

Anna Borodeńko

Wyższa Szkoła Zarządzania Ochroną Pracy w Katowicach

Adam Prokopowicz

Instytut Medycyny Pracy i Zdrowia Środowiskowego w Sosnowcu

Stężenia par rtęci w powietrzu w Katowicach

Streszczenie

Na skutek działalności człowieka do atmosfery emitowanych jest wiele różnych substancji chemicznych, lecz tylko niektóre, z uwagi na ich uciążliwość i toksyczność, są monitorowane w powietrzu. Do takich zalicza się między innymi pyły, tlenki węgla, tlenki siarki i tlenki azotu. Rtęć w formie gazowej zaliczana jest do substancji, dla której w przyszłości planowane jest wprowadzenie systematycznego monitoringu, głównie dla oceny efektywności pomiarów kontrolnych jej emisji. W publikacji przedstawiono wyniki pomiarów stężenia par rtęci w powietrzu w centrum Katowic, w celu rozpoznania poziomu zanieczyszczenia powietrza tym metalem oraz porównania wyników badań z wynikami z poprzednich lat.

Słowa kluczowe: *pary rtęci, stężenie par rtęci w Katowicach, zanieczyszczenie powietrza*

Abstract

Many of chemicals are emitted to the atmosphere due to antropogenic activity, while only a few are monitored regularly because of their nuisance and toxicity. Particulate matter, carbon oxide, sulfur dioxide and nitrous oxides are included to these species. Mercury vapor is a form of mercury it is planned to begin continuous monitoring. It may provide important information especially on the effectiveness of emission control measures. The aim of this study is presentation of the results of mercury vapor measurements in Katowice for the assessment of contamination by this metal and comparing to the results from previous years.

Keywords: *mercury vapor, mercury vapor concentration in Katowice, air pollution*

1. Wstęp

Rtęć jest metalem ciężkim o właściwościach toksycznych, znacząco oddziałującym na środowisko i zdrowie ludzi, dlatego też w ostatnich latach wiele uwagi poświęca się jej rozprzestrzenianiu w środowisku. Jest to powodem włączenia jej na listę priorytetowych zanieczyszczeń środowiska przez różne organizacje i programy mające na celu redukcję emisji metali ciężkich do środowiska. Powietrze atmosferyczne jest główną drogą transportu rtęci w globalnym cyklu jej krążenia,

choć występujące tam stężenia rtęci są zwykle niewielkie i nie zagrażają bezpośrednio zdrowiu i życiu człowieka. Szacuje się, że globalna emisja rtęci, pochodząca ze źródeł naturalnych, w skali rocznej wynosi około 2000 Mg, natomiast emisja antropogeniczna szacowana jest obecnie na około 2500 Mg rocznie [1]. Podobne ilości rtęci są emitowane na skutek reemisji, czyli powtórnej emisji rtęci wcześniej zdeponowanej na skutek działalności człowieka.

Głównymi naturalnymi źródłami emisji rtęci do powietrza są:

- wietrzenie skorupy ziemskiej,
- emisja z wulkanów,
- procesy geotermiczne,
- parowanie z powierzchni wód,
- roślinność.

Według danych zebranych dla Europy w roku 2000 udziały poszczególnych źródeł przemysłowych w emisji rtęci do powietrza były następujące [2]:

- spalanie paliw stałych, głównie węgla, dla uzyskania energii elektrycznej i ciepła, w tym 26,5% elektrownie i 20,4% indywidualne paleniska domowe
- produkcja cementu 12,6%,
- produkcja chloru 16,9% (od roku 2007 technologia wycofywana w krajach UE),
- hutnictwo żelaza 5,2%,
- hutnictwo cynku i ołowiu 6,5%,
- spalanie oleju 0,7%,
- spalanie odpadów 4,8%,
- inne 6,4%.

Dotychczas w Polsce sporadycznie wykonywano oznaczanie par rtęci w powietrzu. Badania takie przeprowadzano m.in. w Instytucie Medycyny Pracy i Zdrowia Środowiskowego w Sosnowcu.

Celem badań wykonanych w Wyższej Szkole Zarządzania Ochroną Pracy w Katowicach wspólnie z Instytutem Medycyny Pracy i Zdrowia Środowiskowego w Sosnowcu było sprawdzenie poziomów stężeń par rtęci w powietrzu w Katowicach i porównanie ze stężeniami par rtęci wykonanymi w poprzednich latach.

Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 5 grudnia 2002 r. w sprawie wartości odniesienia dla niektórych substancji w powietrzu, określa dla rtęci wartość 700 ng/m^3 – uśrednioną dla jednej godziny oraz 40 ng/m^3 – uśrednioną dla okresu roku kalendarzowego [3].

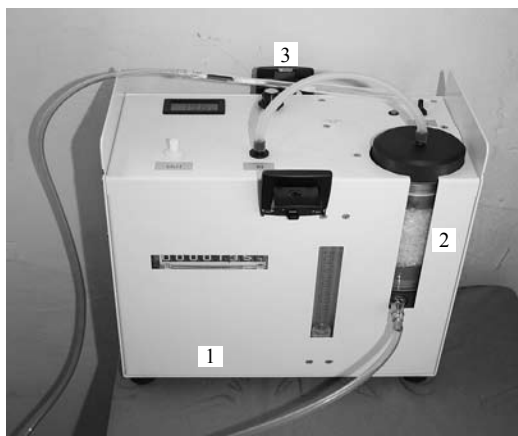
2. Pobieranie próbek i oznaczanie par rtęci w powietrzu

Pobieranie próbek powietrza w celu pomiarów par rtęci w powietrzu w centrum Katowic przeprowadzono metodą aktywną na terenie Wyższej Szkoły Zarządzania Ochroną Pracy w Katowicach. Analizy chemiczne wykonano metodą

atomowej spektrometrii absorpcyjnej (ASA) techniką zimnych par, opracowaną w Instytucie Medycyny Pracy i Zdrowia Środowiskowego w Sosnowcu.

Na rysunku 1 przedstawiono aparat badawczy służący do pobierania próbek w celu oznaczania par rtęci obecnych w powietrzu. W skład aparatu badawczego wchodzi następujące elementy:

- 1 – Pompka firmy TCR TECORA (Mod. EASY GAS, nr matr. 524105)
- 2 – Pochłaniacz typu żel krzemionkowy
- 3 – Rurka pochłaniająca z hopkalitem (próbnik)

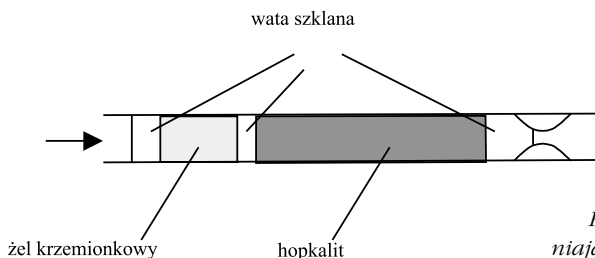


Rys. 1. Zdjęcie aparatu służącego do pobierania próbek powietrza

Pary rtęci zawarte w powietrzu pobierano na stały sorbent – hopkalit (jest to mieszanina tlenku manganu MnO_2 oraz tlenku miedzi CuO zmieszanych w odpowiedniej proporcji) metodą aktywną. Próbnik składający się z rurki szklanej o długości około 100 mm i średnicy wewnętrznej około 6 mm, z umieszczoną wewnątrz warstwą hopkalitu o masie 200 mg i uziarnieniu 0,5 – 1 mm, zabezpieczano przed wysypywaniem zatyczkami z waty szklanej. W celu osuszenia pobieranego powietrza i tym samym przeciwdziałania zawilgoceniu pochłaniacza, przed warstwą hopkalitu wprowadzona została niewielka ilość wyprażonego żelu krzemionkowego. Z obydwu stron rurka była zamykana plastikowymi nakładkami, które zdejmowano w czasie pomiaru. Szybkość przepływu powietrza przez rurkę pochłaniającą wynosiła 1 litr/min. Średni czas pobierania próbek wynosił 20 godzin. Po zakończeniu pomiaru rurkę przekazywano do laboratorium, gdzie wykonywane były analizy chemiczne metodą ASA techniką zimnych par.

Na rysunku 2 przedstawiono schemat próbника do pobierania par rtęci z powietrza.

Do badania stężenia par rtęci w powietrzu w centrum Katowic wykorzystano metodykę według Polskiej Normy PN-90 Z-04133/06, opartą na zastosowaniu stałego sorbentu – hopkalitu i oznaczaniu metodą ASA techniką zimnych par

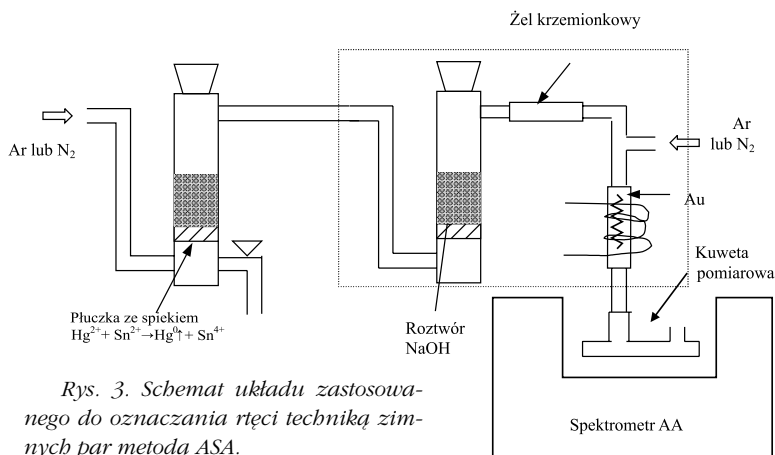


Rys. 2. Schemat rurki pochłaniającej z hopkalitem.

po wydzieleniu rtęci z pochłaniacza za pomocą 6 M kwasu azotowego (V). Jednak ze względu na zbyt wysoką granicę oznaczalności rtęci w powietrzu (100 ng/m^3) w metodzie opisywanej w PN, analizę przeprowadzono zmodyfikowaną procedurą.

Do procedury oznaczania wprowadzono etap zateżenia rtęci na złocie (amalgamowania), co poprawiło oznaczalność metody do poziomu kilku nanogramów rtęci w metrze sześciennym powietrza [4].

Na rysunku 3 przedstawiono schematycznie układ do amalgamowania, który dodatkowo wprowadzono do układu aparatu do oznaczania par rtęci techniką zimnych par atomowej spektrometrii absorpcyjnej. Amalgamowanie par rtęci umożliwiło jej zateżenie w strumieniu wprowadzanym do kuwety pomiarowej aparatu, w stosunku do jej stężenia w strumieniu bez wstępnego amalgamowania [4].



Rys. 3. Schemat układu zastosowanego do oznaczania rtęci techniką zimnych par metodą ASA.

Hopkalit z zaadsorbowaną rtęcią wprowadzano do kolbki Erlenmayera o pojemności 25 ml. Przy przesypaniu hopkalitu odrzucano wate szklaną, która go zabezpieczała w rurce szklanej, a sam hopkalit zalewano 5 ml kwasu azotowego o stężeniu 6 mol/litr. Następnie kolbkę wytrząsano na wytrząsarce przez 3 minuty,

po czym pozostawiano roztwór na kilka minut i roztwór z nad osadu przesączano do kolbki pomiarowej na 25 ml. Powyższą czynność powtarzano jeszcze dwukrotnie, po czym zawartość kolbki uzupełniano wodą dejonizowaną do 25 ml.

Bezpośrednio przed pomiarem na aparacie ASA (spektrometr absorpcji atomowej UNICAM 939), wprowadzano 5 ml próbki do płuczki ze spiekem w układzie do amalgamowania, wydzielano i zatężano rtęć na złocie, a następnie po termicznej desorpcji przeprowadzano pomiar absorbancji. Jeżeli wartość absorbancji mieściła się w zakresie krzywej wzorcowej, wykonywano obliczenia stężenia par rtęci w powietrzu. Jeżeli natomiast odczytana wartość absorbancji leżała poza zakresem krzywej wzorcowej, pomiar wykonywano ponownie, biorąc odpowiednio mniejszą objętość próbki. Objętość próbki pobranej do analizy zależała od ilości zawartej w niej rtęci. Jednocześnie z badanymi próbkami przygotowywano 3 próbki ślepe terenowe służące do wyznaczenia sygnału tła pochodzącego od rtęci zawartej w samym hopkalcie. Odczytaną absorbancję ślepej próbki odejmuje się od absorbancji każdej próbki w danej serii pomiarowej.

Obliczone stężenie par rtęci w powietrzu przeliczano na stężenie w warunkach standardowych, tj. przy ciśnieniu 760 mmHg i temperaturze 20°C.

3. Wyniki badań

W tabeli 1 przedstawiono stężenia par rtęci w powietrzu w Katowicach w punkcie pomiarowym na posesji Wyższej Szkoły Zarządzania Ochroną Pracy w 2006 r. wraz z informacją o terminie pobierania próbki i temperaturze powietrza. Stężenia par rtęci w powietrzu oznaczano w zakresie 1,3 do 6,6 ng/m³.

Dane dotyczące dobowego rozkładu temperatury w Katowicach, w poszczególnych dniach pomiaru, zaczerpnięto ze strony internetowej Śląskiego Monitoringu Powietrza ze stacji pomiarowej mieszczącej się na terenie Instytutu Ekologii Terenów Uprzemysłowionych [5]. Średnią temperaturę powietrza w czasie pomiaru obliczono ze średniej arytmetycznej poszczególnych wartości temperatury dla danej godziny.

Na rysunku 4 przedstawiono zależność stężenia par rtęci w powietrzu od średniej temperatury powietrza w czasie pomiaru.

Z poniższego wykresu wynika, że wyższe stężenie par rtęci w powietrzu odnotowywano przy wyższej temperaturze powietrza, co można powiązać z intensywnymi procesami powtórnej emisji rtęci (reemisji) do atmosfery. Zważywszy na to, że w regionie jeszcze kilkanaście lat temu występowała wysoka emisja rtęci i związana z tym jej depozycja, procesy reemisji, czyli tzw. recyrkulującej emisji antropogenicznej, mogą obecnie mieć znaczny wpływ na zwiększenie się stężeń rtęci w powietrzu otaczającym w okresie letnim.

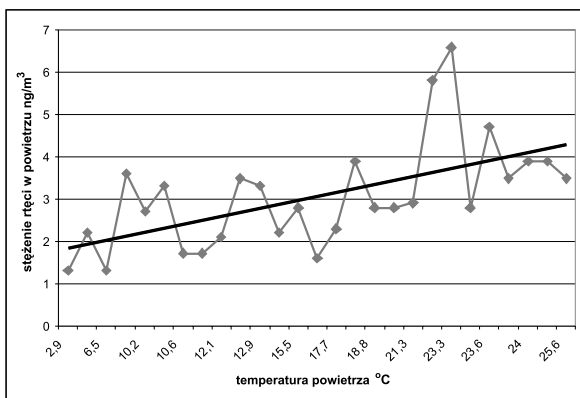
Tab. 1. Stężenia rtęci w Katowicach w punkcie pomiarowym na posesji Wyższej Szkoły Zarządzania Ochroną Pracy w Katowicach [ng Hg/m³] w roku 2006

Lp.	Data pobierania próbek	Temperatura powietrza [°C]	Wynik oznaczania [ng/m ³]	Stężenie średnie [ng/m ³]
1.	6/7.04.2006	5,2	2,0	2,4
2.	11/12.04.2006	2,9	1,3	
3.	13/14.04.2006	6,5	1,3	
4.	19/20.04.2006	10,2	2,7	
5.	20/21.04.2006	9,4	3,6	
6.	21/22.04.2006	12,2	3,5	
7.	10/11.05.2006	10,3	3,3	2,95
8.	11/12.05.2006	12,9	3,9	
9.	12/13.05.2006	15,5	2,8	
10.	18/19.05.2006	16,4	1,6	
11.	21/22.05.2006	14,7	2,2	
12.	22/23.05.2006	18,6	3,9	
13.	2/3.06.2006	11,5	1,7	2,63
14.	6/7.06.2006	10,6	1,7	
15.	7/8.06.2006	12,1	2,1	
16.	21/22.06.2006	24,0	3,9	
17.	23/24.06.2006	21,3	2,9	
18.	26/27.06.2006	25,6	3,5	
19.	3/4.07.2006	17,7	2,3	3,91
20.	4/5.07.2006	20,9	2,8	
21.	5/6.07.2006	21,6	5,8	
22.	13/14.07.2006	23,7	3,5	
23.	17/18.07.2006	18,8	2,8	
24.	19/20.07.2006	23,6	2,8	
25.	24/25.07.2006	23,6	4,7	
26.	25/26.07.2006	23,3	6,6	
27.	26/27.07.2006	24,4	3,9	

4. Porównanie wyników badań z wynikami z poprzednich lat

Porównując dane z 2006 roku z danymi sprzed kilkunastu lat (tab. 1 i 2), można zauważyć wyraźny spadek stężenia par rtęci w powietrzu.

Średnie stężenia rtęci w postaci gazowej w powietrzu w kwietniu 1989 i 1990 r. wynosiły odpowiednio 73 i 75 ng/m³, a w kwietniu 2006 r. zaledwie **2,40** ng/m³.



Rys. 4. Zależność stężenia par rtęci w powietrzu od temperatury powietrza.

Tab. 2. Stężenia rtęci w powietrzu w punkcie pomiarowym na posesji Instytutu Ochrony Środowiska w Katowicach [ng Hg/m³] w latach 1989, 1990 [6]

Miesiąc	Liczba pomiarów		Średnie stężenie rtęci ng/m³	
	1989	1990	1989	1990
01	8	7	48	86
02	8	9	74	71
03	8	8	70	78
04	8	8	73	75
05	8	0	36	-
06	8	8	152	80
07	8	8	79	100
08	6	7	35	108
09	0	9	-	102
10	8	7	92	79
11	6	7	171	96
12	8	8	163	97
rocznie	84	86	90	88

W maju 1989 r. stężenie par rtęci w powietrzu wynosiło 36 ng/m³, a w maju 2006 r. tylko **2,95** ng/m³. W czerwcu 1989 i 1990 r. średnie stężenia par rtęci w powietrzu wynosiły odpowiednio 152 i 80 ng/m³, a w czerwcu 2006 r. tylko **2,63** ng/m³.

Natomiast w lipcu 1989 i 1990 r. średnie stężenia par rtęci w powietrzu wynosiły odpowiednio 79 i 100 ng/m³, a w lipcu 2006 r. zaledwie **3,91** ng/m³.

Trudno jest porównywać wyniki z czteromiesięcznego okresu pomiarowego w 2006 r. z dwuletnim okresem pomiarowym w latach 1989–1990. Jednorazowe pomiary nie mogą być reprezentatywne dla badanego obszaru. Wskazują one

jednak poziomy stężeń, jakich obecnie można się spodziewać w powietrzu atmosferycznym w Katowicach. W porównaniu do oznaczonych wtedy stężeń par rtęci, stężenia występujące obecnie są niższe, co wynika z ogólnego spadku zanieczyszczenia środowiska metalami ciężkimi w związku z redukcją ich emisji.

5. Wnioski

Na podstawie przeprowadzonych badań można wyciągnąć następujące wnioski:

- Wyznaczone poziomy stężenia par rtęci w powietrzu w centrum Katowic wskazują na wyraźny spadek zanieczyszczenia powietrza tym metalem w 2006 roku, w porównaniu do lat 1989–1990.
- Najwyższe stężenia rtęci oznaczono przy wysokich temperaturach powietrza i suchych dniach, co można wiązać z procesami tzw. recyrkulującej emisji antropogenicznej.
- Obecnie występujące niskie stężenia par rtęci w powietrzu związane są niewątpliwie z obniżeniem emisji rtęci do powietrza atmosferycznego, co wynika z modernizacji procesów produkcyjnych w wielu zakładach przemysłowych (wprowadzanie nowych technologii, instalowanie urządzeń oczyszczających strumienie materiałów odprowadzanych do środowiska, wprowadzanie nowych surowców, itp.).
- W Polsce nie prowadzi się systematycznego monitoringu rtęci w powietrzu, a pomiary są wykonywane tylko sporadycznie. Wskazane byłoby wdrożenie monitoringu par rtęci w powietrzu, przynajmniej w tych regionach, gdzie występują jeszcze znaczne źródła emisji rtęci, być może z wykorzystaniem sieci stanowisk wojewódzkich stacji sanitarno-epidemiologicznych.

LITERATURA

- [1] R.P. Manson, G.R. Sheu: *Role of the ocean in the global mercury cycle*, „Global Biogeochem. Cycles”, 2002, 16(4).
- [2] E.G. Pacyna, J.M. Pacyna, J. Fudała, E. Strzelecka-Jastrząb, S. Hławiczka, D. Panasiuk: *Mercury emissions to the atmosphere from anthropogenic sources in Europe in 2000 and their scenarios until 2020*, „Sci. Tot. Environ”, 2006, 370, s. 147–156.
- [3] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 5 grudnia 2002 r. *w sprawie wartości odniesienia dla niektórych substancji w powietrzu*, Dz. U. z 2003 r. nr 1, poz. 12.
- [4] W. Mniszek, A. Prokopowicz: *Stężenie rtęci w powietrzu miejskich obszarów Śląska i ocena narażenia wynikającego z jej obecności*, „Ochrona Powietrza i Problemy Odpadów”, 4/2005.
- [5] <http://212.106.146.181/iseo/>
- [6] W. Mniszek: *Określanie emisji rtęci ze źródeł przemysłowych*, „Zeszyt Naukowy nr 133”, Politechnika Śląska, Gliwice 1995.