



INSTYTUT METALI NIEŻELAZNYCH



Praca wykonana w konsorcjum z IPIŚ PAN

Sprawozdanie z realizacji pracy pt.

*” Ocena stopnia zanieczyszczenia powietrza
atmosferycznego rtęcią, z uwzględnieniem jej
fizycznej i chemicznej specjacji w świetle
Dyrektywy 2004/107/WE”*

Nr umowy 24/K/07



Praca wykonana na zlecenie
WIOŚ w Katowicach

Praca finansowana ze środków
WFOŚiGW w Katowicach

Wrzesień 2009

Wykonawcy:

Ze strony IMN

doc. dr hab. inż. Marianna Czaplicka - kierownik zespołu IMN

dr inż. Ewa Szmyd

mgr inż. Magdalena Grzegorzczuk

Ze strony IPIŚ PAN

dr inż. Halina Pyta - kierownik zespołu IPIŚ PAN

inż. Rafał Zajusz

mgr inż. Bożena Kubica

inż. Michał Smolarski

Spis treści

1. Wprowadzenie.....	2
2. Emisja rtęci w Aglomeracji Górnośląskiej	2
3. Lokalizacja stanowisk pomiarowych.....	8
4. Pobieranie próbek powietrza do oznaczeń rtęci.....	17
4.1 Pobieranie rtęci gazowej	17
4.2. Pobieranie próbek pyłu PM2,5 i PM10	17
4.3. Pobieranie prób depozycji rtęci	18
5. Oznaczanie zawartości rtęci	19
5.1. Oznaczanie rtęci w fazie gazowej.....	19
5.2. Oznaczanie rtęci związanej z pyłem.....	20
5.3. Oznaczanie rtęci w depozycji mokrej	20
6. Wyniki badań	21
6.1. Stężenie całkowitej rtęci gazowej.....	21
6.2. Specjacja fizyczna	24
6.3. Specjacja chemiczna	30
6.4. Rtęć związana z frakcją pyłów PM10 i PM2,5	36
6.5. Mokra depozycja rtęci.....	37
7. Podsumowanie	38

1. Wprowadzenie

Podstawą realizacji pracy pt. "Ocena stopnia zanieczyszczenia powietrza atmosferycznego rtęcią, z uwzględnieniem jej fizycznej i chemicznej specjacji w świetle Dyrektywy 2004/107/WE" była umowa nr 24/K/07 zawarta między Skarbem Państwa – Wojewódzkim Inspektorem Ochrony Środowiska w Katowicach, a Instytutem Metali Nieżelaznych w Gliwicach. Pracę zrealizowano w konsorcjum wykonawczym Instytut Metali Nieżelaznych w Gliwicach - Instytut Podstaw Inżynierii Środowiska PAN w Zabrze. Niniejsze opracowanie stanowi kompendium ww. pracy, finansowanej ze środków WFOŚiGW w Katowicach.

Celem pracy była ocena sytuacji w Aglomeracji Górnośląskiej w zakresie zanieczyszczenia powietrza rtęcią.

Zakres rzeczowy pracy obejmował analizę studialną dotyczącą źródeł pierwotnej emisji rtęci w Aglomeracji Górnośląskiej (AG), ukierunkowaną na lokalizację stanowisk pomiarowych, dopracowanie i walidację metodyk pobierania próbek i oznaczania różnych form rtęci atmosferycznej oraz pomiary stężenia całkowitej rtęci gazowej, specjacji fizycznej rtęci (stężenie rtęci występującej w fazie gazowej $Hg_{(g)}$ i stałej $Hg_{(p)}$, związanej z pyłem zawieszonym), specjacji chemicznej (stężenie gazowej rtęci elementarnej Hg^0 i reaktywnej Hg^{2+}) oraz mokrej depozycji rtęci. Pomiary były wykonywane na ośmiu stanowiskach, z których siedem zlokalizowano w obrębie AG, a jedno stanowisko (tłowe) – na obrzeżach Aglomeracji. Dodatkowo na jednym stanowisku (referencyjnym) oznaczano stężenie rtęci związanej z frakcją pyłu PM_{10} i $PM_{2,5}$. Pomiary prowadzono w okresie od lutego 2008 do końca września 2009.

2. Emisja rtęci w Aglomeracji Górnośląskiej

Analizą objęto obszar strefy pn. Aglomeracja Górnośląska (AG), położonej w centralnej części województwa śląskiego i charakteryzującej się największym ładunkiem emisji przemysłowych oraz najwyższym średnim wskaźnikiem gęstości zaludnienia w Polsce. W skład AG wchodzi 14 miast: Bytom, Chorzów, Dąbrowa Górnicza, Gliwice, Jaworzno, Katowice, Mysłowice, Piekary Śląskie, Ruda Śląska, Siemianowice Śląskie, Sosnowiec, Świętochłowice, Tychy, Zabrze.

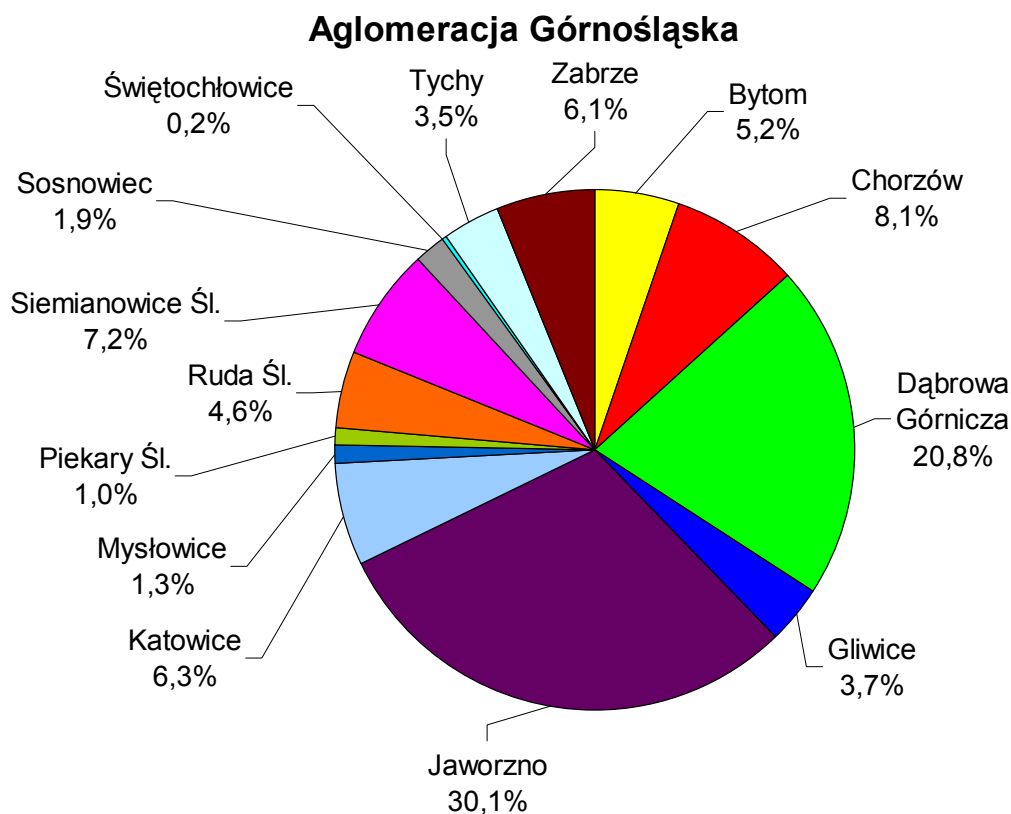
Przy szacowaniu ładunku rtęci pochodzenia antropogenicznego emitowanego do atmosfery uwzględniono emisję z punktowych źródeł energetycznego spalania paliw, ze źródeł technologicznych innych niż procesy spalania oraz z palenisk domowych. Dane do inwentaryzacji emisji ze źródeł punktowych – energetycznych i technologicznych – zaczerpnięto z bazy danych IPIŚ PAN powstałej w związku z realizacją pracy pt. Zanieczyszczenie powietrza w obrębie województwa śląskiego w świetle wymogów Unii Europejskiej. Ocena wstępna z

określeniem kierunków modernizacji systemu monitoringu”. Baza zawiera dane o strukturze i wielkości zużycia paliw oraz surowców energetycznych do celów produkcyjnych, jak również dane o warunkach technicznych procesów spalania i produkcji. Baza ta została zmodyfikowana na potrzeby niniejszej pracy i stosownie zaktualizowana. Ostatecznie w obliczeniach uwzględniono 286 obiektów, z których zdecydowana większość to instalacje związane ze spalaniem w kotłach (elektrownie i elektrociepłownie, ciepłownie rejonowe i komunalne, kotłownie przemysłowe i indywidualne). Uwzględniono spalarnie odpadów oraz instalacje posiadające nagrzewnice, suszarnie, piece przemysłowe, w tym również piece hutnicze i baterie koksownicze, jako niezależne od spalania źródło emisji rtęci. Z uwagi na brak szczegółowych danych o profilu i wielkości produkcji oraz brak odpowiednich wskaźników emisji, w obliczeniach pominięto emisję Hg z hut szkła i zakładów produkujących baterie.

Informacje o zużyciu paliw i wielkości produkcji zaktualizowano do stanu za rok 2006 (dla tego samego okresu zebrano informacje nt. sposobu ogrzewania mieszkań). Emisję z procesów energetycznego spalania szacowano mnożąc zużycie węgla w kolejnych kwartałach przez zawartość rtęci w węglu, współczynnik unosu zależny od rodzaju kotła oraz przez stopień redukcji emisji Hg przyjmowany w zależności od rodzaju urządzeń ochrony powietrza. W przypadku źródeł energetycznych mniejszej mocy lub spalających inne paliwa niż węgiel kamienny, emisję Hg wyliczano w oparciu o zużycie lub energię chemiczną wprowadzoną do kotła z paliwem i wskaźnik emisji uwzględniający rodzaj paliwa, rodzaj kotła, pieca przemysłowego lub innego urządzenia technologicznego, obecność lub brak urządzeń ochrony powietrza i in. (S. Hławiczka: Rtęć w środowisku atmosferycznym, Prace i Studia, IPIŚ PAN, Zabrze 2008r.; Joint EMEP/CORINER Atm. Emission Guidebook, UN ECE, Geneva 2000). Emisję rtęci z palenisk domowych spalających węgiel kamienny wyliczono wg metodyki zaproponowanej przez Hławiczkę dla statystycznego mieszkania w mieście, a liczbę gospodarstw domowych opalanych indywidualnie ustalono w oparciu o dane GUS.

Łączną emisję rtęci w AG za 2006 r. oszacowano na 1,14 Mg. Jest to wielkość niższa niż ta, która mogłaby wynikać z danych KCIE w tym samym roku. Jakkolwiek przy inwentaryzacji emisji stwierdzono braki danych (np. w odniesieniu do produkcji szkła czy produkcji, składowania, utylizacja zużytych wyrobów zawierających rtęć), to jednak nie są to wielkości, które mogły istotnie wpłynąć na ewentualne niedoszacowanie emisji. Przyczyną rozbieżności jest wykorzystanie innych wskaźników emisji w porównaniu do inwentaryzacji prowadzonej w systemie CORINAIR-SNAP. W przypadku źródeł dużej mocy (elektrociepłownie), dla tego samego zużycia, w zależności od wartości opałowej stosowanego węgla, różnice w emisji Hg przy użyciu wskaźników dobranych indywidualnie i wskaźnika stosowanego w systemie CORINAIR sięgały od 25% do 50%.

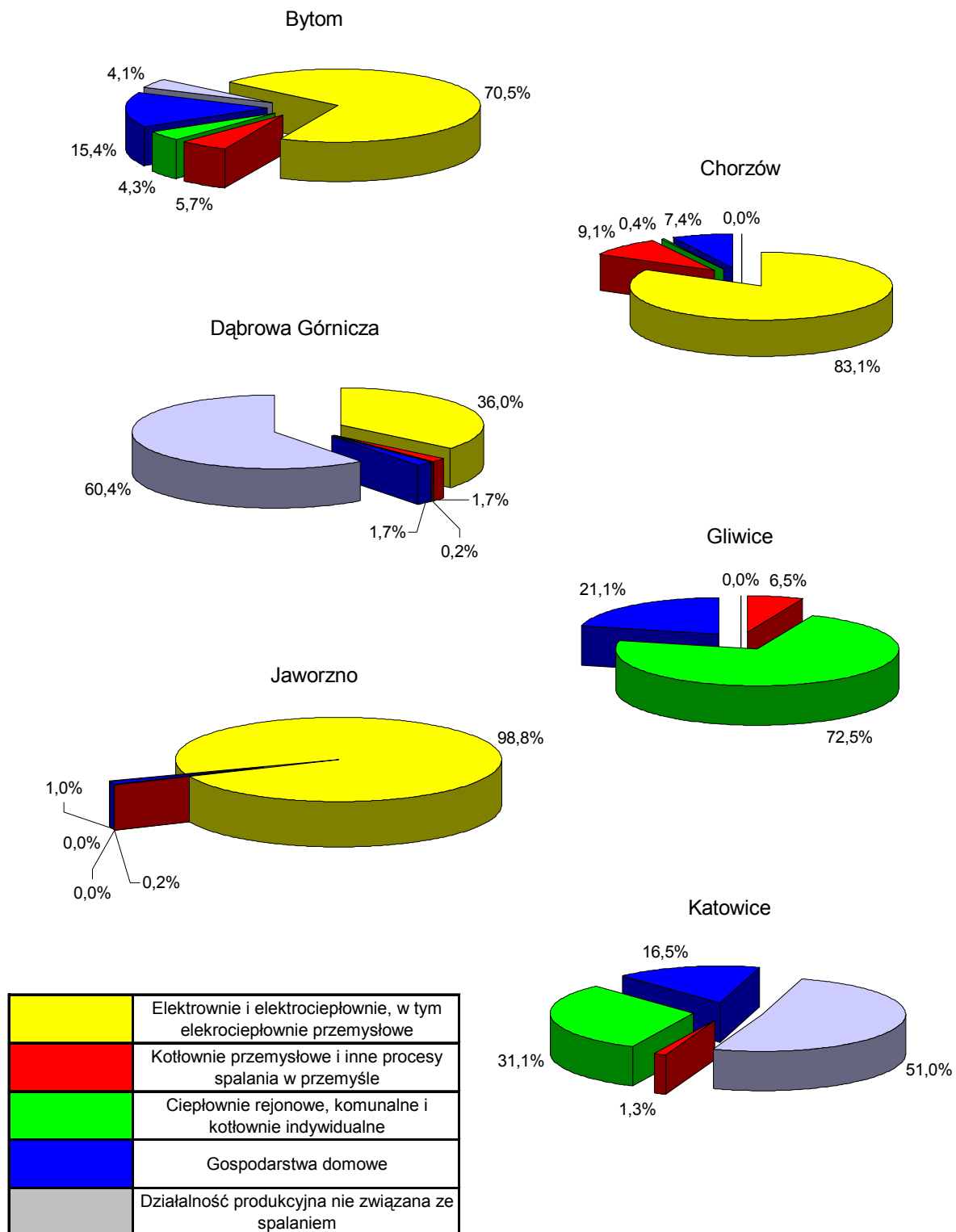
Widoczny jest nierównomierny wkład poszczególnych miast w sumaryczną emisję Hg w AG (Rys. 1). I tak, 51% emisji Hg w AG pochodzi z dwóch miast – z Dąbrowy Górniczej (przygotowanie spieku, proces wielkopiecowy i konwertorowy, produkcja koksu, produkcja energii i mediów technologicznych na potrzeby kompleksu przemysłowego) oraz z Jaworzna (produkcja energii).



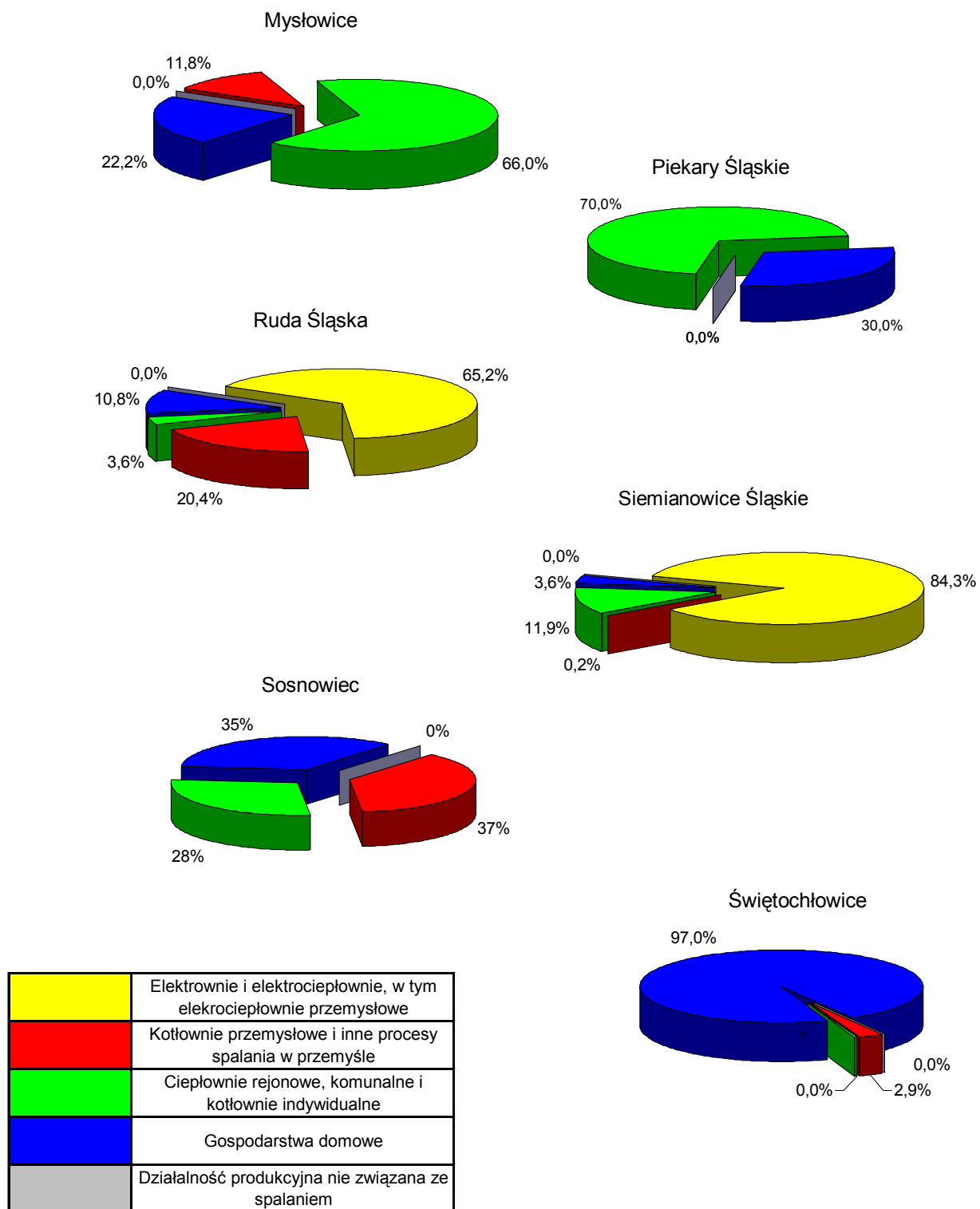
Rys. 1. Udział procentowy miast Aglomeracji Górnośląskiej w sumarycznej emisji rtęci z obszaru całej strefy

W strukturze emisji dominują procesy spalania nad takimi procesami technologicznymi, jak: produkcja spieku, stali surowej, stali w procesie konwertorowo-tlenowym, produkcja pierwotna metali nieżelaznych, produkcja koksu. Udział emisji z samych elektrowni i elektrociepłowni stanowi w AG 64 % sumarycznej emisji Hg. Udział emisji związanej z produkcją, poza procesami spalania, wynosi 23 %. Niemal cała emisja Hg z procesów spalania (99 %) jest efektem wykorzystywania węgla kamiennego.

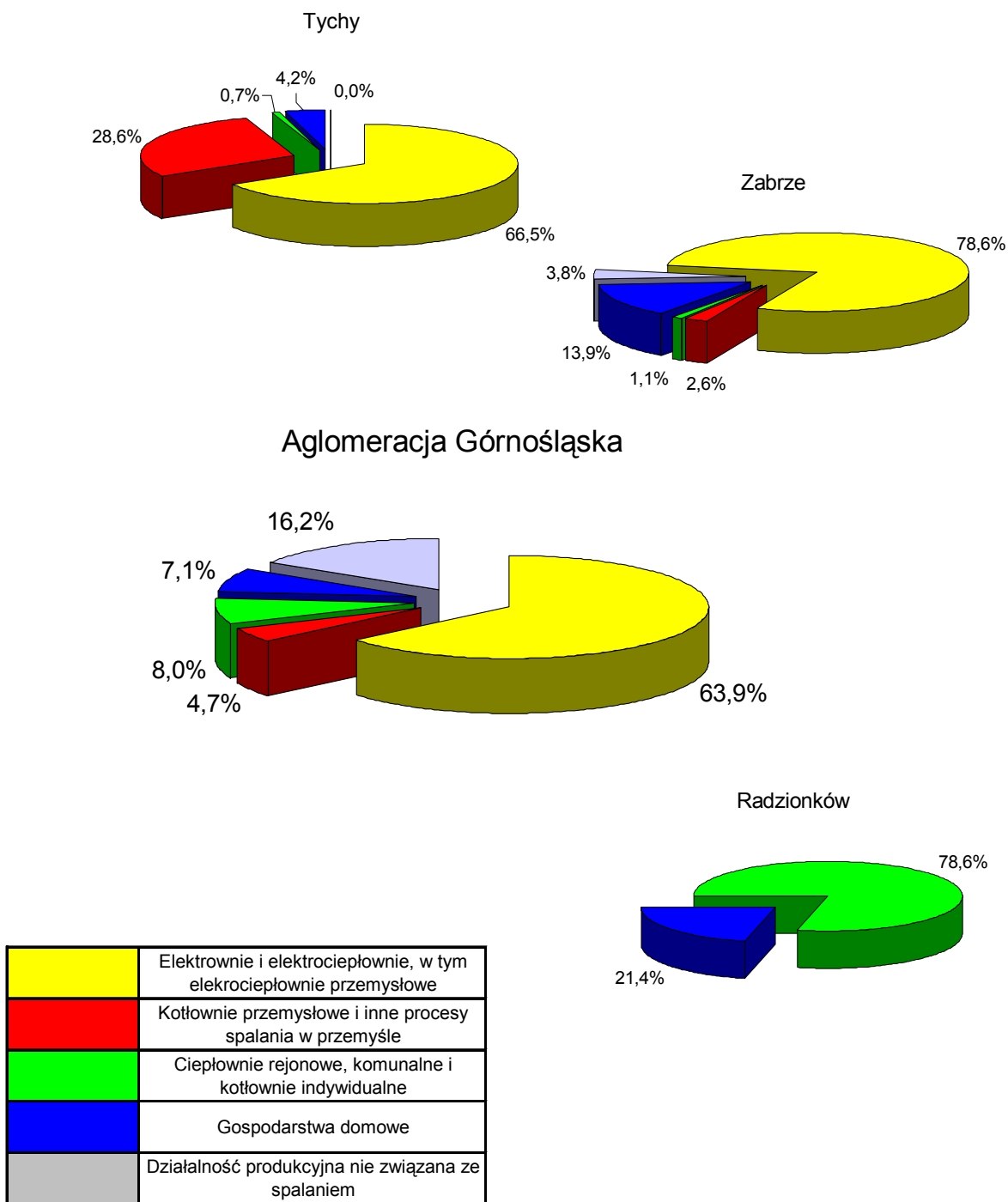
Strukturę emisji Hg w poszczególnych miastach oraz średnio - w AG, w podziale na 5 kategorii źródeł pokazano na rysunku 2. Uwzględniono również Radzionków (17 tys. mieszkańców), w którym zlokalizowano stanowisko pomiaru tła w stosunku do AG.



Rys. 2. Struktura emisji rtęci w miastach Aglomeracji Górnośląskiej i w Radzionkowie



Rys. 2. cd. Struktura emisji rtęci w miastach Aglomeracji Górnośląskiej i w Radzionkowie



Rys. 2. cd. Struktura emisji rtęci w miastach Aglomeracji Górnośląskiej i w Radzionkowie

3. Lokalizacja stanowisk pomiarowych

Wyniki inwentaryzacji emisji Hg były m.in. podstawą wyboru lokalizacji stanowisk pomiarowych. Z uwagi na uwarunkowania logistyczne założono, że pomiary mogą być jednocześnie prowadzone na 8 stanowiskach. Z tej liczby 4 stanowiska miały być usytuowane w stacjach WIOŚ, w celu ustalenia ewentualnych, docelowych lokalizacji stanowisk pomiarowych monitoringu rtęci w województwie śląskim. Przy wyborze lokalizacji stacji kierowano się również kryterium geograficznym (reprezentacja różnych części AG), demograficznym, rodzajem i stopniem uprzemysłowienia, typem urbanizacji (reprezentacja miast o różnym charakterze zabudowy mieszkaniowej i zróżnicowanym stopniu ucieplnienia). Biorąc powyższe pod uwagę zdecydowano się zlokalizować 7 stanowisk w następujący sposób:

Zabrze – miasto położone w zachodniej części AG o najniższym w AG niskim stopniu ucieplnienia, na terenie miasta zlokalizowana jest EC i koksownia; 2 stanowiska – jedno referencyjne na terenie IPIŚ PAN i drugie komunikacyjne;

Bytom – miasto o niższym stopniu ucieplnienia niż przeciętnie w AG i wysokiej gęstości zaludnienia, dwie EC, bateria koksownicza; 2 stanowiska – jedno powiązane ze stacją WIOŚ w Katowicach, drugie położone w strefie oddziaływania przemysłu, w dzielnicy komunalnych bloków mieszkalnych z paleniskami węglowymi;

Katowice – centrum AG, najwyższa liczba mieszkańców, najwyższy stopień ucieplnienia, liczne kotłownie lokalne i przemysłowe – 1 stanowisko powiązane ze stacją WIOŚ w Katowicach;

Tychy – miasto na południowych obrzeżach AG, najwyższy w AG stopień ucieplnienia, obecność EC, 1 stanowisko powiązane ze stacją WIOŚ w Katowicach;

Dąbrowa Górnicza – miasto na pn-wsch. obrzeżach AG, o najwyższym po Jaworznie udziale w emisji Hg w obrębie AG, różnorodność źródeł i niższy charakter emisji w porównaniu do wysokiej emisji energetycznej El. „Jaworzno” zdecydowały o usytuowaniu 1 stanowiska, powiązanego ze stacją WIOŚ w Katowicach.

Jedno stanowisko zdecydowano się zlokalizować poza granicami AG, jako tło dla emisji w uprzemysłowionych miastach AG. Założono, że z uwagi na dominującą zachodnią cyrkulację mas powietrza i obecność dużych obiektów energetycznych położonych na południe od granic AG, stanowisko takie winno być zlokalizowane na pn-zach. od granicy AG. Na miejsce lokalizacji wybrano *Radzionków*, liczący 17 tys. mieszkańców, z dominującą zabudową jednorodzinną, pozbawiony lokalnych źródeł przemysłowych, które mogłyby niekorzystnie zaburzać poziom emisji Hg.

Lokalizację szczegółową, opis otoczenia stanowiska pomiarowego wraz z dokumentacją fotograficzną zawarto w kartach informacyjnych (tablice 1-8).

Tablica 1 Karta informacyjna stanowiska pomiarowego w Zabrzu – IPIŚ PAN

ZABRZE – IPIŚ PAN	
INFORMACJE O STANOWISKU POMIAROWYM	
Strefa	Aglomeracja Górnośląska
Adres	Zabrze ul. Skłodowskiej 34
Cel pomiarowy	Pomiar rtęci gazowej, określenie specjacji fiz. i chem., depozycja rtęci
Typ stanowiska	Tłó miejskie
Typ monitoringu	Pomiar manualny
INFORMACJE O OTOCZENIU STANOWISKA	
Typ obszaru	Miejski
Charakter obszaru	Mieszkaniowy, handlowo-usługowy
Szerokość geograficzna	N 50°18,992
Długość geograficzna	E 18°46,342
Typ ochrony obszaru	Zwykły
Typ urbanistyczny	Miasto 50÷250 tys.
Lokalizacja stacji:	www.mapy.google.pl
<p>Stacja pomiarowa znajduje się w centralnej części Zabrze. Zlokalizowana jest na terenie Instytutu Podstaw Inżynierii Środowiska Polskiej Akademii Nauk w Zabrzu przy ulicy M. Skłodowskiej-Curie 34. Otoczenie stacji stanowią w kierunku północny w odległości ok.500m droga krajowa nr 88, w kierunku wschodnim z Aleją Korfantego bloki i domy mieszkalne, w kierunku południowo-wschodnim znajduje się centrum Zabrze z zabudową mieszkalną i handlowo-usługową, w kierunku zachodnim znajdują się bloki mieszkalne osiedla M. Skłodowskiej-Curie i ogródki działkowe. Sposób ogrzewania okolicznych mieszkań: sieć ciepłownicza i kotły opalane węglem.</p> <p>wg. WIOŚ „Ocena jakości powietrza w województwie śląskim w latach 2002-2006”</p>	
Zdjęcia:	
	

Tablica 2 Karta informacyjna stanowiska pomiarowego w Zabrze – PSP (stanowisko komunikacyjne)

ZABRZE – PSP	
INFORMACJE O STANOWISKU POMIAROWYM	
Strefa	Aglomeracja Górnośląska
Adres	Zabrze ul. Stalmacha 22
Cel pomiarowy	Pomiar rtęci gazowej, określenie specjacji fiz. i chem., depozycja rtęci
Typ stanowiska	Stanowisko komunikacyjne
Typ monitoringu	Pomiar manualny
INFORMACJE O OTOCZENIU STANOWISKA	
Typ obszaru	Miejski
Charakter obszaru	Mieszaniowy, handlowo-usługowy
Szerokość geograficzna	N 50°18,567
Długość geograficzna	E 18°47,317
Typ ochrony obszaru	Zwykły
Typ urbanistyczny	Miasto 50÷250 tys.
Lokalizacja stacji:	www.mapy.google.pl
<p>Stanowisko pomiarowe znajduje się na terenie Państwowej Straży Pożarnej (PSP) w centrum Zabrze. Siedziba PSP mieści się przy jednym z najbardziej obciążonych skrzyżowań w mieście. Stanowisko znajduje się w odległości ok. 2 m od krawędzi jezdni. Skrzyżowanie ulic Stalmacha i Bytomskiej jest otwarte od strony północnej, natomiast od południa otoczone jest starą zabudową komunalną z indywidualnymi paleniskami węglowymi.</p>	
Zdjęcia:	
	

Tablica 3 Karta informacyjna stanowiska pomiarowego w Katowicach – IETU, stacja WIOŚ w Katowicach

KATOWICE – KONTENER WIOŚ w Katowicach	
INFORMACJE O STACJI POMIAROWEJ	
Strefa	Aglomeracja Górnośląska
Adres	Katowice ul. Kossutha 6
Cel pomiarowy	Pomiar rtęci gazowej, określenie specjacji fiz. i chem., depozycja rtęci
Typ stanowiska	Tło miejskie
Typ monitoringu	Pomiar manualny
INFORMACJE O OTOCZENIU STACJI	
Typ obszaru	Miejski
Charakter obszaru	Mieszkaniowy
Szerokość geograficzna	N 50°15,875
Długość geograficzna	E 18°58,505
Typ ochrony obszaru	Zwykły
Typ urbanistyczny	Miasto 250÷500 tys.
Lokalizacja stacji:	www.mapy.google.pl
<p>Stacja zlokalizowana w zachodniej części Katowic na osiedlu Witosa na terenie Instytutu Ekologii Terenów Uprzemysłowionych przy ulicy Kossutha. Otoczenie stacji stanowią: w kierunku północnym bloki mieszkalne, linia kolejowa, a dalej Drogową Trasa Średnicowa i osiedle „Tysiąclecia”, w kierunku wschodnim tereny handlowe, w kierunku południowym zabudowa mieszkalna osiedla „Witosa”, natomiast w kierunku zachodnim zabudowa mieszkalna a dalej tereny pokopalniane KWK „Kleofas”.</p> <p><i>wg. WIOŚ „Ocena jakości powietrza w województwie śląskim w latach 2002-2006”</i></p>	
Zdjęcia:	
	

Tablica 4 Karta informacyjna stanowiska pomiarowego w Tychach – stacja WIOŚ w Katowicach

TYCHY – KONTENER WIOŚ w Katowicach	
INFORMACJE O STACJI POMIAROWEJ	
Strefa	Aglomeracja Górnośląska
Adres	Tychy ul. Tołstoja 1
Cel pomiarowy	Pomiar rtęci gazowej, określenie specjacji fiz. i chem., depozycja rtęci
Typ stanowiska	Tło miejskie
Typ monitoringu	Pomiar manualny
INFORMACJE O OTOCZENIU STACJI	
Typ obszaru	Miejski
Charakter obszaru	Mieszkaniowy
Szerokość geograficzna	N 50°05,994
Długość geograficzna	E 18°59,412
Typ ochrony obszaru	Zwykły
Typ urbanistyczny	Miasto 50÷250 tys.
Lokalizacja stacji:	www.mapy.google.pl
<p>Stacja znajduje się na terenie Szkoły Podst. i Gimnazjum pomiędzy ulicami Tołstoja, AK i Sikorskiego w południowej części Tychów. Bezpośrednie otoczenie stanowią bloki mieszkalne (2-, 4-, 10-kondygnacyjne) oraz w kierunku południowym zabudowa jednorodzinna, ośrodek wypoczynkowy „Paprocany”. W kierunku wschodnim gęsta zabudowa jednorodzinna dalej osiedle i w odległości ok1km droga krajowa nr 1 i tereny przemysłowe specjalnej strefy ekonomicznej. W kierunku północnym znajdują się osiedla mieszkaniowe i w odległości ok.1,5km centrum miasta. W kierunku zachodnim osiedle mieszkaniowe i tereny zielone.</p> <p>wg. WIOŚ „Ocena jakości powietrza w województwie śląskim w latach 2002-2006”</p>	
Zdjęcia:	
	

Tablica 5. Karta informacyjna stanowiska pomiarowego w Dąbrowie Górń. – stacja WIOŚ w Katowicach

DĄBROWA GÓRNICZA – KONTENER WIOŚ w Katowicach	
INFORMACJE O STACJI POMIAROWEJ	
Strefa	Aglomeracja Górnośląska
Adres	Dąbrowa Górnicza ul. 1000-lecia 25a
Cel pomiarowy	Pomiar rtęci gazowej, określenie specjacji fiz. i chem., depozycja rtęci
Typ stanowiska	Tło miejskie
Typ monitoringu	Pomiar manualny
INFORMACJE O OTOCZENIU STACJI	
Typ obszaru	Miejski
Charakter obszaru	Mieszkaniowy
Szerokość geograficzna	N 50°19,740
Długość geograficzna	E 19°13,875
Typ ochrony obszaru	Zwykły
Typ urbanistyczny	Miasto 50÷250 tys.
Lokalizacja stacji:	www.mapy.google.pl
<p>Stacja zlokalizowana jest w południowo-zachodniej części miasta Dąbrowa Górnicza w dzielnicy Gołonóg, na terenie przedszkola. Otoczenie stacji w kierunku południowo-wschodnim i południowym stanowią bloki mieszkalne cztero- i pięcioletnie ogrzewane centralnie, natomiast w kierunku wschodnim w odległości ok.800m droga krajowa nr 1 a dalej tereny przemysłowe Huty "Katowice" i Koksowni "Przyjaźń".</p> <p><i>wg. WIOŚ „Ocena jakości powietrza w województwie śląskim w latach 2002-2006”</i></p>	
Zdjęcia:	
	

Tablica 6. Karta informacyjna stanowiska pomiarowego w Bytomiu – stacja WIOŚ w Katowicach

BYTOM – KONTENER WIOŚ w Katowicach	
INFORMACJE O STACJI POMIAROWEJ	
Strefa	Aglomeracja Górnośląska
Adres	Bytom ul. Modrzewskiego 5
Cel pomiarowy	Pomiar rtęci gazowej, określenie specjacji fiz. i chem., depozycja rtęci
Typ stanowiska	Tłó miejskie
Typ monitoringu	Pomiar manualny
INFORMACJE O OTOCZENIU STACJI	
Typ obszaru	Miejski
Charakter obszaru	Mieszkaniowy
Szerokość geograficzna	N 50°20,000
Długość geograficzna	E 18°53,800
Typ ochrony obszaru	Zwykły
Typ urbanistyczny	Miasto 50÷250 tys.
Lokalizacja stacji:	www.mapy.google.pl
<p>Stacja zlokalizowana jest w południowej części miasta Bytom na terenie Zespołu Szkół Technicznych. Otoczenie stacji stanowią: w kierunku północnym i zachodnim za ulicą Zabrzeńską i Modrzewskiego osiedla mieszkaniowe ogrzewane z sieci ciepłowniczej oraz indywidualnych palenisk domowych. Natomiast w kierunku wschodnim i północnym zlokalizowane są tereny rekreacyjne i tereny pokopalniane.</p> <p>wg. WIOŚ „Ocena jakości powietrza w województwie śląskim w latach 2002-2006”</p>	
Zdjęcia:	
	

Tablica 7. Karta informacyjna stanowiska pomiarowego w Bytomiu – „Orzeł Biały”

BYTOM – ORZEŁ BIAŁY	
INFORMACJE O STANOWISKU POMIAROWYM	
Strefa	Aglomeracja Górnośląska
Adres	Bytom ul. Siemianowicka 98
Cel pomiarowy	Pomiar rtęci gazowej, określenie specjacji fiz. i chem., depozycja rtęci
Typ stanowiska	Tłó miejskie
Typ monitoringu	Pomiar manualny
INFORMACJE O OTOCZENIU STANOWISKA	
Typ obszaru	Miejski
Charakter obszaru	Mieszkaniowy
Szerokość geograficzna	N 50°34,112
Długość geograficzna	E 18°94,482
Typ ochrony obszaru	Zwykły
Typ urbanistyczny	Miasto 50÷250 tys.
Lokalizacja stanowiska:	
<p>Stanowisko położone jest w Bytomiu w sąsiedztwie „Orzeł Biały” S.A., gdzie mieści się Wydział Przerobu Złomu Akumulatorowego. Stanowisko zlokalizowano przy granicy Zakładu z ul. Siemianowicką, na podejściu o wysokości ok. 3 m n.p.t. Otoczenie stanowiska stanowią budynki administracji Zakładów i magazyny zakładowe oraz bloki mieszkalne, z których część opalana jest indywidualnie, a część - podłączona do sieci ciepłowniczej.</p>	
Zdjęcia:	
	

Tablica 8. Karta informacyjna stanowiska pomiarowego w Radzionkowie – Biblioteka

RADZIONKÓW - BIBLIOTEKA	
INFORMACJE O STANOWISKU POMIAROWYM	
Strefa	pow. tarnogórski (obrzeża Aglomeracji Górnośląskiej)
Adres	Radzionków ul. Kuźaja 19
Cel pomiarowy	Pomiar rtęci gazowej, określenie specjacji fiz. i chem., depozycja rtęci
Typ stanowiska	Tło miejskie
Typ monitoringu	Pomiar manualny
INFORMACJE O OTOCZENIU STANOWISKA	
Typ obszaru	Miejski
Charakter obszaru	Mieszkaniowy
Szerokość geograficzna	N 50°20,000
Długość geograficzna	E 18°53,800
Typ ochrony obszaru	Zwykły
Typ urbanistyczny	Miasto 0+50 tys. (17 tys.)
Lokalizacja stanowiska:	www.mapy.google.pl
<p>Stanowisko zlokalizowane jest w Radzionkowie, w dzielnicy Rojca, na terenie stanowiącym własność Miejskiej Biblioteki Publicznej, przy głównej ulicy w mieście. Próbkę powietrza pobierane są z okna budynku Biblioteki (wysięgnik), z pomieszczenia na wysokości II piętra. Stanowisko depozycyjne znajduje się przed budynkiem. Otoczenie Biblioteki stanowią jednorodzinne i wielorodzinne budynki mieszkalne z indywidualnymi paleniskami węglowymi.</p>	
Zdjęcia:	
	

4. Pobieranie próbek powietrza do oznaczeń rtęci

4.1 Pobieranie rtęci gazowej

W pomiarach stosowano kolektory firmy Nippon Instr. Corp. - M165 o dł. 16,5 cm do oznaczania TGM (złoże diatomitu pokryte złotem) oraz rurki o długości 7,5 cm do oznaczania rtęci reaktywnej RGM (złoże diatomitu pokryte KCl). Układ do oceny specjacji chemicznej składał się z dwóch takich rurek połączonych szeregowo (na wlocie rurka RGM). Układ do oznaczania specjacji fizycznej i całkowitej rtęci gazowej TGM składał się z kolektora Au M165 z filtrem z włókna kwarcowego (Whatman QM/A) na wlocie kolektora. Filtr, na którym wydzielano wstępnie pył do oznaczeń rtęci związanej z pyłem zawieszonym TPM, umieszczano w oprawce z poliwęglanu, którą montowano za pomocą teflonowej złączki na wlocie kolektora M165.

W celu zapewnienia porównywalności wyników wszystkich form rtęci atmosferycznej w sezonie letnim i grzewczym, z uwagi na niskie stężenie RGM i TPM w lecie, próbki pobierano w cyklach 48 h z natężeniem 0,5 l/min. W pomiarach wykorzystywano automatyczne 2 kanałowe aspiratory gazowe (PVS 150K Atmoservice, ASP3 Lat).

Poszczególne elementy układu do pobierania próbek poddano analizie ilościowej w celu oznaczania zawartości (i) rtęci związanej z pyłem zawieszonym (analiza filtra) oraz rtęci gazowej (analiza kolektorów). Układ szeregowo połączonych kolektorów wypełnionych (i) diatomitem pokrytym KCl, (ii) diatomitem pokrytym złotem umożliwił badania specjacji chemicznej rtęci. Próbkę pobierano w układzie równoległym.

4.2. Pobieranie próbek pyłu PM_{2,5} i PM₁₀

Próbki określonych frakcji pyłu pobierano za pomocą jednokanałowych poborników pyłu LVS 3D A firmy Atmoservice z wymiennymi głowicami PM₁₀ i PM_{2,5}. Pył zatrzymywany był na krążkach filtracyjnych z włókna kwarcowego o średnicy 47 mm (Whatman QM/A). Próby pyłu były pobierane zgodnie z PN-EN 12341 oraz PN-EN 14907:2006. Sposób postępowania z filtrami, reżimy związane z zasadami QA/QC przyjęto w oparciu o ww. normy i ogólne zalecenia EMEP w odniesieniu do badań metali ciężkich w pyle.

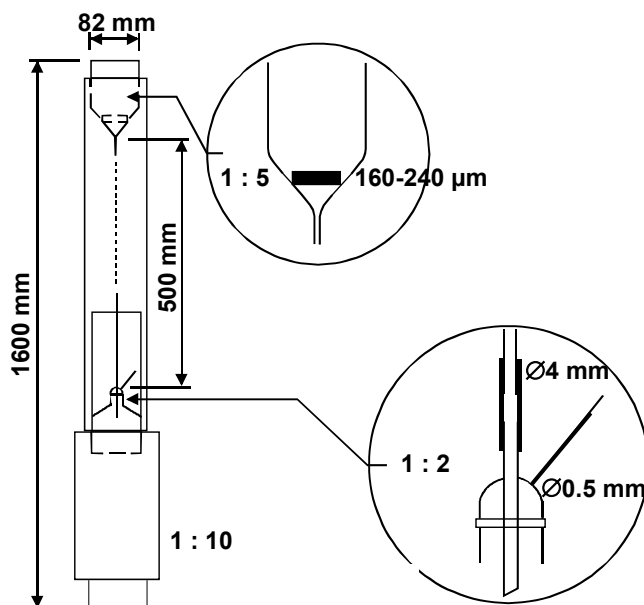
Próbki pyłu PM₁₀ i PM_{2,5} pobierano równolegle za pomocą 2 poborników przez 24 h (rys. 3)



Rys. 3 Zestaw poborników LVS 3DA do pomiarów zawartości rtęci w pyłe PM10 i PM2,5

4.3. Pobieranie prób depozycji rtęci

Próbki depozycji mokrej pobierano zgodnie z wytycznymi EMEP do otwartych kolektorów typu bulk z inertnych chemicznie materiałów, zamocowanych w obudowie, której wewnątrz było termostatowane. Latem obudowa lejka i butelki chroni próbkę przed nadmiernym ogrzaniem i wpływem promieniowania słonecznego na reakcje redukcji rtęci zawartej w próbce, zimą umożliwia utrzymanie próbki w stanie ciekłym. Schemat kolektora przedstawiono na rysunku 4. Próby depozycji były zbierane w odstępach co 15 dni.



Rys. 4. Schemat kolektora do mokrej depozycji rtęci wg wytycznych EMEP

5. Oznaczanie zawartości rtęci

Analizę zawartości rtęci obecnej w formie gazowej oraz zawartej w próbkach pyłu i w próbkach depozycji wykonano przy użyciu analizatora rtęci model MA-2 firmy Nippon Instruments Corp. Analizator MA-2 umożliwia oznaczanie rtęci w próbkach stałych i ciekłych przez termiczną desorpcję rtęci, w próbkach gazowych - przez termiczną desorpcję rtęci zaadsorbowanej na odpowiednim kolektorze oraz oznaczanie rtęci metodą „zimnych par” (CV), polegającą na wydzieleniu par rtęci z roztworu zawierającego rtęć na +2 stopniu utlenienia, przez redukcję $\text{SnCl}_2(\text{II})$. Rtęć po wydzieleniu metodą termiczną lub przez redukcję, transportowana jest strumieniem oczyszczonego powietrza, poprzez układ płuczek (usuwanie substancji interferujących), na kolektor analizatora, którym jest złoto naniesione na powierzchnię diatomitu. W wyniku szybkiego ogrzewania kolektora następuje desorpcja rtęci, a jej pary kierowane są do kuwety pomiarowej umieszczonej na drodze promieniowania lampy rtęciowej o wysokiej intensywności. Zawartość rtęci oznaczana jest przez pomiar absorpcji promieniowania lampy.

5.1. Oznaczanie rtęci w fazie gazowej

Próbki powietrza dla oznaczenia całkowitej rtęci gazowej pobierano za pomocą kolektorów z warstwą złota naniesionego na powierzchnię diatomitu. Po zaadsorbowaniu rtęci

oznaczano w analizatorze MA-2 w specjalnej przystawce, w której rtęć uwalniana była przez ogrzanie kolektora do temperatury 600 °C. i kierowana na kolektor analizatora. Analizator kalibrowano przy pomocy par rtęci. Zakres krzywej wzorcowej: 0 ng – 18 ng.

Metodę zwalidowano na podstawie analizy roztworów wzorcowych oraz analizy (termostatowanych) par rtęci. Granica oznaczalności metody dla warunków poboru prób, obliczona jako 10 krotna wartość próby ślepej wynosiła 0,6 ng/m³.

Względne wartości powtarzalności, precyzji pośredniej (odtwarzalność) i niepewności wyrażone w procentach wynosiły odpowiednio: 4 %, 6 % i 14 %; odzysk 108 %

Próbki powietrza dla oznaczania par rtęci reaktywnej były pobierane za pomocą kolektorów ze złożem KCl. Związaną rtęć odzyskiwano pirolitycznie i oznaczano jak wyżej. Zakres krzywej wzorcowej: 0 ng – 5 ng.

5.2. Oznaczanie rtęci związanej z pyłem

Rtęć związaną z wydzielonym pyłem oznaczano przez termiczny rozkład próbki pobranej na filtrze. Filtr umieszczano w łódeczce analizatora wraz z dodatkami zalecanymi przez producenta: (tlenkiem glinowym oraz mieszaniną węglanu sodu i wodorotlenku wapnia). Łódeczkę ogrzewano do temperatury 800 °C. Wydzielona rtęć i produkty rozkładu strumieniem oczyszczonego powietrza kierowane były do drugiego pieca, ogrzanego do temperatury 850 °C, zawierającego katalizator, w którym następowało utlenienie produktów rozkładu. Wydzielone pary rtęci, po przejściu przez układ płuczek adsorbowane były na kolektorze analizatora, z którego po ogrzaniu kierowane do układu pomiarowego.

Zasada metody jest zgodna z metodyką EPA 7473. Zakres krzywej wzorcowej: 0 – 10 ng,

Metodę zwalidowano za pomocą certyfikowanego materiału odniesienia NIST SRM 1633b .

5.3. Oznaczanie rtęci w depozycji mokrej

Pobrane próbki mokrej depozycji utleniało na łaźni wodnej roztworem manganianu(VII) potasu w obecności H₂SO₄. Nadmiar KMnO₄ redukowano chlorowodorkiem hydroksyloaminy. Zawartość rtęci oznaczano po redukcji SnCl₂.

Zakres krzywej wzorcowej 0-5 ng.

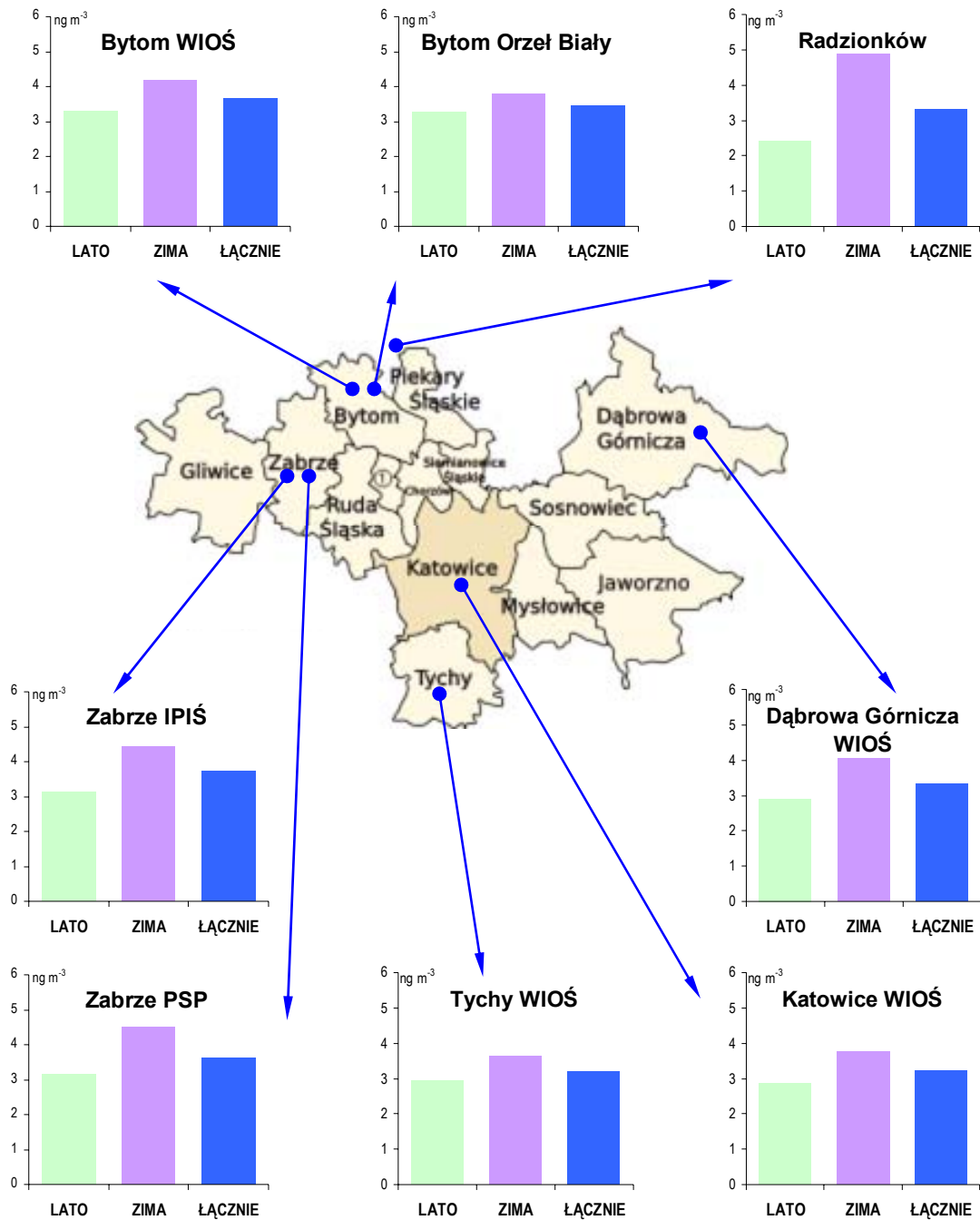
6. Wyniki badań

Pomiary rtęci, w tym specjacji fizycznej i chemicznej Hg oraz depozycji prowadzono na ośmiu wcześniej opisanych stanowiskach w okresie luty 2008 – wrzesień 2009. W tym samym czasie wykonywane były na jednym stanowisku w Zabrze, na terenie IPIŚ PAN, pomiary zawartości rtęci w pyłe PM_{2,5} i PM₁₀. Uzyskane wyniki stanowiły zbiór danych, na podstawie którego oceniono statystycznie każdy z badanych parametrów stężenia Hg, wyznaczając wartość średnią, odchylenie standardowe oraz podając przedział zmienności. Wyniki pokazano z uwzględnieniem sezonowości, przyjmując jako sezon letni okres 6 miesięcy od początku kwietnia do końca września, natomiast jako sezon zimowy – pozostałe 6 miesięcy roku.

6.1. Stężenie całkowitej rtęci gazowej

Pomiary stężenia całkowitej rtęci gazowej TGM w 8 punktach pomiarowych wykazały następujące zależności (rys. 5, tablica 9):

- w całej kampanii pomiarowej obejmującej okres od lutego 2008 do października 2009 średnie wartości stężenia całkowitej rtęci gazowej zmieniały się w poszczególnych punktach pomiarowych w granicach od 3,14 ng/m³ do 3,73 ng/m³,
- we wszystkich punktach obserwowano sezonową zależność stężenia TGM; w sezonie zimowym stężenie TGM było wyższe w porównaniu do sezonu letniego,
- średnie stężenie TGM w sezonie zimowym mieściło się w granicach od 3,63 ng/m³ do 4,88 ng/m³; najniższe średnie stężenie stwierdzono w przypadku punktu Tychy – stacja WIOŚ, najwyższe w Radzionkowie. Wysokie stężenie TGM w punkcie Radzionków w sezonie zimowym jest wynikiem niskiej emisji komunalnej. W mieście brak przemysłowych źródeł emisji Hg, w strukturze grzewczej dominują indywidualne paleniska węglowe.
- średnie stężenie rtęci gazowej w powietrzu w sezonie letnim przyjmowało wartości od 2,42 ng/m³ do 3,27 ng/m³. Najniższym stężeniem w omawianym okresie charakteryzował się punkt Radzionków, najwyższym Bytom – Orzeł Biały.
- największą różnicą średnich stężeń między sezonami zimowym i letnim charakteryzował się punkt zlokalizowany w Radzionkowie, natomiast najmniejszą punkt Bytom - Orzeł Biały. Przedstawione zależności odzwierciedlają charakterystyki punktów. W Radzionkowie obserwujemy dominujący wpływ palenisk indywidualnych na wzrost stężenia TGM w sezonie zimowym. Słabe sezonowe zróżnicowanie poziomu TGM na stanowisku Bytom - Orzeł Biały można tłumaczyć sąsiedztwem zakładu przemysłowego.



Rys. 5. Średnie stężenie całkowitej rtęci gazowej [ng/m^3] w sezonie letnim, zimowym i w całym okresie pomiarowym.

Tablica 9. Zbiorcze zestawienie wyników pomiarów stężenia całkowitej rtęci gazowej w ośmiu punktach pomiarowych

Parametr statystyczny	Punkt pomiarowy			
	Dąbrowa Górn. WIOŚ	Tychy WIOŚ	Katowice WIOŚ	Radzionków
Sezon letni¹				
Średnia, ng/m ³	2,92	2,92	2,86	2,42
Odchyl. standardowe, ng/m ³	1,39	1,10	0,88	1,13
Minimum, ng/m ³	1,30	1,40	0,96	0,90
Maksimum, ng/m ³	7,00	6,20	4,70	5,70
Sezon zimowy²				
Średnia, ng/m ³	4,04	3,63	3,75	4,88
Odchyl. standardowe, ng/m ³	1,54	1,30	1,36	2,09
Minimum, ng/m ³	2,40	2,40	2,20	2,10
Maksimum, ng/m ³	8,30	8,00	6,60	10,60
Cały okres pomiarowy				
Średnia, ng/m ³	3,33	3,19	3,22	3,31
Odchyl. standardowe, ng/m ³	1,53	1,22	1,18	1,94
Minimum, ng/m ³	1,30	1,40	0,96	0,90
Maksimum, ng/m ³	8,30	8,00	6,60	10,60
	Bytom Orzeł Biały	Bytom WIOŚ	Zabrze PSP	Zabrze IPIŚ
Sezon letni				
Średnia, ng/m ³	3,27	3,31	3,14	3,12
Odchyl. standardowe, ng/m ³	1,19	1,67	1,37	1,39
Minimum, ng/m ³	1,40	1,20	0,68	0,82
Maksimum, ng/m ³	6,10	7,20	6,70	6,15
Sezon zimowy				
Średnia, ng/m ³	3,80	4,19	4,51	4,43
Odchyl. standardowe, ng/m ³	1,64	2,28	2,03	1,94
Minimum, ng/m ³	1,50	1,20	2,27	2,20
Maksimum, ng/m ³	7,20	9,80	8,40	9,20
Cały okres pomiarowy				
Średnia, ng/m ³	3,48	3,65	3,62	3,73
Odchyl. standardowe, ng/m ³	1,40	1,96	1,75	1,78
Minimum, ng/m ³	1,40	1,20	0,68	0,82
Maksimum, ng/m ³	7,20	9,80	8,40	9,20

¹ Sezon letni – okres 6 miesięcy od początku kwietnia do końca września

⁴ Sezon zimowy - okres 6 miesięcy od początku października do końca marca

Porównując wyniki stężenia TGM uzyskane w AG we wszystkich punktach pomiarowych w całej kampanii pomiarowej do średniego poziomu TGM w stacji KMŚ Puszcza Borecka, posterunek pomiarowy Diabla Góra (dane otrzymane za pośrednictwem GIOŚ z Instytutu Ochrony Środowiska w Warszawie umieszczono w załączniku 1 do niniejszego sprawozdania) należy zauważyć, że są one wyraźnie wyższe niż w stacji tła krajowego w porównywalnym okresie. Średnie 24h stężenie TGM w Diabłej Górze od stycznia 2008 do sierpnia 2009 zmieniało się w przedziale od $<1,0 \text{ ng/m}^3$ (granica oznaczalności metody) do $2,93 \text{ ng/m}^3$ i wynosiło przeciętnie w całym okresie pomiarowym $1,38 \text{ ng/m}^3$ oraz $1,24 \text{ ng/m}^3$ i $1,50 \text{ ng/m}^3$ odpowiednio w sezonie letnim i zimowym.

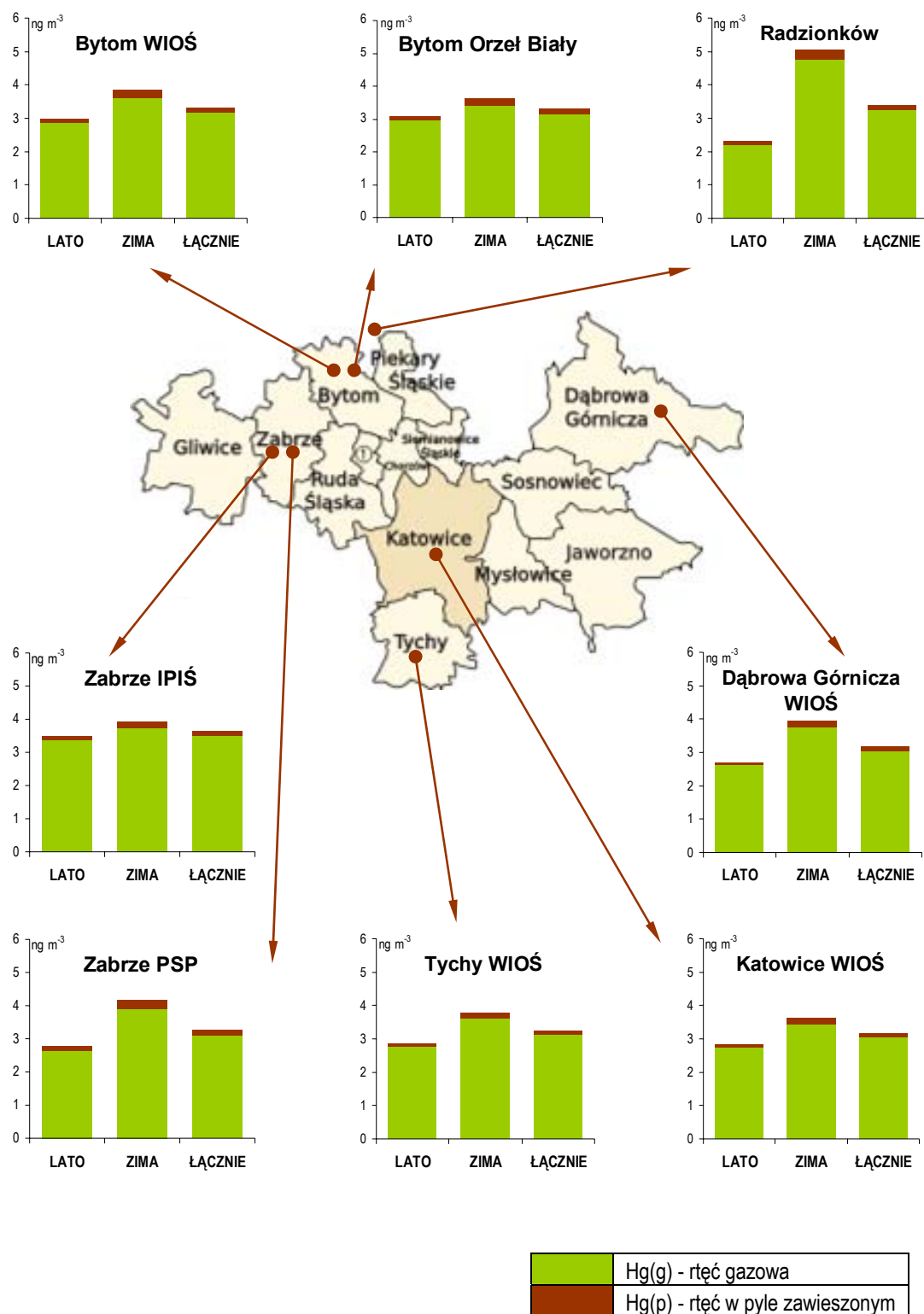
6.2. Specjacja fizyczna

Uśrednione wyniki pomiarów specjacji fizycznej rtęci na ośmiu stanowiskach przedstawiono na rysunku 6.

Średnie stężenie rtęci w pyłe zawieszonym Hg(p) kształtowało się na poziomie $0,13 - 0,17 \text{ ng/m}^3$. W sezonie zimowym średnie stężenie Hg(p) przyjmowało wartości od $0,17 \text{ ng/m}^3$ (Tychy – stacja WIOŚ) do $0,28 \text{ ng/m}^3$ (Radzionków), natomiast w sezonie letnim ulegało niewielkim zmianom w granicach od $0,09 \text{ ng/m}^3$ (Radzionków) do $0,11 \text{ ng/m}^3$ (Zabrze – PSP, Tychy – stacja WIOŚ).

Przedstawiona w tablicach 10 – 17 ocena statystyczna wyników specjacji fizycznej rtęci w powietrzu wskazuje, że średni udział rtęci związanej z pyłem w trakcie kampanii pomiarowej trwającej od lutego 2008 do października 2009 zależy od lokalizacji punktu pomiarowego i waha się w granicach od $3,94 \%$ (Tychy – stacja WIOŚ) do $5,04 \%$ (Zabrze – PSP).

Stwierdzono zmienność udziału formy związanej z pyłami Hg(p) w całkowitej rtęci gazowej Hg(c) w zależności od sezonu. We wszystkich punktach obserwowano wyższy udział tej formy rtęci w sezonie zimowym w porównaniu z sezonem letnim. Najbardziej znaczący udział Hg(p) w Hg(c) stwierdzono w sezonie zimowym w punktach: Bytom - stacja WIOŚ ($6,6\%$), Bytom – Orzeł Biały ($6,5 \%$) oraz Zabrze - PSP ($6,3\%$), najniższy w punkcie Tychy – stacja WIOŚ. Z kolei w sezonie letnim maksymalny $4,3\%$ udział rtęci związanej z pyłem zawieszonym w rtęci całkowitej obserwowano w punktach Radzionków oraz Zabrze – PSP.



Rys. 6. Średnie stężenie rtęci gazowej i rtęci związanej z pyłem zawieszonym [ng/m^3] w sezonie letnim, zimowym i w całym okresie pomiarowym.

Tablica 10. Zbiornicze zestawienie wyników fizycznej specjacji rtęci w punkcie Dąbrowa Górnicza – stacja WIOŚ

Parametr statystyczny	Stężenie Hg _(p) ⁵ , ng/m ³	Stężenie Hg _(g) ⁶ , ng/m ³	Sumaryczne stężenie Hg _(c) ⁷ , ng/m ³	Udział Hg _(p) , %	Udział Hg _(g) , %
Sezon letni					
Średnia	0,10	2,61	2,71	3,53	96,47
Odchyl. standardowe	0,07	1,05	1,10	2,00	2,00
Minimum	0,02	1,27	1,35	0,99	89,57
Maksimum	0,30	6,33	6,63	10,43	99,01
Sezon zimowy					
Średnia	0,21	3,75	3,96	4,87	95,13
Odchyl. standardowe	0,17	1,28	1,41	2,61	2,61
Minimum	0,06	2,43	2,49	2,39	88,48
Maksimum	0,80	7,79	8,59	11,52	97,61
Cały okres pomiarowy					
Średnia	0,14	3,03	3,17	4,02	95,98
Odchyl. standardowe	0,13	1,26	1,36	2,31	2,31
Minimum	0,02	1,27	1,35	0,99	88,48
Maksimum	0,80	7,79	8,59	11,52	99,01

Tablica 11. Zbiornicze zestawienie wyników fizycznej specjacji rtęci w punkcie Tychy – stacja WIOŚ

Parametr statystyczny	Stężenie Hg _(p) , ng/m ³	Stężenie Hg _(g) , ng/m ³	Sumaryczne stężenie Hg _(c) , ng/m ³	Udział Hg _(p) , %	Udział Hg _(g) , %
Sezon letni					
Średnia	0,11	2,76	2,87	3,68	96,32
Odchyl. standardowe	0,07	1,00	1,05	1,90	1,90
Minimum	0,03	1,42	1,47	1,07	88,85
Maksimum	0,30	6,05	6,35	11,15	98,93
Sezon zimowy					
Średnia	0,17	3,61	3,77	4,28	95,72
Odchyl. standardowe	0,08	1,28	1,35	1,18	1,18
Minimum	0,04	2,40	2,44	1,64	93,26
Maksimum	0,45	7,68	8,13	6,74	98,36
Cały okres pomiarowy					
Średnia	0,13	3,13	3,26	3,94	96,06
Odchyl. standardowe	0,08	1,20	1,26	1,64	1,64
Minimum	0,03	1,42	1,47	1,07	88,85
Maksimum	0,45	7,68	8,13	11,15	98,93

Tablica 12. Zbiornicze zestawienie wyników fizycznej specjacji rtęci w punkcie Katowice – stacja WIOŚ

Parametr statystyczny	Stężenie Hg _(p) , ng/m ³	Stężenie Hg _(g) , ng/m ³	Sumaryczne stężenie Hg _(c) , ng/m ³	Udział Hg _(p) , %	Udział Hg _(g) , %
Sezon letni					
Średnia	0,10	2,76	2,86	3,55	96,45
Odchyl. standardowe	0,04	0,79	0,82	1,43	1,43
Minimum	0,02	0,96	1,04	1,16	92,31
Maksimum	0,21	4,59	4,74	7,69	98,84
Sezon zimowy					
Średnia	0,20	3,42	3,62	5,37	94,63
Odchyl. standardowe	0,13	1,10	1,20	2,04	2,04
Minimum	0,08	2,20	2,29	2,79	89,12
Maksimum	0,58	6,16	6,59	10,88	97,21
Cały okres pomiarowy					
Średnia	0,14	3,04	3,19	4,34	95,66
Odchyl. standardowe	0,10	0,98	1,06	1,93	1,93
Minimum	0,02	0,96	1,04	1,16	89,12
Maksimum	0,58	6,16	6,59	10,88	98,84

Tablica 13. Zbiornicze zestawienie wyników fizycznej specjacji rtęci w punkcie Radzionków

Parametr statystyczny	Stężenie Hg _(p) , ng/m ³	Stężenie Hg _(g) , ng/m ³	Sumaryczne stężenie Hg _(c) , ng/m ³	Udział Hg _(p) , %	Udział Hg _(g) , %
Sezon letni					
Średnia	0,09	2,22	2,31	4,28	95,72
Odchyl. standardowe	0,05	0,91	0,93	2,76	2,76
Minimum	0,03	0,88	0,93	1,33	84,26
Maksimum	0,26	4,60	4,75	15,74	98,67
Sezon zimowy					
Średnia	0,28	4,78	5,06	5,74	94,26
Odchyl. standardowe	0,17	2,06	2,11	2,82	2,82
Minimum	0,09	2,10	2,19	1,38	85,89
Maksimum	0,68	10,56	10,83	14,11	98,62
Cały okres pomiarowy					
Średnia	0,17	3,24	3,41	4,87	95,13
Odchyl. standardowe	0,15	1,93	2,02	2,85	2,85
Minimum	0,03	0,88	0,93	1,33	84,26
Maksimum	0,68	10,56	10,83	15,74	98,67

Tablica 14. Zbiornicze zestawienie wyników fizycznej specjacji rtęci w punkcie Bytom – Orzeł Biały

Parametr statystyczny	Stężenie Hg _(p) , ng/m ³	Stężenie Hg _(g) , ng/m ³	Sumaryczne stężenie Hg _(c) , ng/m ³	Udział Hg _(p) , %	Udział Hg _(g) , %
Sezon letni					
Średnia	0,11	2,95	3,06	3,61	96,39
Odchyl. standardowe	0,06	0,94	0,97	1,88	1,88
Minimum	0,03	1,35	1,40	1,36	91,20
Maksimum	0,24	5,20	5,35	8,80	98,64
Sezon zimowy					
Średnia	0,22	3,42	3,64	6,45	93,55
Odchyl. standardowe	0,11	1,46	1,48	3,27	3,27
Minimum	0,05	1,54	1,62	2,37	85,00
Maksimum	0,51	7,06	7,26	15,00	97,63
Cały okres pomiarowy					
Średnia	0,15	3,15	3,30	4,78	95,22
Odchyl. standardowe	0,10	1,19	1,23	2,89	2,89
Minimum	0,03	1,35	1,40	1,36	85,00
Maksimum	0,51	7,06	7,26	15,00	98,64

Tablica 15. Zbiornicze zestawienie wyników fizycznej specjacji rtęci w punkcie Bytom – stacja WIOŚ

Parametr statystyczny	Stężenie Hg _(p) , ng/m ³	Stężenie Hg _(g) , ng/m ³	Sumaryczne stężenie Hg _(c) , ng/m ³	Udział Hg _(p) , %	Udział Hg _(g) , %
Sezon letni					
Średnia	0,10	2,86	2,96	3,62	96,38
Odchyl. standardowe	0,06	1,36	1,39	2,21	2,21
Minimum	0,03	1,22	1,39	1,37	87,77
Maksimum	0,29	7,29	7,49	12,23	98,63
Sezon zimowy					
Średnia	0,25	3,62	3,86	6,64	93,36
Odchyl. standardowe	0,14	1,78	1,83	3,53	3,53
Minimum	0,06	1,24	1,30	2,94	84,51
Maksimum	0,55	8,34	8,69	15,49	97,06
Cały okres pomiarowy					
Średnia	0,16	3,18	3,34	4,87	95,13
Odchyl. standardowe	0,12	1,58	1,63	3,18	3,18
Minimum	0,03	1,22	1,30	1,37	84,51
Maksimum	0,55	8,34	8,69	15,49	98,63

Tablica 16. Zbiornicze zestawienie wyników fizycznej specjacji rtęci w punkcie Zabrze – IPIŚ

Parametr statystyczny	Stężenie Hg _(p) , ng/m ³	Stężenie Hg _(g) , ng/m ³	Sumaryczne stężenie Hg _(c) , ng/m ³	Udział Hg _(p) , %	Udział Hg _(g) , %
Sezon letni					
Średnia	0,10	3,37	3,47	2,94	97,06
Odchyl. standardowe	0,07	1,61	1,64	1,67	1,67
Minimum	0,03	0,82	0,88	0,49	92,61
Maksimum	0,31	7,58	7,71	7,39	99,51
Sezon zimowy					
Średnia	0,19	3,74	3,93	4,87	95,13
Odchyl. standardowe	0,11	1,26	1,31	2,29	2,29
Minimum	0,05	2,20	2,27	2,05	87,94
Maksimum	0,45	6,70	6,84	12,06	97,95
Cały okres pomiarowy					
Średnia	0,13	3,51	3,64	3,65	96,35
Odchyl. standardowe	0,10	1,49	1,54	2,12	2,12
Minimum	0,03	0,82	0,88	0,49	87,94
Maksimum	0,45	7,58	7,71	12,06	99,51

Tablica 17. Zbiornicze zestawienie wyników fizycznej specjacji rtęci w punkcie Zabrze – PSP

Parametr statystyczny	Stężenie Hg _(p) , ng/m ³	Stężenie Hg _(g) , ng/m ³	Sumaryczne stężenie Hg _(c) , ng/m ³	Udział Hg _(p) , %	Udział Hg _(g) , %
Sezon letni					
Średnia	0,11	2,64	2,75	4,29	95,71
Odchyl. standardowe	0,08	1,03	1,08	2,62	2,62
Minimum	0,03	0,68	0,74	1,21	87,50
Maksimum	0,35	5,33	5,68	12,50	98,79
Sezon zimowy					
Średnia	0,27	3,90	4,17	6,33	93,67
Odchyl. standardowe	0,17	1,62	1,73	2,73	2,73
Minimum	0,07	2,27	2,34	2,61	86,49
Maksimum	0,67	8,38	8,66	13,51	97,39
Cały okres pomiarowy					
Średnia	0,17	3,10	3,27	5,04	94,96
Odchyl. standardowe	0,14	1,40	1,50	2,82	2,82
Minimum	0,03	0,68	0,74	1,21	86,49
Maksimum	0,67	8,38	8,66	13,51	98,79

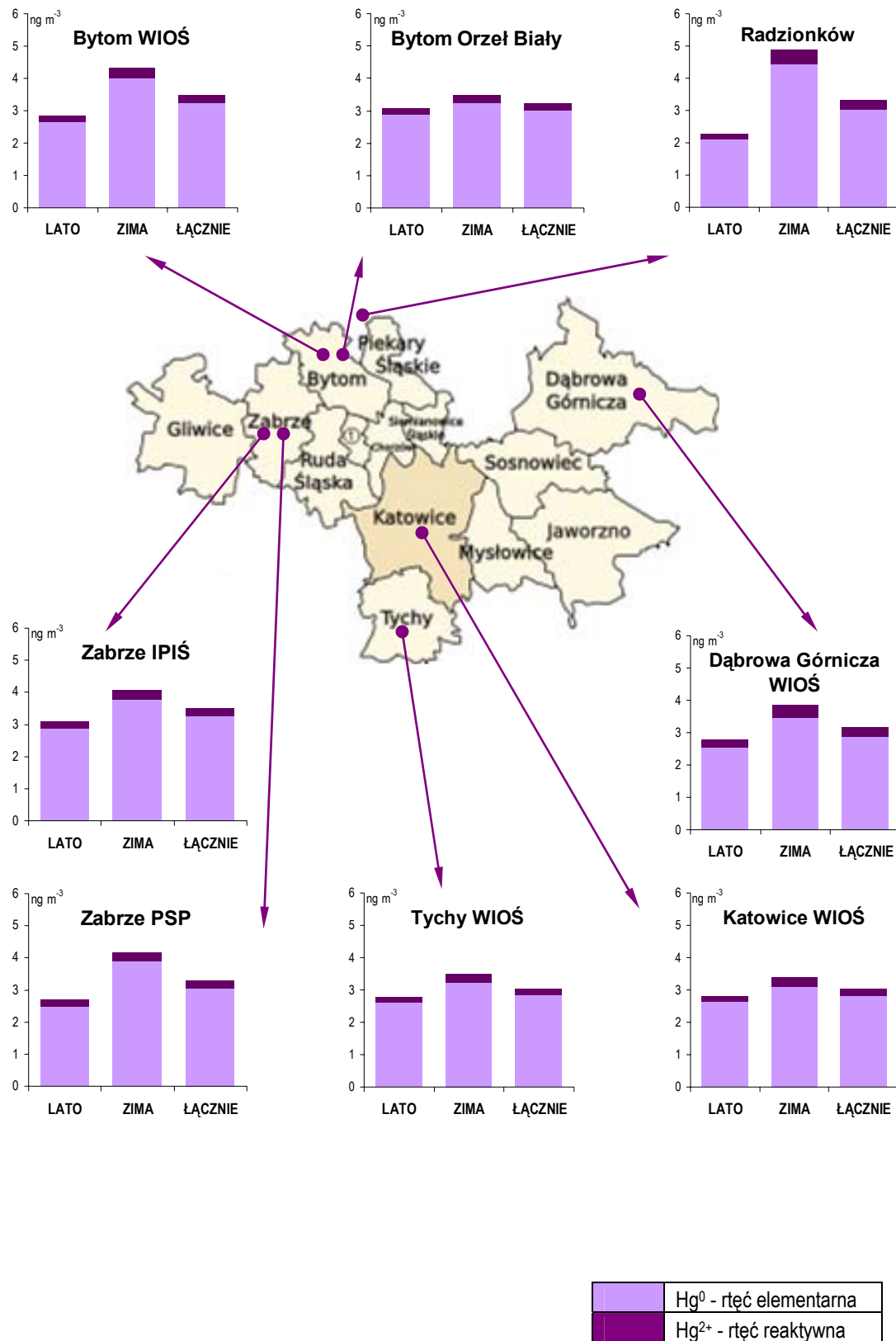
6.3. Specjacja chemiczna

Uśrednione wyniki pomiarów specjacji chemicznej rtęci na ośmiu stanowiskach przedstawiono na rys. 7.

Badania specjacji chemicznej rtęci gazowej wykazały, że średnie stężenie rtęci reaktywnej Hg^{2+} w całym okresie pomiarowym przyjmowało w poszczególnych punktach pomiarowych wartości od 0,21 ng/m^3 do 0,30 ng/m^3 (tablice 18-25). Najwyższym średnim stężeniem tej formy Hg charakteryzował się punkt Dąbrowa Górnicza – stacja WIOŚ, najniższym punkt Tychy – stacja WIOŚ. Udziały Hg^{2+} w sumarycznym stężeniu rtęci gazowej $Hg(g)$ wynosiły odpowiednio od 6,9 % (Tychy - stacja WIOŚ) do 9,7 % w Dąbrowie Górniczej – stacja WIOŚ. Podobny, jak w Dąbrowie Górniczej, średni udział tej formy rtęci stwierdzono w przypadku punktu Radzionków. Najwyższy wpływ sezonu zimowego na udział Hg^{2+} w $Hg(g)$ obserwowano dla Katowic - stacja WIOŚ; różnica w udziałach rtęci reaktywnej w rtęci gazowej między sezonem zimowym i letnim wynosiła 3,8 %. Z kolei znikomy wpływ sezonowości na udział Hg^{2+} w $Hg(g)$ stwierdzono w Radzionkowie, Bytomiu – stacja WIOŚ, Zabrze – IPIŚ PAN oraz Zabrze – PSP.

W sezonie zimowym obserwowano wzrost stężenia Hg^{2+} w powietrzu i w zależności od lokalizacji punktu pomiarowego przyjmował wartość od 0,26 ng/m^3 (Bytom – Orzeł Biały) do 0,45 ng/m^3 (Radzionków). Należy zauważyć, że punkty Radzionków oraz Dąbrowa Górnicza – stacja WIOŚ charakteryzowały się zbliżonym stężeniem Hg^{2+} w powietrzu. Najwyższy udział Hg^{2+} w $Hg(g)$ w tym sezonie stwierdzono w punkcie Dąbrowa Górnicza – stacja WIOŚ, najniższy 7,8 % w Bytomiu – stacja WIOŚ.

W sezonie letnim stężenie Hg^{2+} wynosiło od 0,17 ng/m^3 do 0,23 ng/m^3 . W punktach pomiarowych: Tychy – stacja WIOŚ, Katowice – stacja WIOŚ, Radzionków oraz Bytom –stacja WIOŚ stwierdzono zbliżone stężenie tej formy rtęci w powietrzu i kształtowało się ono na poziomie poniżej 2,0 ng/m^3 . W omawianym sezonie udział Hg^{2+} przyjmował wartości z zakresu od 6,1 % (Tychy – stacja WIOŚ) do 9,42 % (Radzionków).



Rys. 7. Średnie stężenie gazowej rtęci elementarnej i reaktywnej [ng/m^3] w sezonie letnim, zimowym i w całym okresie pomiarowym.

Tablica 18. Zbiornicze zestawienie wyników chemicznej specjacji rtęci w punkcie Dąbrowa Górnicza – stacja WIOŚ

Parametr statystyczny	Stężenie Hg ²⁺ , ng/m ³	Stężenie Hg ⁰ , ng/m ³	Suma rtęci gazowej Hg _(g) , ng/m ³	Udział Hg ²⁺ , %	Udział Hg ⁰ , %
Sezon letni					
Średnia	0,23	2,56	2,80	9,21	90,79
Odchyl. standardowe	0,19	1,27	1,30	7,80	7,80
Minimum	0,07	1,01	1,27	2,30	52,88
Maksimum	0,90	6,40	6,56	47,12	97,70
Sezon zimowy					
Średnia	0,42	3,44	3,85	10,65	89,35
Odchyl. standardowe	0,28	1,37	1,51	6,18	6,18
Minimum	0,08	2,12	2,43	3,29	70,67
Maksimum	1,06	7,52	8,38	29,33	96,71
Cały okres pomiarowy					
Średnia	0,30	2,88	3,18	9,74	90,26
Odchyl. standardowe	0,24	1,36	1,46	7,22	7,22
Minimum	0,07	1,01	1,27	2,30	52,88
Maksimum	1,06	7,52	8,38	47,12	97,70

Tablica 19. Zbiornicze zestawienie wyników chemicznej specjacji rtęci w punkcie Tychy – stacja WIOŚ

Parametr statystyczny	Stężenie Hg ²⁺ , ng/m ³	Stężenie Hg ⁰ , ng/m ³	Suma rtęci gazowej Hg _(g) , ng/m ³	Udział Hg ²⁺ , %	Udział Hg ⁰ , %
Sezon letni					
Średnia	0,17	2,59	2,76	6,14	93,86
Odchyl. standardowe	0,10	0,88	0,93	3,17	3,17
Minimum	0,06	1,15	1,27	2,16	80,81
Maksimum	0,52	5,68	5,95	19,19	97,84
Sezon zimowy					
Średnia	0,28	3,22	3,50	8,13	91,87
Odchyl. standardowe	0,13	1,21	1,25	4,16	4,16
Minimum	0,00	2,15	2,40	0,00	77,34
Maksimum	0,63	7,58	8,00	22,66	100,00
Cały okres pomiarowy					
Średnia	0,21	2,85	3,06	6,95	93,05
Odchyl. standardowe	0,13	1,06	1,12	3,70	3,70
Minimum	0,00	1,15	1,27	0,00	77,34
Maksimum	0,63	7,58	8,00	22,66	100,00

Tablica 20. Zbiorcze zestawienie wyników chemicznej specjacji rtęci w punkcie Katowice – stacja WIOŚ

Parametr statystyczny	Stężenie Hg ²⁺ , ng/m ³	Stężenie Hg ⁰ , ng/m ³	Suma rtęci gazowej Hg _(g) , ng/m ³	Udział Hg ²⁺ , %	Udział Hg ⁰ , %
Sezon letni					
Średnia	0,17	2,62	2,82	6,72	93,28
Odchyl. standardowe	0,16	0,86	0,91	6,79	6,79
Minimum	0,01	0,69	0,96	0,26	65,63
Maksimum	0,88	4,67	4,90	34,38	99,74
Sezon zimowy					
Średnia	0,31	3,09	3,40	9,90	90,10
Odchyl. standardowe	0,21	1,28	1,29	6,68	6,68
Minimum	0,12	1,85	2,20	2,58	67,17
Maksimum	1,09	6,44	6,96	32,83	97,42
Cały okres pomiarowy					
Średnia	0,23	2,82	3,06	8,06	91,94
Odchyl. standardowe	0,19	1,07	1,11	6,87	6,87
Minimum	0,01	0,69	0,96	0,26	65,63
Maksimum	1,09	6,44	6,96	34,38	99,74

Tablica 21. Zbiorcze zestawienie wyników chemicznej specjacji rtęci w punkcie Radzionków

Parametr statystyczny	Stężenie Hg ²⁺ , ng/m ³	Stężenie Hg ⁰ , ng/m ³	Suma rtęci gazowej Hg _(g) , ng/m ³	Udział Hg ²⁺ , %	Udział Hg ⁰ , %
Sezon letni					
Średnia	0,18	2,09	2,27	9,22	90,58
Odchyl. standardowe	0,22	0,98	0,96	13,91	13,91
Minimum	0,00	0,31	0,88	0,00	34,83
Maksimum	1,15	4,54	4,81	65,17	100,00
Sezon zimowy					
Średnia	0,45	4,42	4,87	9,42	90,78
Odchyl. standardowe	0,39	1,90	2,09	7,44	7,44
Minimum	0,09	1,71	2,10	2,17	64,04
Maksimum	1,56	9,63	10,56	35,96	97,83
Cały okres pomiarowy					
Średnia	0,29	3,02	3,31	9,34	90,66
Odchyl. standardowe	0,33	1,82	1,97	11,69	11,69
Minimum	0,00	0,31	0,88	0,00	34,83
Maksimum	1,56	9,63	10,56	65,17	100,00

Tablica 22. Zbiorcze zestawienie wyników chemicznej specjacji rtęci w punkcie Bytom – Orzeł Biały

Parametr statystyczny	Stężenie Hg ²⁺ , ng/m ³	Stężenie Hg ⁰ , ng/m ³	Suma rtęci gazowej Hg _(g) , ng/m ³	Udział Hg ²⁺ , %	Udział Hg ⁰ , %
Sezon letni					
Średnia	0,20	2,89	3,11	7,41	92,59
Odchyl. standardowe	0,17	1,13	1,13	7,45	7,45
Minimum	0,05	1,17	1,35	0,95	56,42
Maksimum	0,95	6,06	6,25	43,58	99,05
Sezon zimowy					
Średnia	0,26	3,24	3,49	9,08	90,92
Odchyl. standardowe	0,16	1,55	1,49	8,17	8,17
Minimum	0,08	1,00	1,54	1,56	59,88
Maksimum	0,67	6,99	7,16	40,12	98,44
Cały okres pomiarowy					
Średnia	0,22	3,02	3,26	8,05	91,95
Odchyl. standardowe	0,17	1,30	1,29	7,71	7,71
Minimum	0,05	1,00	1,35	0,95	56,42
Maksimum	0,95	6,99	7,16	43,58	99,05

Tablica 23. Zbiorcze zestawienie wyników chemicznej specjacji rtęci w punkcie Bytom – stacja WIOŚ

Parametr statystyczny	Stężenie Hg ²⁺ , ng/m ³	Stężenie Hg ⁰ , ng/m ³	Suma rtęci gazowej Hg _(g) , ng/m ³	Udział Hg ²⁺ , %	Udział Hg ⁰ , %
Sezon letni					
Średnia	0,19	2,66	2,85	7,20	92,80
Odchyl. standardowe	0,13	1,31	1,35	5,37	5,37
Minimum	0,02	1,03	1,22	1,64	73,13
Maksimum	0,72	6,89	7,25	26,87	98,36
Sezon zimowy					
Średnia	0,32	4,00	4,32	7,79	92,21
Odchyl. standardowe	0,21	2,18	2,28	4,44	4,44
Minimum	0,08	1,90	2,02	2,56	77,91
Maksimum	0,93	9,63	9,88	22,09	97,44
Cały okres pomiarowy					
Średnia	0,25	3,22	3,47	7,45	92,55
Odchyl. standardowe	0,18	1,84	1,93	4,97	4,97
Minimum	0,02	1,03	1,22	1,64	73,13
Maksimum	0,93	9,63	9,88	26,87	98,36

Tablica 24. Zbiorcze zestawienie wyników chemicznej specjacji rtęci w punkcie Zabrze - IPIŚ

Parametr statystyczny	Stężenie Hg ²⁺ , ng/m ³	Stężenie Hg ⁰ , ng/m ³	Suma rtęci gazowej Hg _(g) , ng/m ³	Udział Hg ²⁺ , %	Udział Hg ⁰ , %
Sezon letni					
Średnia	0,21	2,89	3,10	7,52	92,48
Odchyl. standardowe	0,18	1,32	1,36	7,41	7,41
Minimum	0,05	0,77	0,82	1,71	57,58
Maksimum	0,98	5,80	6,15	42,42	98,29
Sezon zimowy					
Średnia	0,29	3,77	4,05	7,70	92,30
Odchyl. standardowe	0,19	1,77	1,82	5,00	5,00
Minimum	0,11	1,92	2,20	2,53	76,43
Maksimum	1,04	8,90	9,40	23,57	97,47
Cały okres pomiarowy					
Średnia	0,24	3,27	3,51	7,60	92,40
Odchyl. standardowe	0,19	1,58	1,63	6,42	6,42
Minimum	0,05	0,77	0,82	1,71	57,58
Maksimum	1,04	8,90	9,40	42,42	98,29

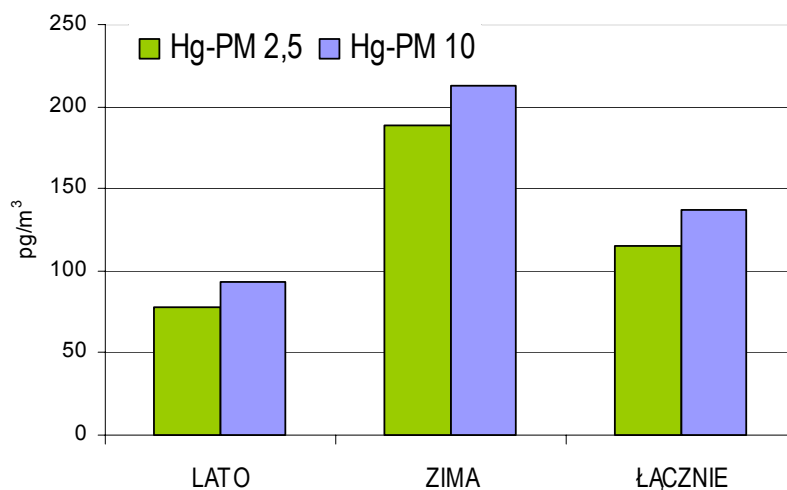
Tablica 25. Zbiorcze zestawienie wyników chemicznej specjacji rtęci w punkcie Zabrze - PSP

Parametr statystyczny	Stężenie Hg ²⁺ , ng/m ³	Stężenie Hg ⁰ , ng/m ³	Suma rtęci gazowej Hg _(g) , ng/m ³	Udział Hg ²⁺ , %	Udział Hg ⁰ , %
Sezon letni					
Średnia	0,21	2,50	2,71	7,21	92,79
Odchyl. Standardowe	0,16	1,00	1,08	5,06	5,06
Minimum	0,00	0,68	0,68	0,00	69,62
Maksimum	0,79	5,05	5,45	30,38	100,00
Sezon zimowy					
Średnia	0,28	3,90	4,18	7,86	92,14
Odchyl. Standardowe	0,16	1,83	1,82	6,42	6,42
Minimum	0,11	1,58	2,27	1,39	68,10
Maksimum	0,74	7,99	8,11	31,90	98,61
Cały okres pomiarowy					
Średnia	0,23	3,04	3,28	7,46	92,54
Odchyl. Standardowe	0,16	1,53	1,57	5,58	5,58
Minimum	0,00	0,68	0,68	0,00	68,10
Maksimum	0,79	7,99	8,11	31,90	100,00

6.4. Rteć związana z frakcją pyłów PM10 i PM2,5

W trakcie pomiarów prowadzonych od lutego 2008 do października 2009 na stanowisku Zabrze – IPIŚ średnie stężenie rtęci związanej z pyłem PM10 wynosiło **136,6 pg/m³** (Rys. 8). W sezonie zimowym przyjmowało ono wartość **212,2 pg/m³**, podczas gdy w sezonie letnim **93,2 pg/m³**. W całym okresie pomiarowym średnie stężenie rtęci w pyle PM2,5 wynosiło **115,6 pg/m³**, przyjmując w sezonie zimowym wartość **189,1 pg/m³**, natomiast w sezonie letnim **77,7 pg/m³**.

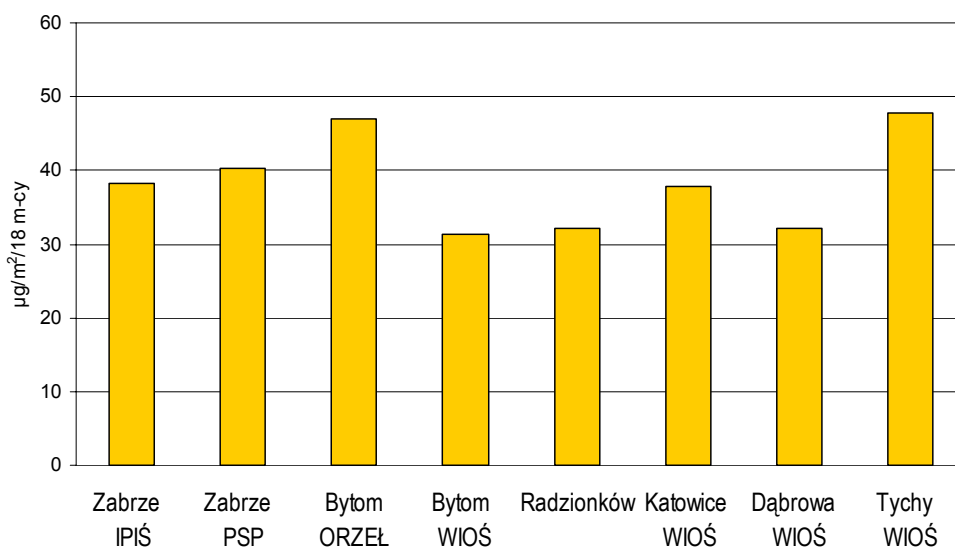
Średni udział stężenia rtęci w PM2,5 w stężeniu Hg we frakcji PM10 w trakcie całego okresu pomiarowego wynosił **84,5 %**, w sezonie letnim **82,8 %**, a w sezonie zimowym **86,8 %**.



Rys. 8. Średnie stężenie rtęci związanej z frakcją pyłu PM2,5 i PM10 w sezonie letnim, zimowym i w całym okresie pomiarowym na stanowisku Zabrze - IPIŚ.

6.5. Mokra depozycja rtęci

Wyniki pomiarów mokrej depozycji rtęci w trakcie całej kampanii pomiarowej, prowadzonej od kwietnia 2008 do końca września 2009 wykazywały znaczne zróżnicowanie w kolejnych miesiącach pomiarowych i zmieniały się wraz z wielkością opadów atmosferycznych. Na rysunku 9 zestawiono dla wszystkich stanowisk wielkości sumarycznej depozycji rtęci w całym okresie pomiarowym, które mieściły się w granicach od 32 $\mu\text{g}/\text{m}^2$ do 48 $\mu\text{g}/\text{m}^2$.



Rys. 9. Łączna depozycja rtęci za okres kwiecień 2008 - wrzesień 2009 na ośmiu stanowiskach pomiarowych.

Wg danych o depozycji rtęci otrzymanych z Instytutu Ochrony Środowiska w Warszawie dla stacji KMS Puszcz Borecka, posterunek pomiarowy Diabla Góra, całkowita depozycja rtęci w tym punkcie za rok 2008 wynosiła 35,5 $\mu\text{g}/\text{m}^2$, natomiast w I kwartale 2009 7,5 $\mu\text{g}/\text{m}^2$ – materiał źródłowy zamieszczono w załączniku 1. Ze względu na brak kompletnej serii danych o mokrej depozycji rtęci na stanowiskach w AG w 2008 roku, do porównania z poziomem depozycji z Puszczy Boreckiej wykorzystano dane o depozycji w AG za ostatnie 12 miesięcy pomiarowych, tj. od października 2008 do września 2009. Przyjmując taki poziom odniesienia stwierdzono, że depozycja rtęci w punktach Dąbrowa Górnicza – stacja WIOŚ, Bytom – stacja WIOŚ oraz Radzionków przyjmował nieco niższe wartości niż poziom depozycji w stacji Puszcz Borecka. Natomiast w punktach Tychy – stacja WIOŚ, Katowice – stacja WIOŚ, Bytom - Orzeł Biały oraz na obu stanowiskach w Zabrzu wartości mokrej depozycji były wyższe od poziomu tła

w Diablej Górze. Najwyższą roczną depozycję Hg w AG stwierdzono w punkcie Bytom – Orzeł Biały i wynosiła ona 43,9 $\mu\text{g}/\text{m}^2$.

7. Podsumowanie

1. W całej kampanii pomiarowej obejmującej okres od lutego 2008 do października 2009 średnie wartości stężenia całkowitej rtęci gazowej zmieniały się w poszczególnych punktach pomiarowych w granicach od 3,14 ng/m^3 do 3,73 ng/m^3 .
2. We wszystkich punktach obserwowano sezonową zależność stężenia TGM; w sezonie zimowym stężenie TGM było wyższe w porównaniu do sezonu letniego.
3. Średnie stężenie rtęci w pyłe zawieszonym Hg(p) kształtowało się na poziomie 0,13 - 0,17 ng/m^3 .
4. Średni udział rtęci związanej z pyłem w trakcie kampanii pomiarowej trwającej od lutego 2008 do października 2009 zmieniał się w zależności od lokalizacji punktu pomiarowego i wahał się w granicach od 3,94 % do 5,04 %.
5. Badania specjacji chemicznej rtęci gazowej wykazały, że średnie stężenie rtęci reaktywnej Hg²⁺ przyjmowało w poszczególnych punktach pomiarowych wartości od 0,21 ng/m^3 do 0,30 ng/m^3 .
6. Udziały Hg²⁺ w sumarycznym stężeniu rtęci gazowej Hg(g) wynosiły odpowiednio od 6,9 % do 9,7 %.
7. W trakcie pomiarów na stanowisku Zabrze – IPIŚ średnie stężenie rtęci związanej z pyłem PM₁₀ wynosiło 136,6 pg/m^3 , a średnie stężenie rtęci w pyłe PM_{2,5} - 115,6 pg/m^3 .
8. Sumaryczna mokra depozycja rtęci w okresie kwietnia 2008 do końca września 2009 w poszczególnych punktach pomiarowych mieściła się w granicach od 32 $\mu\text{g}/\text{m}^2$ do 47,7 $\mu\text{g}/\text{m}^2$.

Porównując wyniki uzyskane w niniejszej pracy, zwłaszcza w odniesieniu do całkowitej rtęci gazowej (TGM), która zgodnie z zaleceniami Dyrektywy 2004/107/WE winna być monitorowana w stacjach tła krajowego należy stwierdzić, że jakkolwiek stężenie TGM jest przeciętnie 2- lub 2,5-krotnie wyższe niż w stacji KMŚ Puszcza Borecka, to nie odbiega zasadniczo od poziomów TGM obserwowanych w aglomeracjach miejsko-przemysłowych w Europie Zachodniej. Dominacja procesów spalania węgla kamiennego w lokalnej i krajowej strukturze pierwotnej emisji rtęci powoduje wyższy udział reaktywnej formy rtęci Hg²⁺ i w szczególności wyższy udział rtęci związanej z pyłem, a w konsekwencji wyższą depozycję tego

pierwiastka do podłoża. Należy przy tym zaznaczyć, że jakkolwiek ww. dyrektywa wprowadza obowiązek monitorowania stężenia TGM i wielkości depozycji rtęci, to w prawie Wspólnoty Europejskiej nie limituje się ani poziomu stężenia, ani depozycji rtęci. Podobne regulacje w odniesieniu do jakości powietrza (z wyłączeniem norm w środowisku pracy) nie obowiązują również nigdzie na świecie. Wprowadzanie limitów emisji rtęci do powietrza w USA, Kanadzie i prawdopodobnie w krajach UE służy ograniczeniu ładunku tego toksycznego pierwiastka zdeponowanego w różnych komponentach środowiska. Monitoring rtęci atmosferycznej wykonuje się obecnie w celu bilansowania oraz kontroli depozycji i migracji tego pierwiastka w środowisku.