

Przegląd Naukowy – Inżynieria i Kształtowanie Środowiska nr 63, 2014: 14–25  
(Prz. Nauk. Inż. Kszt. Środ. 63, 2014)

Scientific Review – Engineering and Environmental Sciences No 63, 2014: 14–25  
(Sci. Rev. Eng. Env. Sci. 63, 2014)

**Halina PYTA, Wioletta ROGULA-KOZŁOWSKA**

Instytut Podstaw Inżynierii Środowiska PAN w Zabrze  
PSA, Institute of Environmental Engineering in Zabrze

## **Rozkład frakcyjny rtęci aerozolowej przy drogach oraz w warunkach tła miejskiego – badania wstępne\***

### **Size distribution of particulate mercury by the roads and in the urban background conditions – preliminary study**

**Słowa kluczowe:** rtęć, aerosol atmosferyczny, rozkład frakcyjny, stanowisko komunikacyjne, stanowisko tła miejskiego

**Key words:** mercury, atmospheric aerosol, size distribution, transportation station, urban background station

## **Wprowadzenie**

Rtęć jest pierwiastkiem o bardzo dużej mobilności środowiskowej. Biodostępność, kinetyka przemian i ścieżki biotransformacji rtęci zależą od jej formy chemicznej i fizycznej. Szacuje się, że człowiek przyjmuje w ciągu doby przeciętnie od 3900 do 21 000 ng par rtęci elementarnej  $Hg^0$ , ok. 4200 ng nieorganicznych związków Hg oraz 2400 ng organicznych związków Hg. W wyniku

inhalacji z powietrza pobieramy zasadniczo rtęć w postaci  $Hg^0$ , w niewielkiej porcji od 40 do 200 ng na dobę. Podstawowa część dobowej dawki Hg pochodzi z amalgamatowych wypełnień dentystycznych i żywności. Woda do picia dostarcza śladowej ilości nieorganicznych związków Hg (Lippmann, 2009). Zatrucie rtęcią może mieć charakter ostry lub chroniczny, wskutek zagrożeń na stanowiskach pracy lub niekontrolowanych uwolnień Hg do środowiska (skażenie fungicydami ziarna siewnego omyłkowo skierowanego do spożycia w Iraku czy zrzut ścieków zawierających alkilortęciowe związki Hg do zatoki Minamata w Japonii). Rtęć elementarna wydajnie wchłania się w drogach oddechowych (80% dawki). Charakterystyczną cechą

\* Praca była finansowana ze środków Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego w ramach projektu badawczego nr N N523 564038 oraz ze środków Instytutu Podstaw Inżynierii Środowiska PAN w ramach projektu badawczego własnego nr C1.1.

Hg<sup>0</sup> jest lipofilność, umożliwiającą przenikanie bariery krew/mózg i krew/łożysko. Narządem krytycznym przy narażeniu na pary formy Hg<sup>0</sup> oraz organiczne związki Hg jest mózg, który podobnie jak tkanki płodu stanowi swoistą pułapkę zatrzymującą rtęć w organizmie. Okres połowicznego wydalania frakcji Hg zdeponowanej w mózgu wynosi kilka lat. Przewlekłe zatrucie parami Hg<sup>0</sup> skutkuje głównie objawami ze strony ośrodkowego układu nerwowego (m.in. drżenie mięśni lub tzw. encefalopatia rtęciowa), zaburzeniami żołądkowo-jelitowymi, niekiedy stanami zapalnymi jamy ustnej (tzw. rąbek rtęciowy). Zatrucia nieorganicznymi związkami Hg, głównie ostre, są niezwykle rzadkie. Wchłanianie następuje z przewodu pokarmowego (10% dawki). Zatrucia te dają objawy ze strony układu pokarmowego i mogą prowadzić do uszkodzenia nerek. Najbardziej niebezpieczne w aspekcie środowiskowym są jednak organiczne pochodne rtęci, które podlegają kumulacji w kolejnych ogniwach łańcucha pokarmowego. Najbardziej narażone są populacje, których dieta obfituje w ryby. Związki te są efektywnie wchłaniane z przewodu pokarmowego (u ludzi – 95% dawki), łatwo przenikają bariery biologiczne, są deponowane w mózgu, a ich stężenie w krwi i w mózgu płodu jest zwykle znacznie wyższe niż w organizmach matek poddanych intoksykacji (Piotrowski, 2006).

Rtęć obecna jest w powietrzu w postaci par formy elementarnej, jako nieorganiczne sole i związki organiczne. Może występować w fazie gazowej (pary Hg<sup>0</sup>, HgCl<sub>2</sub>), związanej z cząstkami pyłu zawieszonego (Hg<sub>p</sub>), w chmurach – w formie rozpuszczonej bądź nierozpuszczonej, np. jako molekuly gazu uwięzio-

nego w kryształkach lodu lub jako cząstki stałe zawieszony w kroplach wody. Forma jonowa Hg<sup>2+</sup> istnieje zarówno w postaci gazowej, związanej z cząstkami pyłu zawieszonego, jak i w postaci rozpuszczonej w wodzie. Gazowa postać Hg<sup>2+</sup> w powietrzu nazywana jest często reaktywną rtęcią gazową RGM – reactive gaseous mercury (Schroeder i Muntze, 1998).

Okolo 95–98% masy rtęci atmosferycznej występuje w postaci par Hg<sup>0</sup> (Slemr, Schuster i Seiler, 1985, Lin i Pehkonen, 1999). Jest to forma względnie inerta chemicznie i słabo rozpuszczalna w wodzie. Jej czas życia w atmosferze jest długi i wynosi od 6 do 24 miesięcy (Lindqvist i Rodhe, 1985, Slemr i in., 1985), co sprawia, że transport Hg<sup>0</sup> ma charakter transgraniczny i transkontynentalny, i przyczynia się do zanieczyszczenia rejonów nawet tak odległych od źródeł emisji antropogenicznej jak obszary arktyczne. Samooczyszczanie atmosfery z rtęci poprzedzone jest utlenieniem Hg<sup>0</sup> do Hg<sup>2+</sup> w reakcjach z ozonem, rodnikiem hydroksylowym lub halogenami (Lin i Pehkonen, 1999, Calvert i Lindberg, 2005, Holmes, Jacob i Yong, 2006, Holmes i in., 2010, Stephens i in., 2012). Utleniona forma Hg<sup>2+</sup> ulega względnie szybkiej depozycji do podłoża. Czas życia Hg<sub>p</sub> jest krótki i wynosi od kilku godzin do kilku tygodni. Rtęć aerozolowa jest łatwo wymywana z atmosfery przez opady i charakteryzuje się najwyższą prędkością suchego osiadania ze wszystkich form specyjalnych rtęci, zależną od wielkości pojedynczych cząstek (Landis i Keeler, 2002, Landis, Lynam i Stevens, 2005). Własności tej formy rtęci przyczyniają się do zanieczyszczenia środowiska Hg<sub>p</sub>, głównie

w skali lokalnej i regionalnej, i to niewspółmiernie do swojego niewielkiego udziału w stężeniu całkowitej rtęci atmosferycznej.

Rtęć w postaci aerozolowej jest wynikiem bezpośredniej emisji, ale również adsorpcji obecnych w powietrzu par RGM i  $Hg^0$ , rozpuszczania związków Hg w wilgotnych cząstkach aerozoli oraz inkluzji minerałów zawierających atomy Hg w strukturę cząstek aerozoli (Forlano, Hedgcock i Pirrone, 2000, Malcolm i Keeler, 2007). Emisja naturalna jest tylko częściowo odpowiedzialna za występowanie rtęci związanej z cząstkami zawieszonymi w powietrzu. Im dalej od źródła, tym większy wpływ na stężenie  $Hg_p$  mają wtórne mechanizmy wzbogacania – sorpcja i konwersja rtęci gazowej na granicy faz cząstka stała – powietrze (Sakata i Marumoto, 2002, Xiu i in., 2005).

Jakkolwiek od ok. 20 lat dzięki dostępności odpowiednio czułych metod analizy instrumentalnej istnieją możliwości oznaczania  $Hg_p$  na poziomie  $pg/m^3$ , to wciąż brakuje informacji nt. chemicznej specjacji rtęci związanej z aerozolem, która decyduje o biologicznej dostępności tego pierwiastka, zdolności do kumulowania się w sieci zależności troficznych i w efekcie – o potencjalnym zagrożeniu zdrowia. Według Fenga i in. (2004) podstawowe formy Hg w próbkach pyłu zawieszonego pobieranego w Toronto (Kanada) występowały w następujących proporcjach:  $HgO$  – 40% m/m,  $Hg^0$  – 27% m/m,  $HgCl_2$  – 23% m/m,  $HgS$  – 9% m/m. Brak innych doniesień literaturowych nt. chemicznej specjacji  $Hg_p$ . Stosunkowo niewiele wiadomo również nt. fizycznej specjacji  $Hg_p$  (zawartości Hg w różnych frakcjach aero-

zolu), która ma podstawowe znaczenie w szacowaniu suchej depozycji rtęci i w ocenie strumienia rtęci dopływającej do określonej powierzchni lądu czy oceanu. Do niedawna sądzono, że rozkład stężenia  $Hg_p$  względem średnicy cząstek ma charakter bimodalny, w którym 70% masy  $Hg_p$  przypisywano średnicy odcięcia  $0,68 \mu m$ , a pozostałe 30% – średnicy  $3,5 \mu m$  (Landis, Velfe i Keeler, 2002, Han, Kim i Jung, 2011, Lai, Huang, Hopke i Holsen, 2011). Wyniki ostatnich, bardziej szczegółowych badań z użyciem 9-stopniowych impaktorów wykazały, że rozkład ten ma charakter jednomodalny (Kim, Han, Holsen i Yi, 2012) Fizyczna specjacja  $Hg_p$  jest niezwykle istotna w kategoriach oddziaływania aerozolu na zdrowie. Wiadomo, że cząstki o średnicy powyżej  $4,7 \mu m$  zatrzymywane są w górnej części układu oddechowego człowieka (odcinek nosowo-gardłowy). Cząstki z przedziału ziarnowego  $3,3$ – $4,7 \mu m$  docierają do tchawicy i oskrzeli głównych. Obszar oskrzeli drugorzędowych jest osiągalny dla cząstek o średnicach od  $2,1$  do  $3,3 \mu m$ . Do oskrzelików końcowych transportowane są cząstki o średnicach od  $1,1$  do  $2,1 \mu m$ , a do pęcherzyków płuc mają szansę dotrzeć tylko cząstki najdrobniejsze  $<1,1 \mu m$  (Morawska, Thomas, Jamriska i Johnson, 1999).

W niniejszej pracy przedstawiono wyniki porównawcze pierwszej serii pomiarów stężenia rtęci związanej z aerozolem atmosferycznym o różnej wielkości cząstek. Celem eksperymentu było określenie potencjalnego zagrożenia zdrowia mieszkańców aglomeracji górnośląskiej na skutek inhalacji przez nich różnych frakcji aerozolu, występującego zarówno w rejonie tzw. hot spo-

tów (którymi w warunkach miejskich są zwykle ruchliwe skrzyżowania dróg), jak i w warunkach miejskiego tła zanieczyszczeń o większej reprezentatywności przestrzennej. W rejonie utwardzonej powierzchni skrzyżowań spodziewano się zaobserwować wzrost stężenia rtęci w obrębie deponowanych na podłożu grubszych frakcji aerozolu. Rtęć występuje w spalinach samochodowych w ilościach śladowych, gdyż jest usuwana już na etapie produkcji paliw. Źródłem obecności rtęci w cząstkach aerozolu pobieranego wokół skrzyżowań mogą być jednak procesy wtórnego pylenia z podłoża i wzbogacania unoszonych cząstek rtęcią obecną w powietrzu w fazie gazowej.

### **Lokalizacja stanowisk pomiarowych i sposób pobierania próbek**

Próbki aerozolu pobierano w dwóch miastach – w Katowicach i Zabrzu. Aby wyeliminować zakłócający wpływ niskiego poziomu emisji komunalnej w obu przypadkach, próbki pobierano w sezonie pozagrzewczym (Katowice 7–13.08.2012, Zabrze 24–27.05.2013). Zarówno w Katowicach, jak i w Zabrzu pomiary prowadzono w sposób ciągły, równolegle na dwóch stanowiskach, z których jedno zlokalizowane było w bezpośrednim sąsiedztwie skrzyżowania (stanowisko komunikacyjne), a drugie znajdowało się w bezpiecznej odległości od dróg, aby wyeliminować oddziaływanie emisji motoryzacyjnej (stanowisko tła). W Katowicach stanowisko komunikacyjne znajdowało się w centrum miasta, na terenie Głównego

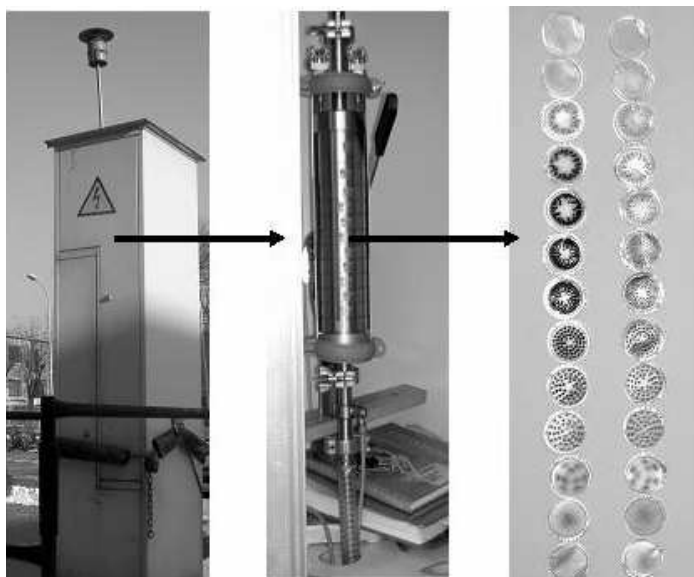
Instytutu Górnictwa, w rejonie skrzyżowania al. W. Korfańtego i ul. Katowickiej, natomiast stanowisko tła zlokalizowano w obrębie Lotniska „Muchowiec” Aeroklubu Śląskiego. W Zabrzu stanowisko komunikacyjne zlokalizowane było poza ścisłym centrum miasta, w obszarze o charakterze mieszkaniowo-usługowym, na otwartym terenie przy ruchliwym skrzyżowaniu al. W. Korfańtego i ul. M. Skłodowskiej-Curie, a stanowisko tła usytuowano kilkaset metrów dalej, na terenie Instytutu Podstaw Inżynierii Środowiska PAN.

Próbki aerozolu pobierano za pomocą dwóch identycznych niskociśnieniowych impaktorów DLPI firmy Dekati, umieszczonych w atmooodpornych obudowach z czerpnią usytuowaną na wysokości 3,5 m n.p.t. Widok stanowiska pomiarowego z impaktorem pokazano na rysunku 1. Impaktory DLPI umożliwiają rozdzielenie aerozolu atmosferycznego na 13 frakcji ziarnowych, w zakresie średnicy aerodynamicznej cząstek od 30 nm do >10 µm. Stosowano filtry z włókna kwarcowego ø25 Whatman QMA.

### **Metodyka oznaczania zawartości rtęci**

Rtęć w próbkach aerozolu oznaczano z użyciem analizatora MA-2 (Nippon Instr. Co.). Oznaczenie polegało na termicznym rozkładzie próbki i detekcji uwolnionych par Hg techniką absorpcyjnej spektrometrii atomowej w układzie zimnych par.

Próbkę umieszczano w piecu, gdzie w temperaturze ok. 700°C następował jej rozkład. Produkty rozkładu, które



RYSUNEK 1. Od lewej: obudowa impaktora z czerpnią na dachu, 13-stopniowy impaktor DLPI Dekati, dwa komplety filtrów po pobraniu próbek (fotografie autorów)  
 FIGURE 1. From the left: impactor housing with an air intake on the roof, 13-stages impactor DLPI Dekati, two sets of filters after sampling (authors' photographs)

mogły przeszkadzać w oznaczeniu Hg, były eliminowane poprzez stosowanie odpowiednich dodatków analitycznych (tlenek glinowy oraz kompozycja węgla sodu i wodorotlenku wapnia) oraz przez katalityczne utlenianie w temperaturze 850°C w drugim piecu elektrycznym (eliminacja interferującego oddziaływania tlenków azotu i siarki oraz halogenków). W kolejnym kroku produkty rozkładu przechodziły przez płuczkę z roztworem buforu o pH = 7 i osuszacz. W celu poprawienia selektywności oznaczenia i wzmocnienia sygnału analitycznego, osuszone pary Hg podlegały zatażeniu na wewnętrznej złotej pułapce. Następnie, wskutek gwałtownego ogrzania pułapki (600°C), wydzielone pary Hg były transportowane w strumieniu gazu nośnego (powietrze zewnętrzne oczyszczone za pomocą filtra węglowe-

go) do układu detekcji. Układ ten stanowiła cela kwarcowa, w której mierzono osłabienie natężenia promieniowania o długości fali 253,7 nm, proporcjonalnie do stężenia par Hg obecnych w strumieniu analizowanego gazu.

Analizę ilościową wykonano po kalibracji analizatora metodą roztworów wzorcowych w zakresie od 0,5 do 10 ng, przygotowanych przez rozcieńczenie wodnym roztworem L-cysteiny materiału odniesienia o znanej zawartości Hg (In. Vent. MSHG100 ppm). Metodę zwalidowano z użyciem certyfikowanego materiału odniesienia NIST 1633b i NIST 2583 (odzysk). Granice wykrywalności i oznaczalności wyznaczone na podstawie ślepej próby laboratoryjnej wynosiły odpowiednio 0,094 i 0,283 ng. Powtarzalność i odtwarzalność metody podawane jako względne odchylenie

standardowe kształtowały się na poziomie 4,5% dla próbki rzeczywistej i 3,9% dla próbki NIST 1633b. Średni odzysk wzorca wynosił 90% dla NIST 1633b i 96% dla NIST 2583.

## Wyniki i dyskusja

Wyniki pomiarów stężenia rtęci związanej z 13 różnymi frakcjami aerozolu w zakresie od 30 nm do >10  $\mu\text{m}$  oraz sumaryczne, po skumulowaniu do pod-

stawowych frakcji PM1 (cząstki o średnicy aerodynamicznej  $d \leq 1 \mu\text{m}$ ), PM2,5 ( $d \leq 2,5 \mu\text{m}$ ), PM10 ( $d \leq 10 \mu\text{m}$ ) i łącznie dla całkowitego pyłu zawieszony TSP przedstawiono w tabeli 1. W tabeli 2 zestawiono uzupełniające wyniki pomiarów stężenia tych samych frakcji aerozolu.

Średnie stężenie rtęci związanej z PM1, PM2,5, PM10 i TSP uzyskane na stanowisku komunikacyjnym i tła miejskiego w Katowicach oraz Zabrze okazały się generalnie zbliżone.

TABELA 1. Stężenie rtęci występującej w różnych frakcjach aerozolu atmosferycznego na stanowisku komunikacyjnym i tła miejskiego w Katowicach i Zabrzu

TABLE 1. The concentration of mercury bound with different fractions of atmospheric aerosol at the transportation and urban background stations in Katowice and Zabrze

Frakcja ziarnowa Particle fraction [ $\mu\text{m}$ ]	Stężenie rtęci Mercury concentration [ $\text{pg}/\text{m}^3$ ]					
	Stanowisko komunikacyjne Traffic station		Stanowisko tła Background station		Średnio On average	
	Katowice	Zabrze	Katowice	Zabrze	Katowice	Zabrze
$0,03 \leq d < 0,06$	0,6	1,1	0,8	0,5	0,7	0,8
$0,06 \leq d < 0,108$	0,4	1,1	0,6	0,6	0,5	0,8
$0,108 \leq d < 0,17$	0,6	3,5	1,0	1,6	0,8	2,5
$0,17 \leq d < 0,26$	1,4	2,9	1,6	3,1	1,5	3,0
$0,26 \leq d < 0,4$	3,2	6,5	5,1	5,5	4,1	6,0
$0,4 \leq d < 0,65$	8,6	12,7	13,9	11,9	11,2	12,3
$0,65 \leq d < 1$	8,5	11,3	14,6	10,6	11,6	10,9
$1 \leq d < 1,6$	5,8	7,4	10,7	7,4	8,3	7,4
$1,6 \leq d < 2,5$	3,0	3,8	6,6	4,2	4,8	4,0
$2,5 \leq d < 4,4$	4,6	4,7	8,8	4,0	6,7	4,4
$4,4 \leq d < 6,8$	2,4	2,7	4,7	2,0	3,5	2,3
$6,8 \leq d < 10$	1,4	2,5	2,2	1,6	1,8	2,1
$d \geq 10$	1,5	2,2	2,0	1,1	1,8	1,6
Po skumulowaniu do podstawowych frakcji PM After aggregation to the basic PM fractions						
PM1	23,2	39,0	37,6	33,8	30,4	36,4
PM2,5	32,1	50,3	55,0	45,4	43,5	47,8
PM10	40,5	60,2	70,6	53,0	55,6	56,6
TSP	42,0	62,4	72,7	54,1	57,3	58,2

TABELA 2. Stężenie różnych frakcji aerozolu atmosferycznego na stanowisku komunikacyjnym i tła miejskiego w Katowicach i Zabrze

TABLE 2. The concentration of different fractions of atmospheric aerosol at the transportation and urban background stations in Katowice and Zabrze

Frakcja ziarnowa Particle fraction [ $\mu\text{m}$ ]	Stężenie PM PM concentration [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]					
	Stanowisko komunikacyjne Traffic station		Stanowisko tła Background station		Średnio On average	
	Katowice	Zabrze	Katowice	Zabrze	Katowice	Zabrze
$0,03 \leq d < 0,06$	0,02	0,23	0,07	0,17	0,05	0,20
$0,06 \leq d < 0,108$	0,25	0,38	0,29	0,42	0,27	0,40
$0,108 \leq d < 0,17$	0,70	0,60	0,65	0,60	0,68	0,60
$0,17 \leq d < 0,26$	1,50	1,12	1,64	1,31	1,57	1,22
$0,26 \leq d < 0,4$	2,67	2,22	2,81	2,05	2,74	2,14
$0,4 \leq d < 0,65$	4,86	4,07	4,77	3,86	4,82	3,97
$0,65 \leq d < 1$	3,32	2,42	3,22	2,57	3,27	2,50
$1 \leq d < 1,6$	2,03	1,55	2,09	1,47	2,06	1,51
$1,6 \leq d < 2,5$	1,95	1,20	1,66	1,10	1,81	1,15
$2,5 \leq d < 4,4$	3,14	1,82	2,34	1,53	2,74	1,68
$4,4 \leq d < 6,8$	1,33	0,63	1,16	0,53	1,25	0,58
$6,8 \leq d < 10$	0,53	0,23	0,49	0,18	0,51	0,21
$d \geq 10$	0,90	0,25	0,53	0,10	0,72	0,18
Po skumulowaniu do podstawowych frakcji PM After aggregation to the basic PM fractions						
PM1	13,32	11,04	13,45	10,98	13,39	11,01
PM2,5	17,30	13,79	17,20	13,55	17,25	13,67
PM10	22,30	16,47	21,19	15,79	21,75	16,13
TSP	23,20	16,72	21,72	15,89	22,46	16,31

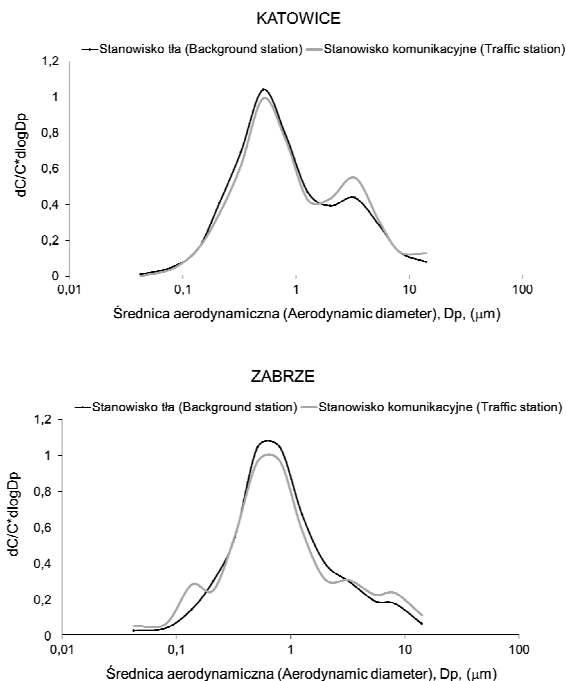
Różnica dotyczy stężenia rtęci występującej w najdrobniejszej frakcji aerozolu PM1, która w przypadku Zabrze była większa (62% stężenia całkowitej rtęci aerozolowej związanej z TSP). W przypadku Katowic udział PM1 stanowił 53%. Udział stężenia rtęci związanej z frakcją respirabilną PM2,5 stanowił średnio 83%, a z frakcją inhalabilną PM10 – 97%, co oznacza, że zaledwie 3% masy rtęci aerozolowej przypada w obu miastach na frakcje grube o średnicy  $>10 \mu\text{m}$ . Ten względnie prosty obraz

nico się komplikuje, jeżeli wziąć pod uwagę stężenie poszczególnych frakcji aerozolu, zasadniczo wyższe w Katowicach niż Zabrze. Różnica ta przekłada się na różną zawartość rtęci odniesioną do całkowitej masy próbki – wzbogacenie cząstek stałych rtęcią. Obserwowane w Zabrze silniejsze wzbogacenie rtęcią jest związane prawdopodobnie z emisją pierwotną i sugeruje obecność innych niż w Katowicach, bardziej efektywnych źródeł. Szczegółowa analiza zawartości Hg w próbkach wydzielo-

nych na 13 stopniach impaktora wykazała, że w przedziale ziarnowym od 30 nm do 0,4  $\mu\text{m}$  na obu stanowiskach w Zabrzu, a zwłaszcza na stanowisku komunikacyjnym, uzyskano wyższe stężenie  $\text{Hg}_p$  niż w Katowicach. Natomiast w przedziale cząstek o średnicy  $>0,4 \mu\text{m}$  wyraźnie wyższe stężenie  $\text{Hg}_p$  odnotowano na stanowisku tła w Katowicach. Wyjaśnienie odnotowanych różnic dają wykresy funkcji rozkładu masy  $\text{Hg}_p$  i PM względem średnicy cząstek aerozolu (rys. 2 i 3). Udział masy każdej frakcji w całkowitej masie cząstek aerozolu został odniesiony do logarytmu szerokości przedziału ziarnowego, a skalę średnicy aerodynamicznej zlogarytmowano w celu podniesienia czytelności wykresu (Hinds, 1998).

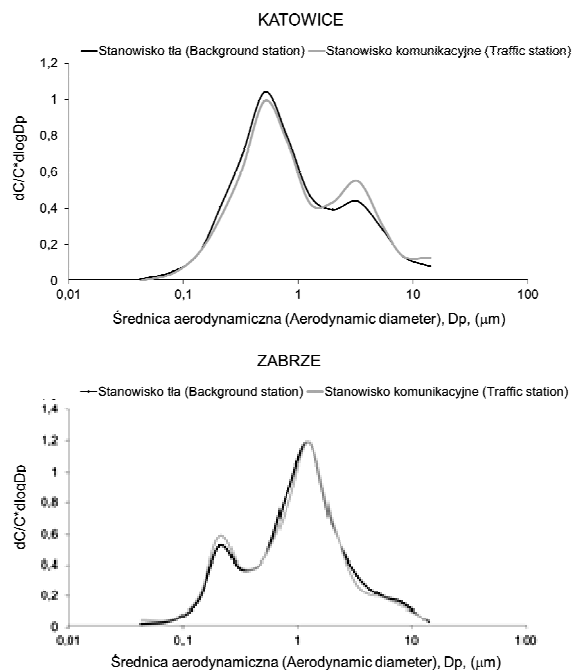
Rozkład masy pyłu i jego składników względem wielkości cząstek (średnicy aerodynamicznej) ma charakter modalny. Oznacza to, że gęstość tego rozkładu ma kilka maksimów. Każde maksimum traktuje się jako dominantę (modę) rozkładu osobnej, niezależnej populacji cząstek. Liczba takich populacji zazwyczaj ogranicza się do dwóch lub trzech (Willeke i Whitby, 1975, Hinds, 1998).

Populacje te stanowią frakcja nukleacji (cząstki o średnicy zastępczej do 0,1  $\mu\text{m}$ ) i frakcja akumulacji (cząstki o średnicy pomiędzy 0,1 a 2  $\mu\text{m}$ ) oraz cząstki grube (o średnicy powyżej 2  $\mu\text{m}$ ). Zatem teoretycznie rozkład masy cząstek pyłu zawieszonego PM i poszczególnych jego składników (tu:  $\text{Hg}_p$ ) może mieć w określonym



RYSUNEK 2. Rozkład masy  $\text{Hg}_p$  względem średnicy cząstek w Katowicach i Zabrzu  
 FIGURE 2. Mass size distribution of  $\text{Hg}_p$  in Katowice and Zabrze





RYSUNEK 3. Rozkład masy PM względem średnicy cząstek w Katowicach i Zabrze  
 FIGURE 3. Mass size distribution of PM in Katowice and Zabrze

punkcie pomiarowym trzy mody. W praktyce jednak najczęściej obserwuje się dwie mody, gdyż frakcja nukleacji charakteryzuje się bardzo małą masą w stosunku do dwóch pozostałych.

Rozkład masy PM na obu stanowiskach w Katowicach był bimodalny (rys. 3). Pierwsze maksimum rozkładu przypadało w przedziale średnic 0,1–2 μm (frakcja akumulacji), a drugie w przedziale cząstek >2 μm (frakcja cząstek grubych). Podobny rozkład zaobserwowano w Katowicach dla  $Hg_p$  (rys. 2). Zatem w Katowicach, niezależnie od charakterystyki stanowiska i od proporcji udziałów różnych źródeł w całkowitej emisji pyłu i rtęci, rozkład  $Hg_p$  związany był z dwiema dominującymi populacjami cząstek.

Pierwsza to prawdopodobnie populacja pierwotnych cząstek pochodzących ze spalania, składająca się głównie z węgla czarnego (elementarnego) i cięższych frakcji węglowodorów. Druga populacja – frakcja cząstek grubych składa się z materiału glebowego, pyłu drogowego i innych cząstek uwalnianych w procesach erozji materiałów czy roślin. Ponadto frakcja ta, jak dowiedziono we wcześniejszych pracach (Rogula-Kozłowska, Rogula-Kopiec, Klejnowski i Błaszczyk, 2013), w obszarze Górnego Śląska, specyficznym pod względem dystrybucji form węgla pomiędzy frakcje rozmiarowe pyłu, może również zawierać znaczne ilości węgla elementarnego w punktach pozostających pod silnym wpływem emisji komunikacyjnej.

Rozkład masy PM na obu stanowiskach w Zabrze, podobnie jak w Katowicach, miał również dwie mody (rys. 3). Pierwsza z nich charakteryzowała populację bardzo drobnych cząstek, druga – populację cząstek z frakcji akumulacji. Ponieważ pierwsze maksimum przypadało na średnicę nieco większą niż  $0,1\ \mu\text{m}$ , w Zabrze mogły wystąpić dwie frakcje akumulacji – z dwiema submodami (Hinds, 1998). Wydaje się to zasadne dla pyłu na stanowisku komunikacyjnym, gdzie prawdopodobnie populacja charakteryzowana przez pierwsze maksimum to „świeża” sadza emitowana ze spalinami samochodowymi. Na jej powierzchni mogła być łatwo adsorbowana rtęć, której rozkład ma pierwsze maksimum w tym samym przedziale (rys. 2). Na stanowisku tła miejskiego w Zabrze bardziej prawdopodobne jest, że pierwsze obserwowane maksimum rozkładu PM charakteryzuje frakcję nukleacji (wtórny aerozol organiczny, którego powstawanie na stanowisku komunikacyjnym ograniczyło wyższe stężenie węgla elementarnego). Dlatego na stanowisku tła w Zabrze nie obserwowano już maksimum rozkładu  $\text{Hg}_p$  w tym przedziale; rozkład  $\text{Hg}_p$  był monomodalny z maksimum wypadającym w przedziale średnic  $0,4\text{--}0,65\ \mu\text{m}$ .

## Podsumowanie

Średnie wyniki pomiarów zawartości rtęci na obu stanowiskach w Katowicach i Zabrze, skumulowane do podstawowych frakcji ziarnowych, okazały się zasadniczo zbieżne za wyjątkiem najdrobniejszej frakcji PM1. Stwierdzono, że zaledwie 3% masy rtęci aerozolowej

przypada na frakcje grube o średnicy  $>10\ \mu\text{m}$ . Frakcja inhalabilna PM10 wiąże pozostałe 97% masy  $\text{Hg}_p$ . W obrębie tej frakcji cząstki respirabilne PM2,5 wiążą 83% masy  $\text{Hg}_p$ . Ponad połowa masy rtęci występującej w postaci związanej z cząstkami zawieszonymi w powietrzu ( $53\%$  – Katowice,  $62\%$  – Zabrze) lokuje się w obrębie frakcji PM1. Podwyższona zawartość rtęci w drobnych cząstkach aerozolu, zdolnych wnikać poprzez ścianki pęcherzyków płuc do krwioobiegu, ma bezpośrednie niekorzystne przełożenie na zagrożenie zdrowia w wyniku narażenia na inhalację tej formy rtęci.

Rozfrakcjonowanie cząstek aerozolu na 13 przedziałów ziarnowych pokazało, że rozkład masy  $\text{Hg}_p$  względem średnicy ma zasadniczo charakter bimodalny, który w szczególnych warunkach może dać obraz rozkładu monomodalnego (Zabrze, stanowisko tła – fizyko-chemiczne własności cząstek frakcji nukleacji i ich krótki czas retencji w powietrzu nie sprzyjały sorpcji rtęci gazowej). O ile w przypadku obu miast główna wartość modalna i maksimum rozkładu masy  $\text{Hg}_p$  wypadają w zakresie cząstek o średnicy nieco poniżej  $1\ \mu\text{m}$  (dominująca frakcja akumulacji), to położenie i źródło pochodzenia kolejnej mniejszej mody okazało się inne w Katowicach i Zabrze, co świadczy o silnym związku z lokalną sytuacją imisyjną. Potwierdzenie zaobserwowanych prawidłowości wymaga rozszerzenia eksperymentu na inne lokalizacje oraz kontynuowanie pomiarów z uwzględnieniem sezonu grzewczego celem wyjaśnienia, w jaki sposób wzrost udziału drobnych cząstek sadzy ze źródeł energetycznych wpływa na sorpcję rtęci gazowej z powietrza.

## Literatura

- Calvert, J.G. i Lindberg, S.E. (2005). Mechanisms of mercury removal by O<sub>3</sub> and OH in the atmosphere. *Atmospheric Environment*, 139, 3355-3367.
- Feng, X., Lu, J.Y., Gregoire, D.C., Hao, Y., Banic, C.M. i Schroeder, W.H. (2004). Analysis of inorganic mercury species associated with airborne particulate matter/aerosols: method development. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 380, 683-689.
- Forlano, L., Hedgecock, I.M., i Pirrone, N. (2000). Elemental gas phase atmospheric mercury as it interacts with the ambient aerosol and its subsequent speciation and deposition. *Science of The Total Environment*, 259, 211-222.
- Han, Y.J., Kim, S.R. i Jung, J.H. (2011). Long-term measurements of atmospheric PM<sub>2.5</sub> and its chemical composition in rural Korea. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 68, 281-298.
- Hinds, W.C. (1998). *Aerosol technology. Properties, behaviour, and measurement of airborne particles*. New York: John Wiley & Sons, Inc.
- Holmes, C.D., Jacob, D.J. i Yong, X. (2006). Global lifetime of elemental mercury against oxidation by atomic bromine in the free troposphere. *Geophysical Research Letters*, 33, L20808, doi:10.1029/2006GL027176.
- Holmes, C.D., Jacob, D.J., Corbitt, E.S., Mao, J., Yang, X., Talbot, R. i Slemr, F. (2010). Global atmospheric model for mercury including oxidation by bromine atoms. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10, 12037-12057.
- Kim, P.R., Han, Y.J., Holsen, T.M. i Yi S.M. (2012). Atmospheric particulate mercury: Concentrations and size distributions. *Atmospheric Environment*, 61, 94-102.
- Lai, S.O., Huang, J., Hopke, P.K. i Holsen, T.M. (2011). An evaluation of direct measurement techniques for mercury dry deposition. *Science of The Total Environment*, 409, 1320-1327.
- Landis, M.S., Vette, A.F. i Keeler, G.J. (2002). Atmospheric mercury in the Lake Michigan Basin: influence of the Chicago/Gary Urban Area. *Environmental Science & Technology*, 36, 4508-4517.
- Landis, M.S. i Keeler G.J. (2002). Atmospheric mercury deposition to Lake Michigan during the Lake Michigan mass balance study. *Environmental Science & Technology*, 36, 4518-4524.
- Landis, M.S., Lynam, M.M. i Stevens, R.K. (2005). The monitoring and modelling of mercury species in support of local, regional and global modelling. W N. Pirrone i K. R. Mahaffey (red.), *Dynamics of mercury pollution on regional and global scales: atmospheric processes and human exposures around the world* (strony 123-151). New York: Springer.
- Lin, C. J. i Pehkonen S.O. (1999). Chemistry of Atmospheric Mercury – A Review. *Atmospheric Environment*, 33, 2067-2079.
- Lindqvist, O. i Rodhe, H. (1985). Atmospheric mercury – a review. *Tellus*, 1985, 37B, 136-159.
- Lippmann, M. (2009). *Environmental Toxicants – Human Exposures and Their Health Effects*. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc.
- Malcolm, E.G. i Keeler, G.J. (2007). Evidence for a sampling artifact for particulate-phase mercury in the marine atmosphere. *Atmospheric Environment*, 41, 3352-3359.
- Morawska, L., Thomas, S., Jamriska, M. i Johnson, G. (1999). The modality of particle size distributions of environmental aerosols. *Atmospheric Environment*, 33, 4401-4411.
- Piotrowski J.K. (2006). *Podstawy toksykologii*. Warszawa: Wydawnictwa Naukowo-Techniczne.
- Rogula-Kozłowska, W., Rogula-Kopiec, P., Klejnowski, K. i Błaszczyk, J. (2013). Wpływ emisji komunikacyjnej na stężenie dwóch form węgla i rozkład ich masy względem wielkości cząstek w aerozolu atmosferycznym obszaru miejskiego. *Rocznik Ochrony Środowiska*, 15, 1623-1644.
- Sakata, M. i Marumoto, K. (2002). Formation of atmospheric particulate mercury in the Tokyo metropolitan area. *Atmospheric Environment*, 36, 239-246.
- Schroeder, W.H. i Muthe, J. (1998). Atmospheric mercury – an overview. *Atmospheric Environment*, 32, 809-822.
- Slemr F., Schuster G. i Seiler W. (1985). Distribution, speciation and budget of atmospheric

- mercury, *Journal of Atmospheric Chemistry*, 985(3), 407-434.
- Stephens, C.R., Shepson P.B., Steffen, A., Bot-tenheim, J.W., Liao, J., Huey, L.G., ... Hornbrook, R.S. (2012). The relative importance of chlorine and bromine radicals in the oxidation of atmospheric mercury at Barrow, Alaska. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 117, D00R11, doi:10.1029/2011JD016649.
- Willeke, K. i Whitby, K.T. (1975). Atmospheric aerosols: size distribution interpretation. *Journal of the Air Pollution Control Association*, 25(5), 529-534.
- Xiu, G.L., Jin, Q., Hang, D., Shi, S., Huang, X., Zghang, W., ... Chen B. (2005). Characterization of size fractionated particulate mercury in Shanghai ambient air. *Atmospheric Environment*, 39, 419-427.

## Streszczenie

**Rozkład frakcyjny rtęci aerozolowej przy drogach oraz w warunkach tła miejskiego – badania wstępne.** Próbkę aerozolu pobierano w Katowicach i Zabrze, równolegle na stanowisku komunikacyjnym i tła miejskiego za pomocą 13-stopniowych impaktorów kaskadowych (DLPI firmy Dekati). Zawartość rtęci  $Hg_p$  oznaczono metodą CVAAS (MA-2 firmy NIC). Rozkład masy  $Hg_p$  względem wielkości cząstek miał zasadniczo charakter bimodalny. Główna wartość modalna rozkładu (maksimum) występowała w przedziale cząstek 0,4–1  $\mu m$  (tzw. frakcja akumulacji). Natomiast druga mniejsza moda

była zorientowana lokalnie i występowała w przedziale cząstek drobnych (0,108–0,17  $\mu m$  – Zabrze) lub grubych (2,5–4,4  $\mu m$  – Katowice), zależnie od źródła pochodzenia  $Hg_p$ .

## Summary

### **Size distribution of particulate mercury by the roads and in the urban background conditions – preliminary study.**

The aerosol was sampled simultaneously at two measurement sites (i.e. traffic and urban background sites) in Katowice and Zabrze. The sampling was performed with 13-stage DLPI cascade impactors (manufactured by Dekati). The  $Hg_p$  content was determined with the CVAAS method (MA-2 analyzer manufactured by NIC). The  $Hg_p$  mass size distribution was generally bimodal. The main modal value of the distribution (maximum) was observed for the particle range of 0.4–1  $\mu m$  (so-called accumulation fraction). The other lower mode was locally oriented and observed for fine (0.108–0.17  $\mu m$  – Zabrze) or coarse (2.5–4.4  $\mu m$  – Katowice) particles, which depended on the  $Hg_p$  source.

### **Authors' address:**

Halina Pyta, Wioletta Rogula-Kozłowska  
Instytut Podstaw Inżynierii Środowiska PAN  
ul. M. Skłodowskiej-Curie 34, 41-819 Zabrze  
e-mail: halina.pyta@ipis.zabrze.pl  
wioletta.rogula-kozłowska@ipis.zabrze.pl  
Poland