

Karolina ĆWIEK*

ZMIENNOŚĆ STĘŻEŃ RTĘCI GAZOWEJ (TGM) W POWIETRZU NA STACJACH TŁA REGIONALNEGO W POLSCE

W pracy omówiono stan jakości powietrza pod względem zawartości rtęci gazowej (TGM) w pięciu obszarach Polski na podstawie wyników pomiarów prowadzonych na stacjach monitoringu jakości powietrza GIOŚ: Puszcza Borecka, Granica, Zielonka, Złoty Potok, Osieczów. Obliczono średnie oraz minimalne, maksymalne wartości stężeń TGM w okresie 2010-2013. W pracy zbadano także dobową zmienność stężeń TGM w okresie chłodnym (X-III) i ciepłym (IV-IX) roku oraz określono związek pomiędzy TGM, a wybranymi parametrami meteorologicznymi tj. temperatura powietrza, opad atmosferyczny, wilgotność względna powietrza, ciśnienie atmosferyczne, prędkość wiatru oraz pomiędzy TGM, a wybranymi zanieczyszczeniami powietrza tj. $PM_{2,5}$, PM_{10} , NO_2 , NO_x , SO_2 , EC, OC. Wykazano, że stężenia rtęci gazowej w powietrzu silniej związane były ze stężeniami pozostałych zanieczyszczeń powietrza niż z parametrami meteorologicznymi. Najsilniejszą zależność wyrażoną wartością współczynnika korelacji równą $r=0,21$ uzyskano pomiędzy stężeniem rtęci gazowej, a wilgotnością względną powietrza. W przypadku związku pomiędzy TGM, a analizowanymi zanieczyszczeniami w zależności od badanego obszaru współczynniki korelacji osiągały wartości z przedziału 0,13–0,56.

1. WPROWADZENIE

Jakość powietrza w ostatnich latach stanowi priorytet w obszarze działań związanych z przestrzenią życiową człowieka. Nie tylko naukowcy, ale i zwykli obywatele zaczynają poważnie traktować kwestie zanieczyszczenia powietrza, przez co władze miast zmuszone są do podjęcia efektywniejszych działań mających na celu walkę z emisją komunalną, komunikacyjną i przemysłową oraz obniżenie stężeń wielu substancji w powietrzu atmosferycznym, w tym m.in. PM_{10} , $PM_{2,5}$, CO_2 czy NO_x .

* Zakład Meteorologii i Klimatologii, Szkoła Główna Gospodarstwa Wiejskiego w Warszawie; karolina_cwiek@sggw.pl.

O ile w miastach te działania podejmowane są na wielką skalę, to na terenach podmiejskich czy biedniejszych obszarach wiejskich są często całkowicie pomijane. Trzeba jednak zauważyć, że podejmowane prace dotyczą najbardziej medialnych i doskonale rozpoznanych zanieczyszczeń, tj. pyły PM_{10} i $PM_{2,5}$, NO_x , CO_2 czy SO_2 , nie obejmują wielu innych zanieczyszczeń powietrza kluczowych dla zdrowia człowieka, m.in. związków rtęci. Choć od wielu lat rtęć znana jest jako silna toksyna, stanowiąca znaczne zagrożenie dla organizmów żywych, dopiero od niedawna bada się jej stężenie w powietrzu atmosferycznym. Co wyróżnia związki rtęci, że konieczne jest ich dokładniejsze rozpoznanie pod względem zawartości w powietrzu? Przede wszystkim rtęć jest metalem ciężkim, który charakteryzuje się wysoką mobilnością w środowisku. W warunkach naturalnych występuje jako ciecz o wysokiej prężności par. Nie ulega także biodegradacji, a jej organiczne pochodne, np. metylortęć wykazują znaczną zdolność do bioakumulacji w łańcuchach troficznych [19]. Rtęć wykazuje wysoką aktywność chemiczną i biologiczną, co warunkuje wysoki stopień zagrożenia dla prawidłowego przebiegu procesów życiowych, mimo jej śladowych zawartości w środowisku. Stopień toksyczności rtęci jest uwarunkowany jej postacią chemiczną, tzn. organiczne związki rtęci są zdecydowanie bardziej toksyczne niż nieorganiczne, co wynika z faktu, że łatwiej wchłaniane są do przewodu pokarmowego. Szacuje się, że niemalże w 100%, gdzie nieorganiczne zaledwie w kilku procentach. Oprócz tego organiczne formy rtęci przenikają bariery krew-mózg, łożyskowe (generują to poważne zagrożenie dla centralnego układu nerwowego oraz płodu), są lipofilne, łatwiej niż związki nieorganiczne kumulują się w organizmach żywych. Toksyczność związków nieorganicznych jest z kolei związana z rodzajem połączenia z resztą anionową i możliwością dysocjacji związku jaki tworzy [4, 8, 16, 17].

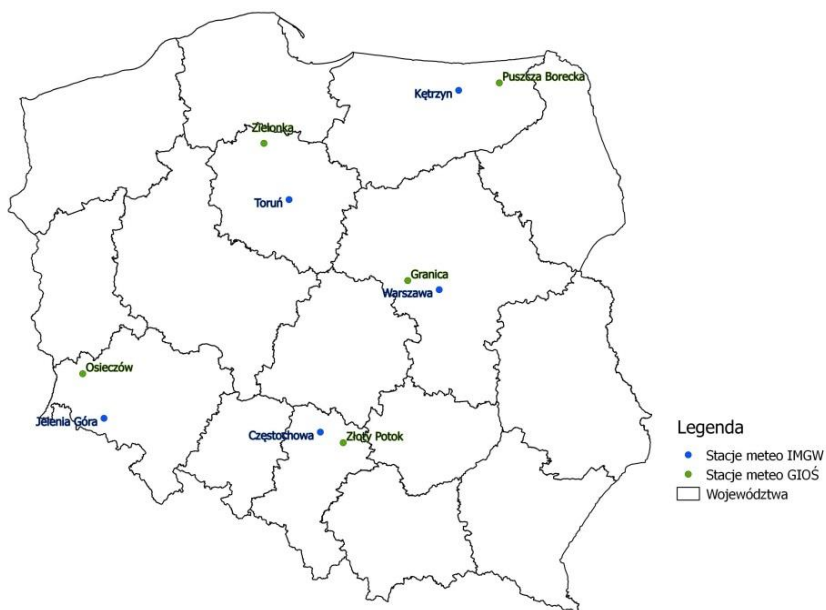
W powietrzu rtęć występuje w trzech podstawowych formach: jako GEM (Gaseous Elemental Mercury), czyli pary rtęci elementarnej, jako GDM (Gaseous Divalent Mercury) – gazowa rtęć dwuwartościowa oraz P-Hg (Hg_p), jako rtęć związana z cząsteczkami stałymi. W powietrzu obecna jest także forma Hg^+ , jednak jest ona nietrwała i łatwo ulega przemianom [13]. GEM i GDM łącznie stanowią TGM, czyli Total Gaseous Mercury. Spośród wymienionych form największy udział w powietrzu ma GEM – 60%, następnie GDM – 30%, P-Hg – 10% [7, 14]. Rtęć jest emitowana do środowiska wskutek procesów naturalnych, związanych z fizykochemiczną aktywnością Ziemi, tj. wietrzenie skorupy ziemskiej, procesy geotermiczne, wybuchy wulkanów czy parowanie z powierzchni wody, wegetacja roślin oraz jako efekt działalności antropogenicznej, zarówno przemysłowej, jak i komunalnej, w tym m.in. spalanie paliw stałych, oleju czy odpadów, jako efekt uboczny hutnictwa żelaza, cynku, ołowiu, przy produkcji cementu, chloru, pestycydów oraz aparatury pomiarowej [2, 12]. EMEP (European Monitoring and Evaluation Programme) szacuje, że roczna emisja rtęci z terenu Polski wynosi 20Mg, w tym 14,6 Mg ze źródeł antropogenicznych [3].

Zagadnienia związane z zawartością związków rtęci w powietrzu, jej przemianami i szukanie przyczyn występowania wysokich stężeń TGM w powietrzu najczęściej są

poruszane przez naukowców z Azji Wschodniej [5, 9, 13], powszechnie w Europie Zachodniej, natomiast w Polsce zaledwie od kilku- kilkunastu lat [1, 2, 6, 8, 10–12, 15–20]. Monitoring rtęci w naszym kraju jest prowadzony wyłącznie w pięciu obszarach pozamiejskich przez GIOŚ (Główny Inspektorat Ochrony Środowiska) i na potrzeby własne w niektórych jednostkach badawczych, uczelnianych w kraju. Ze względu na ograniczoną sieć pomiarową niewątpliwie problemem badawczym jest nieznanostwo stężeń różnych form rtęci w powietrzu atmosferycznym na terenie Polski oraz brak norm względem dopuszczalnej zawartości rtęci w powietrzu. W niskim stopniu rozpoznany jest także wpływ warunków meteorologicznych czy innych zanieczyszczeń powietrza na kształtowanie się stężeń różnych form rtęci w powietrzu atmosferycznym. Celem niniejszej pracy była ocena poziomów i zmienności stężenia rtęci gazowej na stacjach tła regionalnego w Polsce. W pracy zbadano również związek pomiędzy rtęcią gazową, a stężeniem innych zanieczyszczeń powietrza (PM_{10} , $PM_{2,5}$, NO_2 , SO_2 , NO_x , EC, OC) oraz parametrami meteorologicznymi.

2. METODA I OBSZAR BADAŃ

W pracy analizowano średniogodzinne stężenia rtęci gazowej z pięciu stacji w Polsce: Puszcza Borecka (woj. warmińsko-mazurskie), Zielonka (woj. kujawsko-pomorskie), Granica (woj. mazowieckie), Złoty Potok (woj. śląskie), Osieczów (woj. dolnośląskie) (rys. 1, tab. 1) w okresie 2010-2013. Stacje pomiarowe reprezentują warunki typowe dla tzw. obszarów podmiejskich i należą do grupy stacji tzw. tła regionalnego. Wyniki pomiarów pochodzą z badań monitoringowych prowadzonych przez Główny Inspektorat Ochrony Środowiska (GIOŚ). Na podstawie uzyskanych danych określono wartości minimalne, maksymalne oraz średnie dla poszczególnych miesięcy, lat, okresu chłodnego i ciepłego w roku oraz rozkłady dobowe stężeń rtęci. Poprzez uśrednianie stężeń średniogodzinnych uzyskano wartości średniodobowe, dobowych- średniomiesięczne i średnioroczne. W pracy zbadano również związek pomiędzy rtęcią gazową, a stężeniem innych zanieczyszczeń powietrza (tab. 1) oraz parametrami meteorologicznymi. Zastosowano w tym celu funkcję programu Statistica10, jaką jest prosta macierz korelacji liniowej. Analizy wykonywane były na poziomie istotności $p < .05$. Ze względu na brak pomiarów meteorologicznych na stacjach GIOŚ (za wyjątkiem stacji Puszcza Borecka) do analizy wykorzystano dane udostępnione przez IMGW, ze stacji meteorologicznych położonych możliwie najbliżej analizowanych stacji GIOŚ, tj.: Kętrzyn, Toruń, Warszawa Okęcie, Częstochowa i Jelenia Góra (rys. 1).



Rys. 1. Rozmieszczenie analizowanych stacji pomiarowych w Polsce

W obliczeniach uwzględniono następujące parametry meteorologiczne: temperatura powietrza (T), wilgotność względna powietrza (f), wysokość opadów atmosferycznych (O), ciśnienie atmosferyczne (C) w postaci wartości średniodobowych oraz prędkość wiatru (V) w postaci wartości średniogodzinnych. W zależności od obszaru badań i dostępności wyników pomiarów, do macierzy korelacji wykorzystano dane imisyjne udostępnione przez GIOŚ (tab. 1).

Tabela 1. Wykaz analizowanych parametrów meteorologicznych i zanieczyszczeń powietrza wraz ze współrzędnymi geograficznymi stacji meteorologicznych GIOŚ

Nazwa stacji	Granica	Osieczów	Puszcza Borecka	Zielonka	Złoty Potok
WGS84 ϕ N	52,29	51,32	54,12	53,66	50,71
WGS84 λ E	20,45	15,43	22,04	17,93	19,46
Analizowane parametry meteorologiczne	T, f, O, C, V	T, f, O, C, V	T, f, O, C, V	T, f, O, C, V	T, f, O, C, V
Analizowane zanieczyszczenia powietrza	NO ₂ , SO ₂ , NO _x , EC, OC	PM ₁₀ , PM _{2,5} , NO ₂ , SO ₂ , NO _x , EC, OC	PM ₁₀ , PM _{2,5} , NO ₂ , SO ₂ , EC, OC	PM ₁₀ , PM _{2,5} , NO ₂ , SO ₂ , NO _x , EC, OC	PM ₁₀ , PM _{2,5} , NO ₂ , SO ₂ , NO _x , EC, OC

Objaśnienia: EC - węgiel elementarny, OC – węgiel organiczny, T – temperatura powietrza, O – opad atmosferyczny, f – wilgotność względna powietrza, C – ciśnienie atmosferyczne, V – prędkość wiatru

3. WYNIKI BADAŃ WŁASNYCH

Stężenia rtęci gazowej (TGM) uśrednione dla całego okresu badawczego 2010–2013, kształtowały się następująco: Puszcza Borecka $1,46 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ ($\sigma = 0,60 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$), Granica $1,56 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ ($\sigma = 0,33 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$), Zielonka $1,61 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ ($\sigma = 0,50 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$), Złoty Potok $1,84 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ ($\sigma = 0,39 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$), Osieczów $1,90 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ ($\sigma = 0,49 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$). Uzyskane wyniki wskazywały na bezpośredni wpływ otoczenia stacji pomiarowej na kształtowanie się stężeń TGM. Na stacjach Puszcza Borecka, Granica, Zielonka, które są zlokalizowane na obszarach o większej lesistości niż pozostałe stacje, w pobliżu dużych kompleksów zieleni objętych ochroną (stacja Granica – obszar Kampinoskiego Parku Narodowego, Zielonka – obszar Borów Tucholskich), obserwowano niższe stężenia TGM niż w Złotym Potoku czy Osieczowie, które zlokalizowane są w południowo-zachodniej Polsce, w obszarach, które potencjalnie mogą być narażone na napływ zanieczyszczonego powietrza z sąsiadujących obiektów przemysłowych na Śląsku. Notowane stężenia były zbliżone do wartości obserwowanych w innych rejonach Polski (Gdynia $1,2\text{--}3,0 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ [1], Głębia Gdańska $1\text{--}2,9 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ [1], Katowice $2,4\text{--}3,91 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ [2], Sopot $1,5\text{--}2,8 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ [1], Śląsk $1,63\text{--}4,07 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ [20]). Jedynie w obszarach silnie uprzemysłowionych w Polsce tj. Zabrze, stężenia TGM mogą być zdecydowanie wyższe $1,6\text{--}40,5 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ [15]. Obserwowane w stacjach tła regionalnego stężenia TGM w powietrzu były jednak wyższe w porównaniu do innych rejonów w Europie Północnej, np. Aspveten i Rörvik, Szwecja $0,01 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ [18], Mace Head, Irlandia $0,005 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ [18], nie przewyższały one natomiast stężeń notowanych w Azji, tj. Morze Japońskie $3,0 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ [5], Morze Wschodniocchińskie $6,3 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ [5], Północny Tajwan $1,1\text{--}90,7 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ [9].

Średniomiesięczne stężenia TGM w powietrzu (tab. 2) w okresie ciepłym były niższe niż w okresie chłodnym roku. Może to wynikać z faktu, że w okresie zimowym gospodarstwa indywidualne, charakterystyczny typ zabudowy dla analizowanych obszarów, stosują jako surowiec grzewczy węgiel, który jak wiadomo zawiera duże ilości rtęci. Według różnych badawczy w węglu kamiennym poziom rtęci wynosi $50\text{--}240 \text{ ppb}$, zaś brunatny $120\text{--}420 \text{ ppb}$ [7, 14]. Notowane wartości średniomiesięcznych stężeń różniły się w poszczególnych latach w obrębie tej samej stacji. Wahania te jednak nie były duże i można przypuszczać, że wynikały z różnego nasilenia działalności antropogenicznej wraz ze zmiennością warunków meteorologicznych w czasie.

Różnice pomiędzy godzinnymi stężeniami maksymalnymi i minimalnymi były różne w badanych obszarach. Najmniejsza wystąpiła na stacjach Granica i Puszcza Borecka (tab. 3). Na stacji Granica największe zróżnicowanie średniogodzinnych stężeń rtęci gazowej obserwowano w 2013 r. Minimalne wartości notowane na tej stacji wynosiły $0,42 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$, natomiast maksymalne $10,18 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ (różnica stęż. max i stęż. min. = $9,76 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$), przy czym wartość średniogodzinna dla tego roku wynosiła

1,43 ng·m⁻³ i była zarazem najniższą spośród analizowanych lat. Różnice w obserwowanych stężeniach były jednak większe w okresie chłodnym. W Osieczowie zaś duże różnice pomiędzy wartościami minimalnymi i maksymalnymi stężeń TGM można było zauważyć zarówno w okresie chłodnym, jak i ciepłym. Stężenia minimalne i maksymalne TGM na tej stacji w poszczególnych latach wahały się od 0,87 do 16,93 ng·m⁻³ (2013 r.), 0,91–14,08 ng·m⁻³ (2012 r.), 1,11–11,0 ng·m⁻³ (2011 r.), gdzie średniogodzinne stężenia wynosiły odpowiednio 1,89 ng·m⁻³, 1,66 ng·m⁻³, 2,18 ng·m⁻³. W Puszczy Boreckiej, podobnie jak na stacji Granica obserwowano mniejsze zróżnicowanie notowanych stężeń w okresie chłodnym i ciepłym. Największe różnice stężeń TGM obserwowano w 2010 r., gdzie minimalne godzinowe wartości wynosiły 0,50 ng·m⁻³, zaś maksymalne 4,20 ng·m⁻³, przy średniogodzinnej wartości 1,28 ng·m⁻³. Na terenie Borów Tucholskich (stacja Zielonka) za wyjątkiem roku 2010 zauważono większe różnice pomiędzy stężeniem maksymalnym i minimalnym TGM w okresie chłodnym. Zakresy stężeń rtęci gazowej w poszczególnych latach kształtowały się następująco: 0,60–12,50 ng·m⁻³, przy średniogodzinnej wartości 1,83 ng·m⁻³ w 2013 r. i 0,70–11,90 ng·m⁻³, przy średniogodzinnej wartości 1,69 ng·m⁻³ w 2010 r.

Tabela 2. Średniomiesięczne stężenia rtęci gazowej w powietrzu w okresie 2010–2013

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII
Granica												
2010	1,82	1,97	1,57	1,45	1,43	1,41	1,38	1,31	1,14	1,34	-	1,71
2011	1,65	1,47	1,30	1,43	1,50	1,46	1,46	1,39	1,28	1,40	2,14	1,77
2012	1,80	1,71	1,54	1,63	1,73	1,85	2,02	1,85	1,65	1,65	1,90	1,78
2013	1,67	1,86	1,39	1,52	1,50	1,32	1,33	1,29	1,12	1,42	1,24	1,47
Osieczów												
2011	2,37	2,48	2,43	2,51	2,06	2,02	1,97	2,11	1,93	1,84	2,54	1,89
2012	1,79	1,81	1,68	1,65	1,68	1,68	1,61	1,54	1,49	1,67	1,75	1,56
2013	1,91	2,02	2,13	2,05	1,79	1,94	1,78	1,87	1,54	1,64	1,87	2,07
Puszcza Borecka												
2010	1,23	3,20	1,42	0,88	0,63	1,44	1,06	0,80	1,00	1,13	1,04	1,50
2011	1,53	1,35	1,81	1,58	1,20	1,70	1,43	1,77	1,46	0,80	1,40	1,05
2012	1,83	2,06	1,41	1,84	1,82	1,43	1,51	2,12	1,32	1,48	1,22	0,96
2013	1,82	-	1,29	2,05	1,56	1,54	1,71	1,35	1,69	1,26	1,65	1,69
Zielonka												
2010	1,71	2,00	1,71	1,79	1,79	1,50	1,75	1,83	1,47	1,40	1,56	1,79
2011	1,71	1,62	1,66	1,53	1,51	1,53	1,50	1,51	1,40	1,45	1,64	1,56
2012	1,49	1,54	1,58	1,37	1,29	1,29	1,30	1,23	1,21	1,26	1,42	1,48
2013	1,39	1,41	1,50	1,77	2,13	1,72	1,39	1,98	1,70	2,21	3,02	1,79
Złoty Potok												
2010	1,86	2,13	2,32	2,26	1,97	1,75	1,67	1,81	1,58	1,68	2,45	2,73
2011	1,81	1,85	-	-	-	-	-	1,75	1,75	1,76	1,82	1,82
2012	1,52	1,56	1,94	1,75	1,76	1,96	1,92	1,90	1,90	1,60	1,85	1,98
2013	1,84	1,87	1,60	1,89	1,70	1,64	1,71	1,69	1,58	1,69	1,78	2,03

Objaśnienia: – brak danych

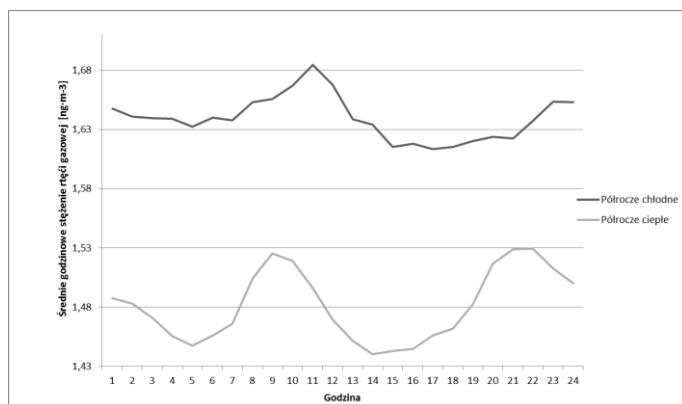
Na stacji Złoty Potok średniogodzinne wartości stężenia rtęci gazowej w okresie chłodnym wynosiły 1,74–2,20 ng·m⁻³, w okresie ciepłym 1,70–1,86 ng·m⁻³. Duże różnice pomiędzy minimalnymi i maksymalnymi stężeniami TGM obserwowane były w latach 2010 (0,68–10,31 ng·m⁻³, przy średniogodzinnej wartości 2,02 ng·m⁻³) i 2012 (0,73–10,68 ng·m⁻³, przy średniogodzinnej wartości 1,80 ng·m⁻³). Na wszystkich analizowanych stacjach wystąpiły znaczne różnice pomiędzy wartościami skrajnymi (min i max), jednak średniogodzinne wartości były stosunkowo zbliżone. Różnice pomiędzy średniogodziennymi wartościami w poszczególnych latach wynosiły odpowiednio: stacja Granica 0,33 ng·m⁻³, Osieczów 0,52 ng·m⁻³, Puszcza Borecka 0,32 ng·m⁻³, Zielonka 0,46 ng·m⁻³, Złoty Potok 0,27 ng·m⁻³.

Tabela 3. Wartości minimalne, maksymalne i średniogodzinne stężeń rtęci gazowej w okresie 2010–2013

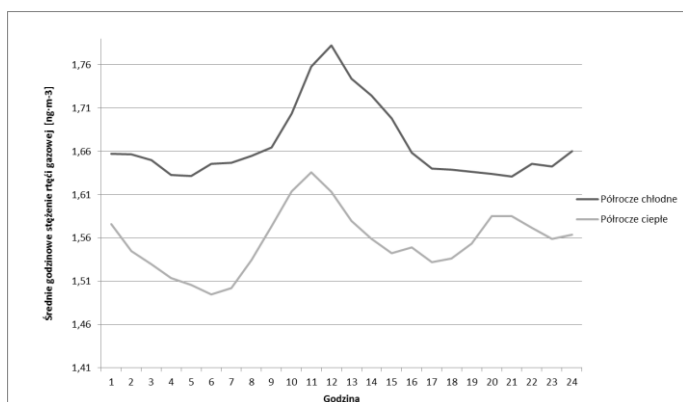
	IV-IX			X-III			I-XII		
	min	śr.	max	min	śr.	max	min	śr.	max
Granica									
2010	0,83	1,36	2,40	0,85	1,68	3,88	0,83	1,50	3,88
2011	0,64	1,42	2,30	0,72	1,62	3,67	0,64	1,52	3,67
2012	0,89	1,79	3,45	0,98	1,73	4,21	0,89	1,76	4,21
2013	0,42	1,35	4,92	0,66	1,51	10,18	0,42	1,43	10,18
Osieczów									
2011	1,28	2,10	11,00	1,11	2,26	9,30	1,11	2,18	11,00
2012	0,92	1,61	14,08	0,91	1,71	11,13	0,91	1,66	14,08
2013	0,97	1,83	12,54	0,87	1,94	16,93	0,87	1,89	16,93
Puszcza Borecka									
2010	0,50	0,97	3,50	0,50	1,59	4,20	0,50	1,28	4,20
2011	0,70	1,52	2,66	0,58	1,32	3,03	0,58	1,42	3,03
2012	0,90	1,67	3,44	0,89	1,50	3,19	0,89	1,58	3,44
2013	1,14	1,65	2,75	0,97	1,54	2,41	0,97	1,60	2,75
Zielonka									
2010	0,70	1,69	11,90	0,80	1,69	6,60	0,70	1,69	11,90
2011	0,70	1,50	3,40	0,60	1,61	5,70	0,60	1,55	5,70
2012	0,50	1,28	4,20	0,60	1,46	9,00	0,50	1,37	9,00
2013	0,60	1,78	7,40	0,70	1,89	12,50	0,60	1,83	12,50
Złoty Potok									
2010	0,68	1,84	8,39	1,02	2,20	10,31	0,68	2,02	10,31
2011	1,04	1,75	5,16	0,82	1,81	5,16	0,82	1,79	5,16
2012	0,87	1,86	9,38	0,73	1,74	10,68	0,73	1,80	10,68
2013	0,83	1,70	5,38	0,84	1,80	5,82	0,83	1,75	5,82

Aby prześledzić sezonową i dobową zmienność średniogodziennych stężeń rtęci gazowej w poszczególnych obszarach, uśredniono stężenia średniogodzinne z całego okresu badawczego dla poszczególnych miesięcy dla stacji Granica, Zielonka, Złoty Potok oraz Osieczów (rys. 2–5). Nie było to możliwe dla stacji Puszcza Borecka, gdyż dysponowano wyłącznie średniodobowymi wartościami stężeń rtęci gazowej

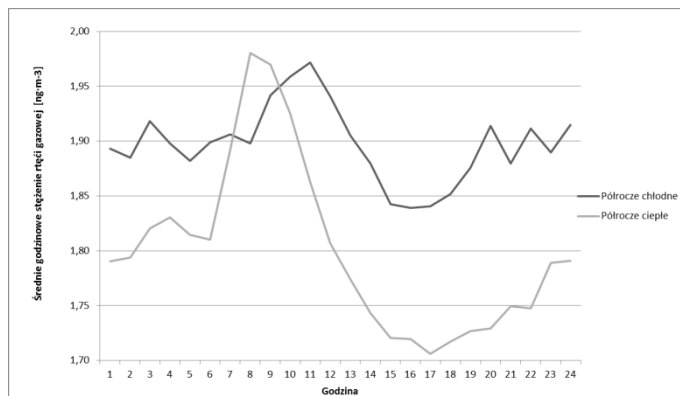
w powietrzu. W przypadku stacji Granica i Zielonka widać wyraźną różnicę w wartościach stężeń rtęci gazowej w powietrzu w okresie ciepłym i chłodnym roku. Notowane stężenia TGM były zdecydowanie wyższe w okresie chłodnym, przy czym większe różnice występowały na stacji Granica. Odmierna sytuacja występowała w Osieczowie i w Żłotym Potoku. Choć także wyższe stężenia TGM w ciągu doby dominowały w okresie chłodnym, to w tym przypadku w godzinach porannych (6–11) okresu ciepłego obserwowane stężenia TGM były równe bądź wyższe niż stężenia notowane w chłodnej porze roku. Dla każdej ze stacji wyraźne było także dobowe zróżnicowanie wartości stężeń średniogodzinnych. Wyższe stężenia obserwowane były na poszczególnych stacjach od godzin porannych do popołudniowych, następnie zmniejszały się aż do godzin wieczornych kiedy ponownie wzrastały, w godzinach nocnych stężenia TGM stabilizowały się bądź wykazywały słabą tendencję spadkową.



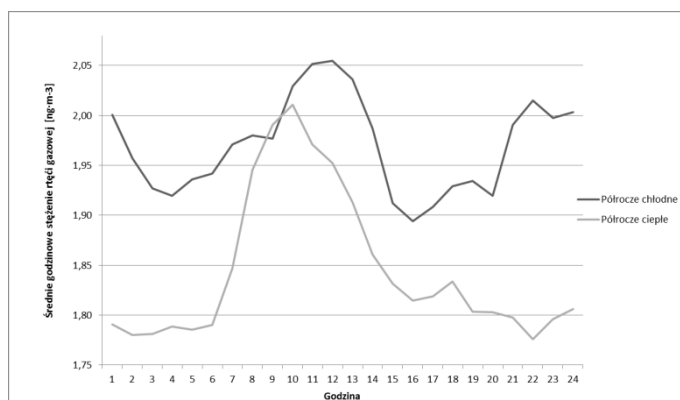
Rys. 2. Zmienność średniogodzinnych stężeń rtęci w sezonie chłodnym (X–III) i ciepłym (IV–IX) na stacji Granica



Rys. 3. Zmienność średniogodzinnych stężeń rtęci w sezonie chłodnym (X–III) i ciepłym (IV–IX) na stacji Zielonka



Rys. 4. Zmienność średniogodzinnych stężeń rtęci w sezonie chłodnym (X–III) i ciepłym (IV–IX) na stacji Złoty Potok



Rys. 5. Zmienność średniogodzinnych stężeń rtęci w sezonie chłodnym (X–III) i ciepłym (IV–IX) na stacji Osieczów

Analizę zależności pomiędzy temperaturą powietrza (T), opadem atmosferycznym (O), wilgotnością względną powietrza (f), ciśnieniem atmosferycznym (C), prędkością wiatru (V), a stężeniami rtęci gazowej w powietrzu w poszczególnych obszarach oparto o macierz korelacji liniowej. Największy współczynnik korelacji, $r = 0,21$, wystąpił dla relacji TGM- f (tab. 4). Najwięcej statystycznie istotnych zależności wykryto na stacjach Granica i Osieczów (4 na 5 możliwych), Złoty Potok (3 na 5), Zielonka (2 na 5); żadnej nie wykazano na stacji Puszcza Borecka. Z macierzy korelacji wynika także, że największa, dodatnia korelacja występowała pomiędzy stężeniami TGM i f , (Granica $r = 0,21$; Osieczów $r = 0,08$; Zielonka $r = 0,15$; Złoty Potok $r = 0,14$), a największa korelacja ujemna (za wyjątkiem Osieczowa) dla TGM i C , (Granica $r = -0,11$; Osieczów $r = 0,13$; Zielonka $r = -0,10$; Złoty Potok $r = -0,13$).

Wartości współczynników korelacji liniowych pomiędzy analizowanymi parametrami są niewielkie i pomimo tego, że dużo z nich jest statystycznie istotnych, nie można mówić o silnych zależnościach pomiędzy stężeniami TGM a parametrami meteorologicznymi.

Tabela 4. Macierz korelacji dla stężeń rtęci gazowej oraz wybranych elementów meteorologicznych

Lokalizacja	Współczynnik korelacji				
	T	O	f	C	V
Granica	-0,15*	-0,03	0,21*	-0,11*	-0,18*
Osieczów	-0,13*	-0,02	0,08*	0,13*	-0,09*
Puszcza Borecka	-0,10	0,03	0,02	0,01	0,03
Zielonka	-0,01	0,04	0,15*	-0,10*	-0,01
Złoty Potok	-0,03	-0,00	0,14*	-0,13*	-0,14*

Objaśnienia: * oznaczone współczynniki korelacji są istotne z $p < .05$, T – temperatura powietrza, O – opad atmosferyczny, f – wilgotność względna powietrza, C – ciśnienie atmosferyczne, V – prędkość wiatru.

Analiza statystyczna zależności pomiędzy stężeniem TGM i $PM_{2,5}$, PM_{10} , NO_2 , NO_x , SO_2 , EC, OC wykazała iż zależność w każdym przypadku była dodatnia (tab. 5). Wartości współczynników korelacji wskazywały, na silniejszy związek pomiędzy stężeniami TGM i stężeniami innych zanieczyszczeń niż pomiędzy stężeniami TGM i parametrami meteorologicznymi. Współczynniki korelacji pomiędzy TGM i $PM_{2,5}$, PM_{10} , NO_2 , NO_x , SO_2 , EC, OC były różne w przypadku każdej stacji (tab. 5). Największa korelacja istotna statystycznie wystąpiła na stacji Zielonka pomiędzy TGM, a OC ($r = 0,73$) i EC ($r = 0,72$), natomiast najmniejsza w przypadku $PM_{2,5}$ i PM_{10} ($r = 0,13$), również w Zielonce. Najniższe współczynniki korelacji pomiędzy TGM, a wszystkimi zanieczyszczeniami notowane były dla stacji Puszcza Borecka. W przypadku Złotego Potoku współczynniki korelacji były wyrównane (dla $PM_{2,5}$ $r = 0,56$, PM_{10} $r = 0,51$, NO_2 $r = 0,52$, SO_2 $r = 0,49$, EC $r = 0,46$, OC $r = 0,50$). W Osieczowie najmniejszą zależność obserwowano w przypadku TGM i SO_2 ($r = 0,29$), największą dla $PM_{2,5}$ i PM_{10} ($r = 0,49$). Na stacji Granica natomiast najmniejsza korelacja charakteryzowała TGM i NO_x ($r = 0,34$), największa TGM i NO_2 ($r = 0,53$). Podobne współzależności pomiędzy TGM, a wybranymi zanieczyszczeniami powietrza i elementami meteorologicznymi dla lat 2010–2011 sprawdzano już wcześniej dla stacji Granica. Współczynniki korelacji dla stacji Granica z lat 2010–2011 wynosiły w przypadku PM_{10} $r = 0,53$, SO_2 $r = 0,48$, NO_2 $r = 0,59$, T $r = -0,31$, V $r = -0,02$, f $r = -0,24$, C $r = -0,08$ [10].

Tabela 5. Macierz korelacji dla stężeń rtęci gazowej oraz wybranych zanieczyszczeń powietrza w okresie 2010–2013

Lokalizacja	Współczynnik korelacji						
	PM _{2,5}	PM ₁₀	NO ₂	NO _x	SO ₂	EC	OC
Granica	-	0,40*	0,53*	0,34*	0,44*	-	-
Osieczów	0,49*	0,49*	0,45*	0,45*	0,29*	0,39*	0,41*
Puszcza Borecka	0,23*	0,17*	0,05	-	0,19*	0,15	0,05
Zielonka	0,13*	0,13*	0,20*	0,20*	0,09	0,72*	0,73*
Złoty Potok	0,56*	0,51*	0,54*	0,52*	0,49*	0,46*	0,50*

Objaśnienia: - brak danych, * oznaczone współczynniki korelacji są istotne z $p < .05$, EC – węgiel elementarny, OC – węgiel organiczny.

4. PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Analiza stężeń rtęci gazowej na pięciu stacjach w Polsce, reprezentujących tło stężeń dla pięciu różnych regionów, pozwoliła określić wartości średnie, minimalne, maksymalne stężeń rtęci gazowej w powietrzu. Wartości średnie w badanych regionach były zbliżone. Średnie stężenia rtęci gazowej były niskie w odniesieniu do innych obszarów Europy czy Azji; dla okresu 2010–2013 wynosiły: Puszcza Borecka $1,46 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$, Granica $1,56 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$, Zielonka $1,61 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$, Złoty Potok $1,84 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$, Osieczów $1,90 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$. Stężenia rtęci w powietrzu charakteryzowały się sezonową i dobową zmiennością. Dla zmienności dobowej średniogodzinnych stężeń charakterystyczne jest to, że wyższe stężenia występowały w godzinach porannych i popołudniowych; wahania sezonowe stężeń rtęci w powietrzu polegały na występowaniu wyższych stężeń w okresie chłodnym roku niż w okresie ciepłym. Stężenia rtęci gazowej w powietrzu silniej związane były ze stężeniami pozostałych zanieczyszczeń powietrza niż z parametrami meteorologicznymi. Współczynniki korelacji dla rtęci i poszczególnych elementów meteorologicznych były niewielkie, największy współczynnik korelacji $r = 0,21$ uzyskano dla zależności rtęci gazowej i wilgotności względnej powietrza. W zależności od badanego obszaru współczynniki korelacji osiągały różne wartości dla jednego zanieczyszczenia powietrza. Największa korelacja istotna statystycznie wystąpiła pomiędzy TGM, a OC ($r = 0,73$) i EC ($r = 0,72$), natomiast najmniejsza w przypadku TGM i PM_{2,5}, TGM i PM₁₀ ($r = 0,13$). Rozpatrywana seria pomiarowa z lat 2010–2013 pozwoliła na określenie zróżnicowania stężeń TGM w Polsce jedynie w obszarach pozamiejskich. Konieczne jest zatem rozszerzenie badań o stacje miejskie, w których można spodziewać się wyższych stężeń TGM. Natomiast dłuższy cykl pomiarowy z pewnością umożliwiłby lepsze rozpoznanie dynamiki zmian stężeń w kraju.

Opracowano na podstawie danych Inspekcji Ochrony Środowiska uzyskanych w ramach Państwowego Monitoringu Środowiska (DM/063-01/01/2015/BT oraz DM/063-01/01/2014/BT).

LITERATURA

- [1] BELDOWSKA M., ZAWALICH K., FALKOWSKA L., SIUDEK P., MAGULSKI R., *Rtęć w powietrzu nad wodami południowego Bałtyku w strefie brzegowej Zatoki Gdańskiej.*
- [2] BORODENKO A., PROKOPOWICZ, A. (2007). *Stężenia par rtęci w powietrzu w Katowicach.* Zeszyty Naukowe Wyższej Szkoły Zarządzania Ochroną Pracy w Katowicach, 23-30.
- [3] Central Statistical Office, 2011, Environment 2011, Warsaw.
- [4] CLARKSON T. W. 2002. *The Three Modern Faces of Mercury.* Environmental Health Perspectives 110 Suppl 1: 11-23.
- [5] FRIEDLI H. R., RADKE L. F., PRESCOTT, R., LI P., WOO J. H., CARMICHAEL G. R. (2004). *Mercury in the atmosphere around Japan, Korea, and China as observed during the 2001 ACE-Asia field campaign: Measurements, distributions, sources, and implications.* Journal of Geophysical Research: Atmospheres (1984–2012), 109(D19).
- [6] HLADIKOVA, V., PETRIK, J., JURSA S., URSINYOVA M., KOCAN A. (2001): *Atmospheric mercury levels in the Slovak Republic.* Chemosphere 45, 801–806.
- [7] KOLKER A., SENIOR C. L., QUICK J. C. (2006). *Mercury in coal and the impact of coal quality on mercury emissions from combustion systems.* Applied geochemistry, 21(11), 1821–1836.
- [8] KOWALSKI A., NIEDZIELSKI P., SIEPAK J. 2005. *Rtęć w środowisku przyrodniczym.* Przegląd Komunalny 162.
- [9] KUO T. H., CHANG C. F., URBA A., KVIETKUS, K. (2006). *Atmospheric gaseous mercury in Northern Taiwan.* Science of the total environment, 368(1), 10–18.
- [10] MAJEWSKI G., CZECHOWSKI P. O., BADYDA A., KLENIEWSKA M., BRANDYK A. (2013). *Ocena stężenia całkowitej rtęci gazowej (TGM) na terenie stacji tła regionalnego Granica-KPN (województwo mazowieckie, Polska) w latach 2010–2011.* Rocznik Ochrona Środowiska, 15(2).
- [11] MUNTHE J., WANGBERG, I., IVERFELDT Å., LINDQVIST O., STROMBERG D., SOMMAR J., SIEMENS V. (2003). *Distribution of atmospheric mercury species in Northern Europe: final results from the MOE project.* Atmospheric Environment, 37, 9–20.
- [12] PACYNA E.G., PACYNA J.M., FUDAŁA J., STRZELECKA-JASTRZĄB E., HŁAWICZKAS., PANASIUK D.: *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.
- [13] PANG X., MU Y. (2006). *Seasonal and diurnal variations of carbonyl compounds in Beijing ambient air.* Atmospheric Environment, 40(33), 6313–6320.
- [14] PIRRONE N., CINNIRELLA S., FENG X., FINKELMAN R. B., FRIEDLI H. R., LEANER J., TELMER, K. (2010). *Global mercury emissions to the atmosphere from anthropogenic and natural sources.* Atmospheric Chemistry and Physics, 10(13), 5951–5964.
- [15] PYTA H., ZAJUSZ R., *Specjacja rtęci w systemie automatycznego monitoringu powietrza w Zabrzu – analiza przypadku tła miejskiego,* [w] Ochrona Powietrza w Teorii i Praktyce, Koniecznyński J. (red.), Tom 2, IPIŚ PAN, Zabrze, 2012, 235–246.
- [16] SAPOTA A., SKRZYPIŃSKA-GAWRYŚIAK M. 2010. *Pary rtęci i jej związki nieorganiczne. Dokumentacja dopuszczalnych wielkości narażenia zawodowego.* Podstawy i Metody oceny Środowiska Pracy 2010, nr 3(65): 85–149.

- [17] STARZYŃSKA Z., BIAŁECKA M., BOROWIAK K., MACHOY-MOKRZYŃSKA A. 2009. *Przykłady chorób indukowanych skażeniem środowiska. Choroby ekogenetyczne*. Czasopismo Aptekarskie 4 (184): 32–37.
- [18] WANGBERG I., MUNTHE J.: *Atmospheric mercury in Sweden, Northern Finland and Northern Europe*. Results from National Monitoring and European Research. Report IVL, Göteborg, Sweden, 2001.
- [19] WOJNAR K., WISZ J. (2006). *Rtęć w polskiej energetyce*. Energetyka, 4, 59.
- [20] ZIELONKA U., HLAVICZKA S., FUDALA J., WANGBERG I., MUNTHE J. (2005). *Seasonal mercury concentrations measured in rural air in Southern Poland: Contribution from local and regional coal combustion*. Atmospheric Environment, 39(39), 7580–7586.

CONCENTRATIONS VARIABILITY OF MERCURY VAPOR (TGM) IN THE AIR AT THE REGIONAL BACKGROUND STATIONS IN POLAND

Analysis of the measurement results of mercury vapor concentrations in five areas of Polish, representing background concentrations for the region, helped determine that the mean and minimum, maximum values, with the mean values for the analyzed areas were similar. Average concentrations of gaseous mercury were low in relation to other parts of Europe and Asia. For the years 2010–2013 they were: Puszcza Borecka $1.46 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$, Granica $1.56 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$, Zielonka $1.61 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$, Złoty Potok $1.84 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$, Osieczów $1.90 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$. Analyzed values showed a seasonal and diurnal variability. Higher concentrations occurred in the mornings and cooler months during the year. Observed TGM concentrations values to a greater extent have depend on the other air pollutants concentrations than on meteorological elements. Correlation coefficients for mercury and various meteorological elements were low, the highest correlation coefficient $r = 0.21$ occurred for the relationship TGM-f. Depending on the test area correlation coefficients achieve different values for one of air pollutant. Most statistically significant correlation was observed between the TGM, and OC ($r = 0.73$) and EC ($r = 0.72$), and the lowest in the case of TGM and PM_{2.5} or TGM and PM₁₀ ($r = 0.13$). Considered series of measurements for the years 2010–2013 helped to identify the diversity of TGM concentrations in rural areas of Poland. Therefore there is a need for expanding surveys on the urban measuring stations, where higher TGM concentration values are expected. On the other hand longer measurement cycle would enable better identification of the dynamics of pollutants concentration changes in in whole country.