

Analiza zawartości rtęci w środowisku na terenie województwa śląskiego

Słowa kluczowe: zanieczyszczenie, emisja rtęci, oddziaływanie rtęci na środowisko, Śląsk

Key words: pollution, mercury emission, mercury influence on the environment, Silesian region

Źródła związków rtęci w środowisku

Rtęć w sposób naturalny występuje w środowisku. Jest uwalniana w procesach typu: wietrzenie skał, parowanie z powierzchni mórz i oceanów, wybuchy wulkanów, jak również pożary lasów. Jednakże naturalna emisja rtęci to tylko 1/3 globalnej emisji. Resztę stanowią antropogeniczne źródła. Można do nich zaliczyć: przemysł wydobywczy rud, węgla kamiennego, węgla brunatnego i złota; przemysł głównie energetyczny oraz metalurgiczny, hutnictwo, produkcja cementu. Istotny wpływ ma również emisja z urządzeń i procesów, w których stosuje się rtęć, czyli przemysł chemiczny i produkcja urządzeń pomiarowych (termometry, manometry, lampy fluorescencyjne, amalgamaty). Dodatkowo według EPA emisję antropogeniczną uzupełniają związki rtęci obecne w procesach spalania odpadów oraz niewłaściwe ich składowanie. Ponadto wtórnie jony rtęci są uruchamiane z pokładów zdeponowanych osadów sedymentacyjnych, gleb i wód. [13].

Okres półtrwania związków rtęci w środowisku przyrodniczym jest bardzo długi. Kumulując się w poszczególnych częściach łańcucha troficznego w znacznych stężeniach może się wchłaniać w organizmie ludzkim, powodując poważne schorzenia [10]. Dlatego, szczególnie na terenie Śląska, objętego oddziaływaniem lokalnej emisji i emisji, powinno się stale obserwować stopień zanieczyszczenia poszczególnych elementów środowiska jonami rtęci. Ten zakres badań stanowi ważną część ogólnego monitoringu emisji metali do powietrza, gleb i wód. Wszystkie te działania powinny być regulowane jasno sformułowanymi aktami prawnymi.

Toksykologia rtęci

Toksyczności związków rtęci i ich wpływ na skutki zdrowotne dla organizmów żywych zależą od postaci chemicznej, ale także od dróg wnikania do organizmu, dawki oraz czasu ekspozycji. Jony rtęci kumulują się w tkankach wyższych zwierząt i mogą pokonywać barierę krew/mózg.

Najłatwiej wchłaniają się związki alkilortęciowe, głównie drogą wziewną, ale także przez skórę. Z przewodu pokar-

mowego związki alkilortęciowe wchłaniają się w 95%, podczas gdy nieorganiczne sole rtęci tylko w 7%. Około 90% wchłoniętej ilości związków rtęci zarówno w formie nieorganicznej jak i organicznej odkłada się w nerkach. Związki rtęcioorganiczne łatwo pokonują barierę krew/mózg i gromadzą się w lipidach mózgowych, ponieważ wykazują dużą lipofilowość [14].

Według Seńczuka związki rtęci w pierwszej kolejności oddziałują na błony komórkowe (reagują z grupami SH białek błonowych). Zaburzają różnego rodzaju reakcje enzymatyczne, przy czym nie wykazują w tym żadnej selektywności. Polega to na reakcji jonów rtęci z grupami sulfhydrylowymi i mostkami disiarczkowymi dowolnego enzymu, co powoduje zniszczenie jego struktury trzeciorzędowej i dezaktywację. Ponieważ związki rtęci kumulują się głównie w nerkach i mózgu, przy zatruciu rtęcią dochodzi głównie do uszkodzenia tych dwóch organów.

Obieg rtęci w łańcuchu pokarmowym

Rtęć występuje w środowisku pod postacią różnych form chemicznych. W powietrzu dominuje lotna rtęć elementarna oraz dwumetyl rtęci. Na powierzchnię gleby opada już głównie rtęć w formie utlenionej. Wszystkie formy występowania rtęci mogą ulegać w środowisku przyrodniczym procesom biochemicznym i fotochemicznym. Udział żywych organizmów w tych przemianach jest również obciążony ryzykiem powstawania szkodliwych zmian w ich tkankach, a także włączaniem pierwiastka w łańcuchy pokarmowe. Kluczową rolę w przemianach form występowania rtęci mają drobnoustroje. Podobnie jak grzyby, odznaczają się dużą tolerancją na toksyczne działanie rtęci. Jednak przy przekroczeniach stężeń przez nie tolerowanych znane jest również działanie destrukcyjne na mikroorganizmy [9]. Najistotniejszą cechą z punktu widzenia łańcuchów pokarmowych jest jednak zdolność kumulowania przez grzyby i rośliny znacznych ilości rtęci. W licznych badaniach potwierdzano zarówno przemiesz-



Kolumna dofinansowana ze środków Wojewódzkiego Funduszu Ochrony Środowiska i Gospodarki Wodnej w Katowicach

czanie rtęci z korzeni do części naziemnych roślin (pobieranie z wód i gleb) oraz asymilacja na liściach, igłach, itp. (pobieranie z powietrza). Stwierdzono także, że w suchej masie warzyw jest średnio 3 razy więcej rtęci niż w glebie [8].

Na terenie Śląska, w wyniku występowania tego pierwiastka we wszystkich elementach środowiska nieożywionego, spodziewać się można zwiększonej zawartości rtęci w roślinach. Rtęć w roślinach konsumpcyjnych, występująca w formie organicznej stanowi szczególne zagrożenie dla zdrowia człowieka [2]. Również obserwuje się wzrost obecności rtęci w tkankach zwierząt pochodzących z regionów przemysłowych. Badania wskazują co prawda większą kumulację związków rtęci w organizmach morskich, lecz również poddawane licznym badaniom organy zwierząt lądowych wykazywały ponadprzeciętne zawartości. Obecnie ludzie są szczególnie narażeni na pobieranie z pokarmem nadmiernych ilości tego pierwiastka [9].

Przemysł, a emisja związków rtęci

Wieloletnie badania wykazują, że za największą emisję rtęci do atmosfery, odpowiedzialne jest spalanie węgla kamiennego [11]. Według powyższych autorów, w obecnych czasach przemysł na Śląsku oparty jest głównie o wydobycie węgla i jego wykorzystanie jako paliwa, stąd też najwyższe stężenia rtęci występują w sąsiedztwie zakładów energetyki zawodowej oraz hut i zakładów przemysłowych użytkujących paliwa stałe.

Węgiel kamienny wydobywany na Śląsku zawiera rtęć, która z jednej strony pozostaje w odpadach powydobywczyczych, a z drugiej – ulega emisji do atmosfery.

Tab. 1. Przykładowe średnie zawartości rtęci w węglach wydobywanych na obszarze Śląska w latach 2006–2010
Some mercury average content of coals mined at Silesia in the period 2006–2010

Miejsce wydobycia	Zawartość rtęci [ppm (mg/kg)]
Katowice 1	0,12
Katowice 2	0,08
Łaziska	0,16
Jastrzębie	0,15
Bieruń	0,13
Żory	0,14
Rybnik	0,15

Źródło: opracowanie własne, Laboratorium Analiz Odpadów Stałych GIG.

Source: ownership – Laboratory of Solid Waste Analyses GIG.

Działalność zakładów energetycznych powoduje zwiększoną emisję szkodliwych substancji, w tym rtęci, do atmosfery. Niestety, stosowanie na coraz szerszą skalę filtrów pyłowych, nie rozwiązuje kwestii emisji w 100%. Część siarki, tlenków azotu, metali ciężkich i najbardziej szkodliwej rtęci ulega, owszem, wyłapaniu na tych fil-

trach, aczkolwiek pozostała część emitowana jest do powietrza. Znając ilość i jakość spalanego węgla w danej jednostce czasu, a także zawartość rtęci w pozostałości na filtrze oraz w żużlu i popiele, można oszacować, jaka ilość rtęci przedostaje się do środowiska, bezpowrotnie je zanieczyszczając.

Unia Europejska zbiera dane dotyczące emisji rtęci do powietrza w poszczególnych państwach Unii Europejskiej w przeliczeniu na powierzchnię kraju, liczbę mieszkańców, ilość wyprodukowanej energii brutto oraz ilość zużytych paliw, w tym węgla. W 2004 roku średni stosunek masy emitowanego w ciągu roku zanieczyszczenia rtęcią do powierzchni Polski wyniósł 63,3 kg/tys. km², a średni stosunek masy emitowanego w ciągu roku zanieczyszczenia do liczby ludności – 519,2 kg/mln mieszkańców, gdzie dla UE wynosiły one kolejno: 26,1 kg/tys. km² i 343,5 kg/mln mieszkańców [6].

Zgodnie z danymi Rogalskiego i Warmińskiego Polska zajmuje niepokojące drugie miejsce w całkowitej antropogenicznej emisji rtęci do atmosfery. Przeliczając tę emisję na powierzchnię kraju jesteśmy na siódmym miejscu, natomiast zajmujemy szóste miejsce w przeliczeniu na liczbę mieszkańców. W przeliczeniu na ilość wyprodukowanej energii pierwotnej i ilość zużytego węgla: ósme i dwunaste miejsce.

Nie ulega wątpliwości, iż rejon Śląska ma w tym swój znaczący udział, wynikający z wielu blisko siebie położonych zakładów energetyki zawodowej.

Szkodliwe pierwiastki, w tym znaczące ilości rtęci gromadzone są na filtrach pyłowych. Po ich zużyciu, zawartość rtęci dyskwalifikuje odpad do recyklingu czy składowania. Wśród odpadów niebezpiecznych, które zawierają największe ilości rtęci, na Śląsku dominują odpady przemysłowe pochodzące z hutnictwa ołowiu i cynku, przemysłu koksowniczego, z oczyszczalni ścieków oraz z instalacji zagospodarowania odpadów. Odpady te są w większości odzyskiwane lub unieszkodliwiane, ale już żużle wtórne z hutnictwa cynku i ołowiu są składowane.

Najwięcej odpadów niebezpiecznych powstaje na terenie powiatu tarnogórskiego oraz miast: Bytom, Dąbrowa Górnicza, czy Świętochłowice [1]. Zgodnie z tym dokumentem, istotnym źródłem emisji rtęci do środowiska są również składowiska odpadów przemysłowych, medycznych i komunalnych. Statystyki pokazują, iż województwo śląskie notuje czterdziestoprocentowy udział w całkowitej ilości odpadów powstających w Polsce. Przykładowym rodzajem odpadów mogą być osady ściekowe. Z badań własnych wynika, iż zawierają one spore zawartości rtęci, nawet po wstępnych procesach oczyszczania ścieków.

W Polsce, na dzień dzisiejszy, 40% ustabilizowanych i odwodnionych osadów ściekowych składowanych jest



Kolumna dofinansowana ze środków Wojewódzkiego Funduszu Ochrony Środowiska i Gospodarki Wodnej w Katowicach

na składowiskach odpadów komunalnych. Z kolei 10% – umieszczana jest na terenach oczyszczalni ścieków specjalnie do tego celu wyznaczonych. Biorąc pod uwagę tendencje dostosowywania polskich przepisów do zaleceń i wymagań Unii Europejskiej, które zakładają obniżenie ilości odpadów kierowanych na składowiska do 35% aktualnej depozycji odpadów oraz zakaz składowania odpadów o zawartości powyżej 5% substancji organicznych, należy wnioskować, iż składowanie osadów ściekowych zostanie w najbliższej przyszłości praktycznie wyeliminowane jako metoda zagospodarowania [12]. Jednakże dotychczasowe działania powodują przenikanie znacznych ilości różnych form rtęci do gleb i wód gruntowych. Niewłaściwe składowanie (ma miejsce na składowiskach starożytnego typu powstałych w czasach nieokreślenia: zasad budowy, uszczelnienia i prawidłowego drenażu odcieków) powoduje, iż znaczna część substancji przenika w głąb profilu glebowego pod składowiskiem, a z wodami gruntowymi przemieszcza się wokół.

Alternatywą dla składowania jest spalanie osadów ściekowych w spalarniach. Nie jest to jednak również doskonałą metodą utylizacji z punktu widzenia zanieczyszczenia rtęcią. Zakłada wcześniejsze oczyszczanie osadów polegające na osuszaniu i higienizacji. Lecz po pierwsze procesy te nie pozbawiają całkowicie tego pierwiastka, a po drugie generują kolejny odpad zawierający już skondensowaną ilość rtęci. W końcu – spalanie tak wytworzonego odpadu – emituje rtęć do atmosfery, podobnie jak dzieje się to w przypadku spalania węgla kamiennego lub innych paliw stałych zawierających rtęć.

Analiza próbek środowiskowych

Rtęć jest trudnym analitycznie pierwiastkiem, ze względu na konieczność stosowania bardzo czułych metod do jej oznaczania. Wykazuje dużą lotność i zdolność do adsorpcji na ściankach naczyń. Sposób wstępnej obróbki próbki może generować spore rozbieżności między wynikami uzyskanymi, a rzeczywistymi. W Laboratorium Analiz Odpadów Stałych GIG do oznaczania rtęci w próbkach środowiskowych użytkowany jest analizator MA-2000 Nippon Instrument Corporation. Zastosowanie w nim połączenie pieca wysokotemperaturowego oraz złotego amalgamatora umożliwiła oznaczenie zawartości rtęci bezpośrednio z materiału badanego. Pozwala to uniknąć długiego procesu przygotowania (mineralizacji) próbki, który wpływał na straty analitu, jednocześnie zużywał duże ilości niebezpiecznych dla zdrowia i środowiska odczynników chemicznych, energii elektrycznej i wody. Rozwiązanie w postaci zateżania par rtęci na złotym amalgamatorze wpłynęło również znacząco na obniżenie granicy oznaczalności rtęci w stosunku do wcześniej stosowanych metod. Technika ta, po walidacji opartej na roztworach wzorcowych oraz certyfikowanych materiałach odniesienia, uzyskała akredytację w Polskim Centrum Akredytacji. Stosuje się ją rutynowo w laboratorium do badań próbek oraz do prowadzenia monitoringu środowiska [3]. Poruszony w artykule problem ilustrują wyniki badań dla próbek środowiskowych z terenu Śląska z lat 2007/2010 – Tab. 2. Analiza statystyczna wyników badań została przeprowadzona za pomocą pakietu statystycznego STATISTICA 8 firmy StatSoft (na licencji GIG).

Tab. 2. Charakterystyka statystyczna występowania rtęci w próbkach środowiskowych z obszaru Śląska
Statistical characteristics of mercury in environmental samples from the area of Silesia

	N ważn.	Średnia [ug/g]	Geometr. [ug/g]	Odch. Std.	Standard. błąd	Zakres zmian [ug/g]		Percentyl		Najbliższy prawdop. statyst. zakres zmian		Współczynnik rozkł.	
								10,0	90,0			Skośn.	Kurtozy
Węgiel KWK Krupiński	14	0,12	0,11	0,05	0,01	0,06	0,21	0,07	0,17	0,0928	0,1487	0,4516	-1,3292
Węgiel KWK Wujek	14	0,08	0,07	0,04	0,01	0,03	0,14	0,04	0,14	0,0582	0,1003	0,4441	-0,9056
Węgiel KWK Makoszowy	65	0,15	0,13	0,08	0,01	0,05	0,36	0,06	0,29	0,1287	0,1673	1,0221	0,2977
Osady ściekowe komunalne	34	0,65	0,47	0,40	0,07	0,05	1,29	0,09	1,20	0,5152	0,7936	-0,1116	-1,1919
Gips	14	0,54	0,47	0,30	0,08	0,19	1,33	0,22	0,85	0,3634	0,7137	1,4437	2,5216
Cement	23	0,06	0,05	0,04	0,01	0,01	0,19	0,01	0,11	0,0448	0,0839	0,8072	1,1375
Odpady kruszywo	29	0,06	0,04	0,07	0,01	0,01	0,24	0,01	0,18	0,0374	0,0875	1,5642	1,3017
Odpady popiół lotny	45	0,35	0,32	0,13	0,02	0,09	0,65	0,18	0,52	0,3102	0,3907	0,1259	-0,4876
Odpady pyły	9	0,43	0,38	0,19	0,06	0,13	0,71	0,13	0,71	0,2866	0,5823	-0,4004	-0,2284
Odpady żużel	27	0,03	0,02	0,03	0,01	0,01	0,16	0,01	0,05	0,0174	0,0411	3,4309	14,2814
Odpady popiół+stałe	11	0,33	0,25	0,15	0,04	0,01	0,56	0,18	0,48	0,2330	0,4361	-0,7862	1,0792
Odpady popiół+żużel	12	0,21	0,11	0,20	0,056	0,02	0,57	0,02	0,46	0,0841	0,3326	0,5794	-1,0361
Paliwo alternatywne ALBA	12	0,19	0,16	0,10	0,03	0,02	0,35	0,08	0,28	0,1327	0,2540	-0,2193	-0,5414
Paliwo alternatywne Góraźdże	61	0,12	0,06	0,14	0,02	0,01	0,73	0,01	0,27	0,0816	0,1519	2,2892	6,4613
Paliwo alternatywne Remondis	9	0,50	0,30	0,37	0,12	0,02	1,24	0,02	1,24	0,2091	0,7820	0,6840	1,0179

Źródło: opracowanie własne, Laboratorium Analiz Odpadów Stałych GIG.

Source: ownership - Laboratory of Solid Waste Analyses GIG.

Jak wynika z powyższej tabeli 2, zawartość rtęci w odpadach różnego typu waha się w szerokim zakresie (od min. 0,01 $\mu\text{g/g}$ do wartości większych niż 1 $\mu\text{g/g}$ – max. 1,33 $\mu\text{g/g}$). Średnie geometryczne zawartości rtęci w poszczególnych odpadach zawierają się (od 0,02 $\mu\text{g/g}$ do wartości 0,5 $\mu\text{g/g}$). Uzyskane wyniki potwierdzają konieczność monitorowania zawartości rtęci w glebie, wodzie i powietrzu, a także w wytwarzanych odpadach oraz zwrócenia szczególnej uwagi na postępowanie z odpadami od momentu ich wytworzenia, do utylizacji ze względu na możliwość kumulacji rtęci w danym materiale. Jednocześnie należy stale udoskonalać metody odzysku rtęci zarówno w przemyśle, jak i w szeroko pojętej ochronie środowiska.

Podsumowanie

Region śląski jest obszarem o silnie zdegradowanym środowisku przyrodniczym, do czego przyczyniła się przede wszystkim intensywna eksploatacja i przeróbka bogactw naturalnych, rozwój przemysłu i transport oraz urbanizacja [7]. Pomimo utrzymującej się tendencji zmniejszania się emisji zanieczyszczeń powietrza z zakładów szczególnie uciążliwych, województwo śląskie w dalszym ciągu zajmuje czołowe miejsce pod względem emitowanych do atmosfery pyłów i gazów, a w tym związków rtęci.

Działania proekologiczne związane z niwelowaniem dotychczasowego zanieczyszczenia Śląska związkami rtęci oraz ciągłymi emisjami rtęci do powietrza, gleb i wód związane są ze współdziałaniem na wielu płaszczyznach jednocześnie. Powinno się:

1. Uregulować i ujednoczyć przepisy dotyczące obecności rtęci we wszystkich etapach „cyklu życia” pierwiastka, począwszy od postanowień globalnych i regionalnych;
2. Rezygnować z użytkowania rtęci lub co najmniej znacznie ograniczać jej użycie, zwłaszcza w przemyśle, ale także w życiu codziennym mieszkańców regionu;
3. Monitorować zarówno zmiany zanieczyszczenia powietrza, gleb i wód związkami rtęci, jak i kontrolować potencjalne zagrożone obszary;



Spływ przelosem Dunajca. Fot.: Jacek Warus

4. Prowadzić rejestrowany recykling rtęci oraz zamknięte obiegi, tam gdzie jest ona niezastąpiona;
5. Unowocześniać urządzenia przemysłowe dbające o ochronę środowiska wychwytyjące rtęć;
6. Jednocześnie usprawniać metody efektywnego unieszkodliwiania odpadów zawierających związki rtęci i oczyszczania powietrza, wód, gleb, ścieków itd. z nadmiernych ilości rtęci;
7. Uświadamiać mieszkańców regionu o niebezpieczeństwach i chorobach związanych z występowaniem związków rtęci w środowisku przyrodniczym, ponieważ stałe włączanie nawet małych ilości do ekosystemu, doprowadza do stopniowego wyczerpania tzw. pojemności chemoekologicznej.

LITERATURA:

- [1] Gospodarka odpadami na terenie województwa śląskiego 2008; <http://konwent.silesia-region.pl/zalaczniki/2008/03/11/1205227540.pdf> – ostatnie wejście 17 maja 2010 r.
- [2] Kabata-Pendias A., Pendias H.: *Biochemia pierwiastków śladowych*. PWN, Warszawa 1999
- [3] Michalska A.: Zastosowanie techniki wysokotemperaturowego spalania sprzężonej z metodą „zimnych par” atomowej spektrometrii absorpcyjnej (CVAAS) do oznaczenia rtęci w wybranych odpadach. Wydawnictwo Uniwersytetu Śląskiego, Katowice 2008
- [4] Państwowa Inspekcja Ochrony Środowiska: *Zanieczyszczenie środowiska rtęcią i jej związkami*; Wrocław 1994
- [5] Plan Zagospodarowania Przestrzennego Województwa Śląskiego, Katowice 2004
- [6] Rogalski L., Warmiński K.: Emisja rtęci do atmosfery w krajach Unii Europejskiej w odniesieniu do parametrów demograficznych, obszarowych i gospodarczych; *Ochrona Powietrza i Problemy Odpadów*; nr 3–4/2007
- [7] Stan ochrony środowiska w woj. śląskim 2001. Analizy statystyczne.
- [8] Szczepaniec-Cięciak E. i Kościelniak P.: *Chemia Środowiska*; Wyd. Uniwersytetu Jagiellońskiego, Kraków, 1999 r.
- [9] Szkoda J., Żmudzki J.: Rtgęć w żywności zwierzęcego pochodzenia – ocena narażenia. Rtgęć w środowisku. Identyfikacja zagrożeń. Materiały konferencyjne, Gdynia, maj 2007
- [10] U. S. Department Of Health And Human Services, Public Health Service Agency For Toxic Substances and Disease Registry, 1999r.
- [11] Wojnar K., Wisz J.: Rtgęć w polskiej energetyce., *Energetyka*, kwiecień 2006
- [12] Wołczyński M., Wiśniowska E., Janos–Rajczyk M.: Alternatives for utilizing the products of sewage sludge hydrolysis; *Ochrona Powietrza i Problemy Odpadów*; nr 1/2007
- [13] www.epa.gov (ostatnie wejście: lipiec 2009)
- [14] *Toksykologia*, pod redakcją W. Seńczuka, wydanie 2, Warszawa 1994



Widok z Sokolicy. Fot.: Jacek Warus