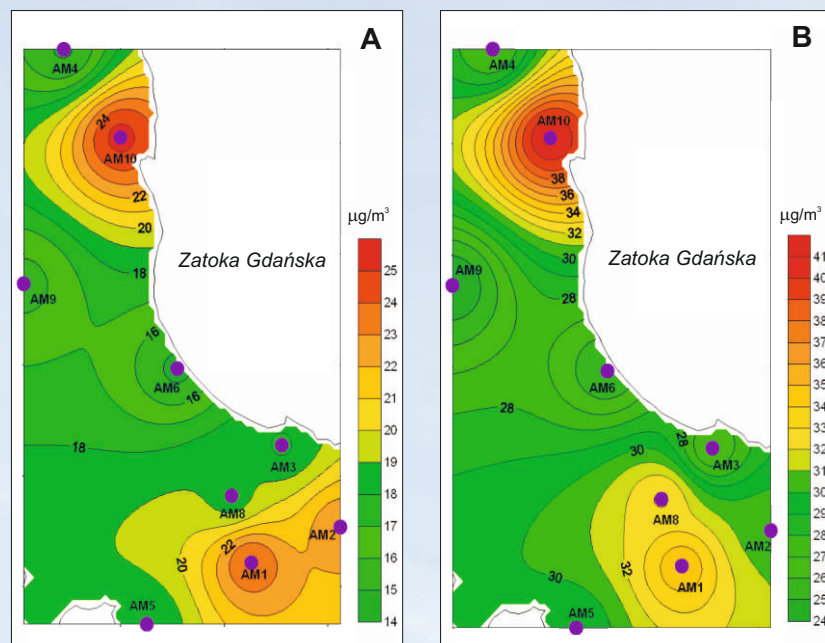
Akty prawne - monitoring

W 1979 roku podpisano w Genewie konwencję w sprawie transgranicznego zanieczyszczania powietrza na dalekie odległości, która weszła w życie w 1983 roku. Do tej konwencji przystąpiło 51 państw, głównie europejskich (Polska w 1988), ale także z Ameryki Północnej i Azji. Państwa (sygnatariusze) zobowiązały się do monitoringu stanu powietrza (EMEP - www.emep.int).

Obecnie w Polsce za monitoring powietrza odpowiada Główny Inspektorat Ochrony Środowiska (GIOŚ - www.gios.gov.pl), który ma oddziały wojewódzkie (WIOŚ). Składane są raporty ze stanu środowiska, źródeł i ładunków zanieczyszczeń składane są do agend UE (Komisji Europejskiej i Europejskiej Agencji Środowiska - EEA). Po przekroczeniu norm zostają nałożone kary przez odpowiednie instytucje UE. Polska zajmuje wysoką pozycję pod względem emisji zanieczyszczeń powietrza; np. w najnowszym raporcie EMEP - 2011 (dane z 2009 roku) zajmujemy trzecie miejsce po Ukrainie i Rosji pod względem emisji B(a)P.

W województwie pomorskim monitoring powietrza prowadzony jest także przez IMGW oraz Fundację ARMAAG (Agencja Regionalnego Monitoringu Atmosfery Aglomeracji Gdańskiej), utworzoną w 1993 roku. Obecnie Fundacja ma 10 stacji pomiarowych na terenie Trójmiasta i Tczewa. Ze względu na dużą liczbę i nieraz bardzo niskie stężenia nie można monitorować wszystkich możliwych zanieczyszczeń

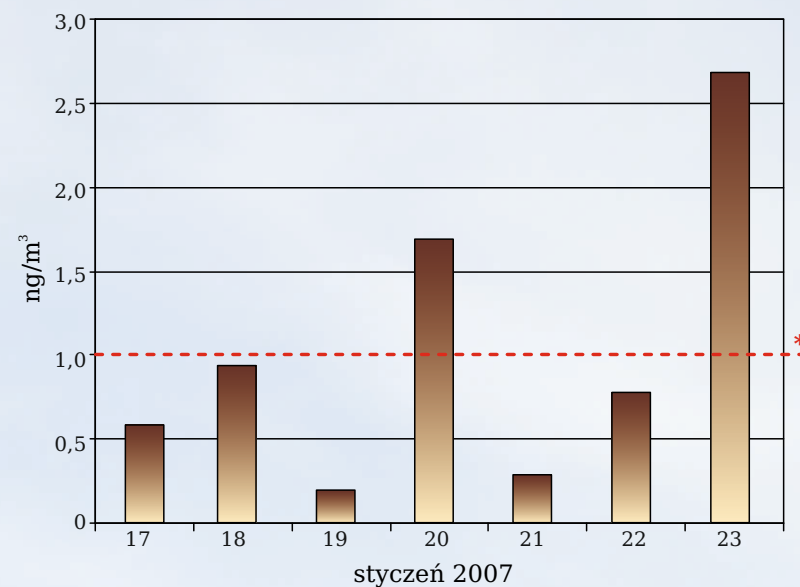
powietrza. Dlatego też monitoruje się wybrane parametry (Rys.5). Na stronach internetowych Fundacji ARMAAG (www.armaag.gda.pl) oraz projektu AIRPOMERANIA (www.airpomerania.pl) są przedstawiane, jako aktualne komunikaty o stanie powietrza, wyniki pomiarów koncentracji pyłu PM_{10} (na 2 stacjach także $PM_{2.5}$) oraz SO_2 , NO_2 , CO i O_3 .



Rys. 5. Stężenie pyłu PM_{10} ($\mu g/m^3$) na stacjach ARMAAG (AM1 - AM10) w sezonie letnim (rys. A) i w sezonie grzewczym (rys. B), 2010

wg ARMAAG (2011)

Mierzone wartości parametrów są wskaźnikami intensywności transportu i procesów spalania, zależą także od warunków meteorologicznych: temperatury, opadów, prędkości i kierunku wiatru. Dlatego chwilowe stężenia mogą znacznie różnić się między sobą (Rys. 6).



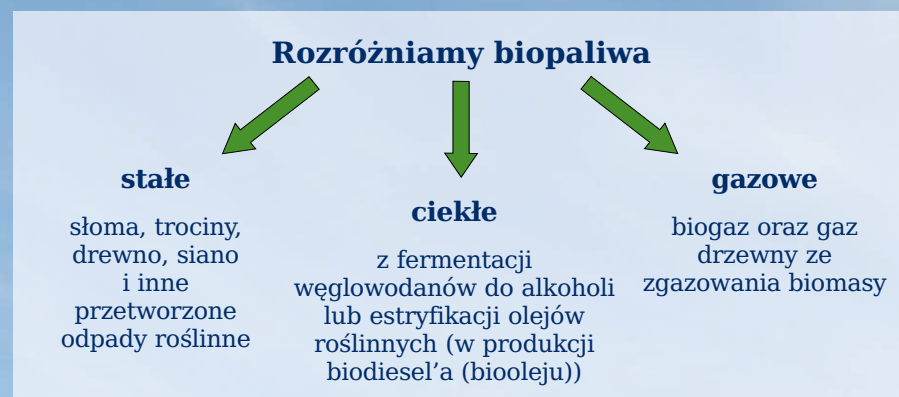
Rys. 6. Średniodobowe stężenie benzo(a)pirenu w pyłe PM_{10} pobranym na stacji ARMAAG w Sopocie (AM6), styczeń 2007

*) - wartość docelowa (od 2013), uśredniona dla roku kalendarzowego, Dyrektywa 2004/107/WE (15.12.2004)

Na podstawie: Lubecki (2009, 2012)

BIOGAZ

Jednym ze sposobów zapobiegania zanieczyszczaniu powietrza jest stosowanie biogazu, zaliczanego do paliw odnawialnych (biopaliw). Paliwa odnawialne, tzn. takie, których zasoby można odnawiać w przeciwieństwie do paliw kopalnych (węgla, ropy naftowej), są to naturalne produkty roślinne, zwierzęce lub mikroorganizmy używane do wytwarzania energii.



Biogaz powstaje w wyniku fermentacji beztlenowej (anaerobowej, metanowej) związków organicznych (białek, węglowodanów, tłuszczów).

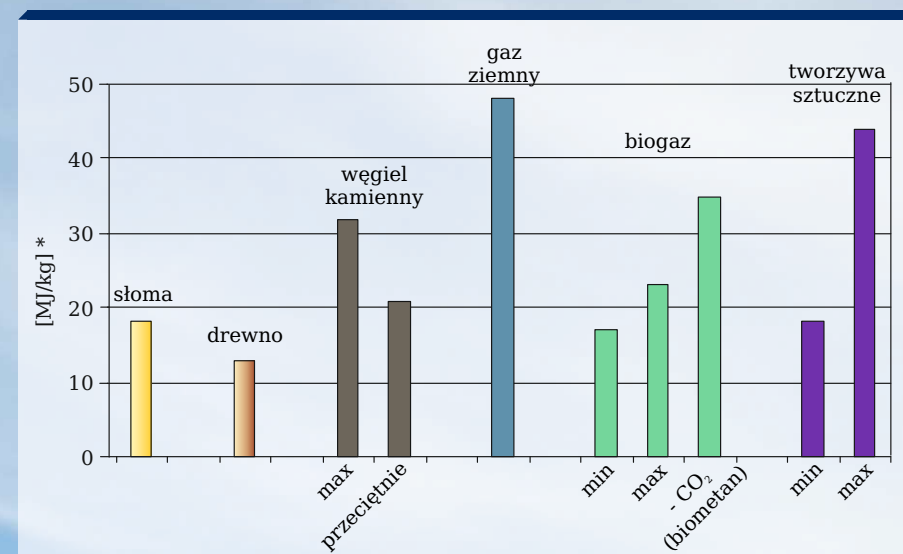
Związki te występują w żywych organizmach, ale także w:

- odpadach roślinnych i zwierzęcych z przemysłu rolno-spożywczego;
- odpadach i ściekach komunalnych;
- odchodach zwierząt;

- materiałach roślinnych np. z kukurydzy, a także z hodowli glonów jednokomórkowych i sinic (cyjanobakterii), które są bardzo wydajną biomasą do produkcji biogazu.

Proces fermentacji beztlenowej jest procesem naturalnym. Powstający biogaz jest nieco cięższy od powietrza, składa się głównie z metanu (50-85 %) i dwutlenku węgla (ok. 15 %). Metan w temperaturze pokojowej jest gazem bezbarwnym, bezwonny; nazywano go gazem błotnym lub kopalnianym.

Człowiek dawno nauczył się odzyskiwać biogaz i wykorzystywać go jako źródło energii (Rys. 7). Pierwsza instalacja do produkcji biogazu powstała pod koniec XIX w.



Rys. 7. Wartość opałowa różnych paliw

*) - 1MJ = 0,278 kWh

Na podstawie: Lewandowski (2007)

Obecnie w wielu krajach na świecie działają biogazownie o różnym poziomie technologicznym, wykorzystujące głównie:

- osady ściekowe z oczyszczalni ścieków;
- organiczne odpady przemysłowe;
- odpady komunalne na wysypiskach śmieci;
- gnojowicę i biomasę roślinną (biogazownie rolnicze).

Zalety stosowania biopaliw

- zmniejszenie koncentracji gazów cieplarnianych: CO_2 i CH_4 ;
- ograniczenie emisji SO_2 , CO , N_xO_y oraz pyłów;
- uzyskiwanie nawozu (biogazownie rolnicze).

Błędy technologiczne

- nieszczelności komory fermentacyjnej
 - dodatkowymi składnikami biogazu są azot i tlen z powietrza, który niszczy kultury bakterii metanowych;
- zakwaszenie osadu fermentacyjnego
 - powstaje więcej wodoru (H_2) i siarkowodoru (H_2S);
- zbyt duże ilości białka w biomasie ($\text{C:N} < 100:3$)
 - powstaje więcej amoniaku (NH_3), który niszczy kultury bakterii metanowych.

Siarkowodór i amoniak to gazy toksyczne, w określonych proporcjach z powietrzem tworzą mieszaniny wybuchowe, podobnie jak wodór i metan.

Sprawa czystości powietrza

- dostarczanie substratów (surowców) w nieszczelnych zbiornikach;
- niewłaściwe technologie (proces fermentacji przebiega nierównomiernie i nie do końca);
- gwałtowne zmienianie technologii (bakterie metanowe wymagają określonych warunków temperatury, kwasowości (pH), rodzaju i proporcji surowców).

Dlatego ważne jest stosowanie **dobrych technologii** i **przestrzeganie procedur technologicznych**.

Źródłem zanieczyszczeń atmosfery przy produkcji biogazu bywają:

- surowce - dostarczane w nieprawidłowy sposób;
- nieoczyszczony biogaz;
- pozostałość pofermentacyjna, przy niepełnej fermentacji.

Najwięcej obaw otoczenia związanych jest z dostawami surowca. Dlatego duże biogazownie, wykorzystujące odpady zwierzęce i komunalne, powinny być lokalizowane i zasilane surowcami w przemyślny sposób, a np. w biogazowniach rolniczych można wykorzystywać różnego rodzaju kiszonki, których zapach jest nieuciążliwy dla otoczenia.

Należy pamiętać też o tym, że **oczyszczalnie ścieków**, z zastosowaniem **tlenowego rozkładu** materii organicznej w

otwartych zbiornikach, hodowla bydła czy trzody chlewnej oraz **nawożenie surową gnojowicą** są **bardziej uciążliwe** dla otoczenia niż **biogazownie** i nawożenie **pozostałością pofermentacyjną**.

W zależności od **rodzaju biomasy** biogaz może zawierać różne zanieczyszczenia:

- związki siarki i chloru, pochodne węglowodorów aromatycznych i alifatycznych, głównie z odpadów tworzyw sztucznych - najczęściej ich zawiera biogaz odzyskiwany z wysypisk nieposegregowanych odpadów komunalnych;
- lotne związki siarki (H_2S i in.) - najczęściej w biogazowniach rolniczych, ich ilość zależy od rodzaju surowca i jego pochodzenia;
- amoniak - gdy jest dużo białek, głównie w odpadach zwierzęcych;
- siloksany - powszechnie używane w przemyśle kosmetycznym i do produkcji środków czystości, występują w osadach ściekowych - nie ulegają rozkładowi w procesie fermentacji; część przechodzi do biogazu, a reszta zostaje w pozostałości pofermentacyjnej; niektóre mogą wywoływać podrażnienia skóry, ale najbardziej niebezpieczne mogą być dla silników i turbin.

Dlatego konieczne jest **oczyszczanie biogazu** przed jego wykorzystaniem jako **paliwa**.

PODSUMOWANIE

Powietrze, podobnie jak woda, jest niezbędne do życia. Bez niego na Ziemi byłoby zimno, nie moglibyśmy oddychać, palić w piecu, jeździć samochodem. Nie mogłyby też rosnąć rośliny ani zwierzęta, więc bylibyśmy głodni. Dlaczego zatem:

- jeździmy popsutymi pojazdami wypuszczając strumienie czarnych spalin?
- spalamy plastikowe butelki i opony?
- nie segregujemy śmieci i wyrzucamy je na hałdy?
- wychodzimy na świeże powietrze i zapalamy papierosa?
- niszczymy drzewa?
- zanieczyszczamy morze?



Zdj. 5. Ognisko, 18.10.2011

Fot. Pracownia Chemicznych Zanieczyszczeń Morza IO PAN

Przeświadczenie, że to **czego nie widzimy nie istnieje**, a jeżeli nawet, to wkrótce **powieje wiatr** i wszystko zniknie **nie jest słuszne**. Na świecie emituje się do atmosfery coraz więcej zanieczyszczeń, które nie znikają, tylko przemieszczają się nieraz na bardzo duże odległości, znacznie łatwiej niż zanieczyszczenia w wodzie.

Skutki zanieczyszczenia powietrza nabrały dużego znaczenia w ostatnich latach, czego dowodem są różnego rodzaju międzynarodowe i krajowe **akty prawne**. Także **administracja** w naszym kraju **zauważyła problemy** związane z zanieczyszczeniem powietrza, chociaż nieraz **inwestycje** poprawiające sytuację są **niewystarczające**, a Polska zajmuje niechlubną wysoką pozycję na liście krajów zanieczyszczających powietrze.



Zdj. 6. Dym, 04.04.2011

Fot. Pracownia Chemicznych Zanieczyszczeń Morza IO PAN

Najważniejsze jest jednak to, aby **społeczeństwo** uświadomiło sobie jak **ważne jest czyste powietrze** dla naszego **istnienia**, aby podejmowało wszelkie możliwe działania w celu poprawy sytuacji. Administracja natomiast powinna te działania ułatwiać, m.in. stwarzając warunki do wykorzystywania nośników energii odnawialnych, w tym **biogazu**.

BIBLIOGRAFIA

- Arnold M., 2009, *Reduction and monitoring of biogas trace compounds*, VTT Research Notes, 2496.
- ARMAAG, 2011, *Stan Zanieczyszczenia Powietrza Atmosferycznego w Aglomeracji Gdańskiej i Tczewie w roku 2010 i informacja o działalności fundacji*, red. K. Szymańska.
- Duxbury A.C., Duxbury A.B., Sverdrup K.A., 2002, *Oceany świata*, Wydawnictwo Naukowe PWN.
- Głazczka A., Wardal W.J., Romaniuk W., Domasiewicz T., 2010, *Biogazownie rolnicze*, MULTICO Oficyna Wydawnicza, Warszawa.
- ICPP, 2007, *Zmiana klimatu 2007: Raport Syntetyczny*, red. Pachauri R.K., Reisinger A., Wydawnictwo IOŚ, Warszawa, 2009.
- *Konwencja w sprawie transgranicznego zanieczyszczania powietrza na dalekie odległości sporządzona w Genewie*, 13 listopada 1979 r.
- Kosmala M., 2005, *Po co ludziom drzewa, czyli o roli i znaczeniu drzew w życiu człowieka*, Materiały I Konferencji Naukowo-Technicznej: Zieleń Miejska. Naturalne bogactwo Miasta. Toruń, 3-4 października: 7-8.
- Lewandowski W., 2007, *Proekologiczne odnawialne źródła energii*, WNT, Warszawa.
- Lubecki L., 2009, *Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne w osadach Zatoki Gdańskiej, jako markery różnych źródeł zanieczyszczeń tego akwenu*, praca doktorska, Instytut Oceanologii PAN, Sopot.
- Lubecki L., Kowalewska G., 2012, *Suspended PM₁₀ particles in urbanized coastal zone (Tricity agglomeration, Poland) a possible source of PAHs for sediments of the Gulf of Gdańsk*, Polish Journal of Environmental Studies.
- Stanley S.M., 2002, *Historia Ziemi*, Wydawnictwo Naukowe PWN.