

RTĘĆ W POWIETRZU NAD WODAMI POŁUDNIOWEGO BAŁTYKU I W STREFIE BRZEGOWEJ ZATOKI GDAŃSKIEJ

Magdalena BEŁDOWSKA*, Katarzyna ZAWALICH, Lucyna FALKOWSKA,
Patrycja SIUDEK, Rafał MAGULSKI
Zakład Chemii Morza i Ochrony Środowiska Morskiego,
Instytut Oceanografii, Uniwersytet Gdański,
Al. Piłsudskiego 46; 81-378 Gdynia
*ryba@ocean.univ.gda.pl

STRESZCZENIE

Stężenie całkowitej gazowej rtęci (TGM) w powietrzu mierzono nad otwartym morzem w rejonie Głębi Gdańskiej wiosną i jesienią w latach 1999-2006. Wyniki porównano ze stężeniami TGM rejestrowanymi w tym samym czasie w strefie brzegowej nad Gdynią i Sopotem. Zarówno z dala od lądu jak i w powietrzu ze strefy brzegowej Zatoki Gdańskiej wyższe stężenia Hg(g) wystąpiły wiosną niż jesienią. Analizując średnie stężenia Hg(g) w poszczególnych godzinach doby nad Głębią Gdańską i na stacjach brzegowych zaobserwowano wyraźny wpływ natężenia radiacji słonecznej na poziom stężenia rtęci w powietrzu. Obok wpływu natężenia radiacji słonecznej ważnym czynnikiem była prawdopodobnie obecność rozpuszczonej materii organicznej, z którą należy łączyć kompleksowanie rtęci i detoksyfikację glonów.

1. Wprowadzenie

Jedną z przyczyn wielu chorób układu nerwowego dzieci i ludzi dorosłych może być rtęć obecna w powietrzu, która przenika do organizmu wraz z wdychanym powietrzem. W Europie w ostatniej dekadzie XX wieku nastąpiła ponad dwukrotna redukcja emisji rtęci do atmosfery, a mimo to jej stężenie w powietrzu i depozycja nie zmalały. Jedną z przyczyn takiej sytuacji jest reemisja rtęci z powierzchni lądów i wody morskiej. Literatura podaje przykłady wysokich stężeń Hg w powietrzu w pobliżu zamkniętych fabryk farb i lakierów, a także w pobliżu powstających budowli – podczas wykopów i wylewania cementu [1]. Wysoką reemisję rtęci wykryto również w przybrzeżnych obszarach: w rejonie ujścia Wisły (od 6,9 do 19,3 n/(m²·h)) oraz na morskim przedpolu oczyszczalni ścieków w Mechelinkach (7,1-7,7 ng/(m²·h)). Znacznie większe strumienie emisji rtęci z morza stwierdzono wielokrotnie na torze wodnym prowadzącym do Gdyni i Gdańska (do 60,5 ng/(m²·h)). Na wodach otwartych, w oddaleniu od strefy brzegowej reemisja z morza wprowadza do atmosfery wiosną do 5,9 ngHg/(m²·h) oraz do 4,0 ngHg/(m²·h) jesienią [2].

Celem podjętych badań było wskazanie fluktuacji stężeń TGM we wdychanym powietrzu oraz określenie wpływu miejsca, sezonu, pory dnia oraz warunków meteorologicznych na zakres obserwowanych zmienności.

2. Materiały i metody

Pomiary stężenia gazowej rtęci (TGM) w powietrzu nad otwartym morzem (Głębia Gdańska - $\varphi = 54^{\circ}50'N$; $\lambda = 19^{\circ}07'E$) odbywały się w sześciu okresach – jesienią (29.09-03.10. 2002; 26.09-04.10. 2004; 19-21.10. 2006) oraz wiosną: (19-27.05. 1999; 8-12.05.2003; 23-27.04.2006). Poziom stężenia gazowej rtęci w powietrzu kontrolowano na wysokości 10 m n.p.m. przy zastosowaniu automatycznego analizatora rtęci gazowej GARDIS 3. Limit

detekcji analizatora – AAS – został wyznaczony na poziomie 0,5 pg Hg. Równolegle mierzono parametry meteorologiczne i natężenie radiacji słonecznej w paśmie UV-A, UV-B i PAR. Wyniki porównano z poziomem stężenia TGM w strefie brzegowej Zatoki Gdańskiej w Sopocie (kalendarzowa wiosna i jesień 1999) i w Gdyni (jesień 2001 i listopad 2007, kalendarzowa wiosna 2002 i marzec-kwiecień 2008) [3].

3. Wyniki i dyskusja

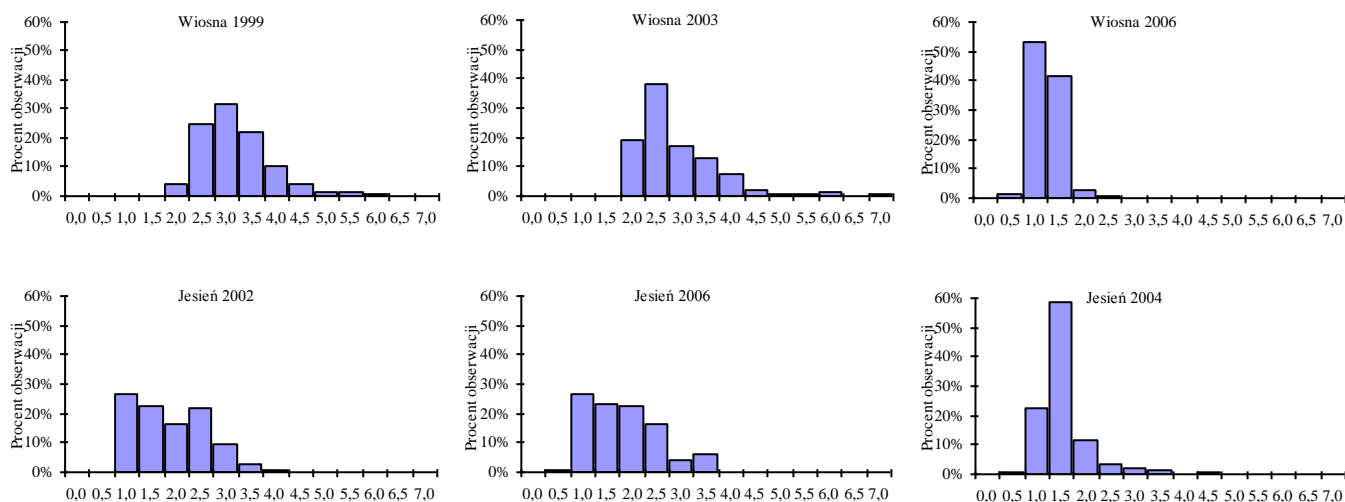
Nad wodami otwartego morza w rejonie Głębi Gdańskiej stężenie całkowitej gazowej rtęci wahało się od 0,5 ng/m³, zarówno wiosną jak i jesienią, do 6,8 ng/m³ wiosną (tabela 1). Jesienią 2004 r. średnie stężenia TGM pomierzono na poziomie 1,3 ng/m³, natomiast w 2002 i 2006 r. – 1,6 ng/m³. Wiosną zmiany stężeń były większe: od 1,0 ng/m³ w 2006 r. do 2,9 ng/m³ w 1999 r. (tabela 1). W tych samych okresach, w strefie brzegowej Zatoki Gdańskiej średnie stężenia gazowej rtęci utrzymywały się na zbliżonym poziomie.

Tabela 1. Średnie wartości stężeń całkowitej gazowej rtęci [ng/m³] zmierzonych wiosną i jesienią nad Głębią Gdańską w latach 1999, 2002, 2003, 2004, 2006

| Rejon | Okres | Średnie wartości TGM [ng/m ³] | literatura |
|----------------|---------------|---|-------------|
| Głębia Gdańska | wiosna 1999 | 2,9 | bad. własne |
| | wiosna 2003 | 2,7 | bad. własne |
| | wiosna 2006 | 1,0 | bad. własne |
| | jesień 2002 | 1,6 | bad. własne |
| | jesień 2004 | 1,3 | bad. własne |
| | jesień 2006 | 1,6 | bad. własne |
| Sopot | wiosna 1999 | 2,8 | [3] |
| | jesień 1999 | 1,5 | [3] |
| Gdynia | wiosna 2002 | 3,0 | [3] |
| | marzec 2008 | 1,2 | bad. własne |
| | jesień 2001 | 1,7 | bad. własne |
| | listopad 2007 | 1,2 | bad. własne |

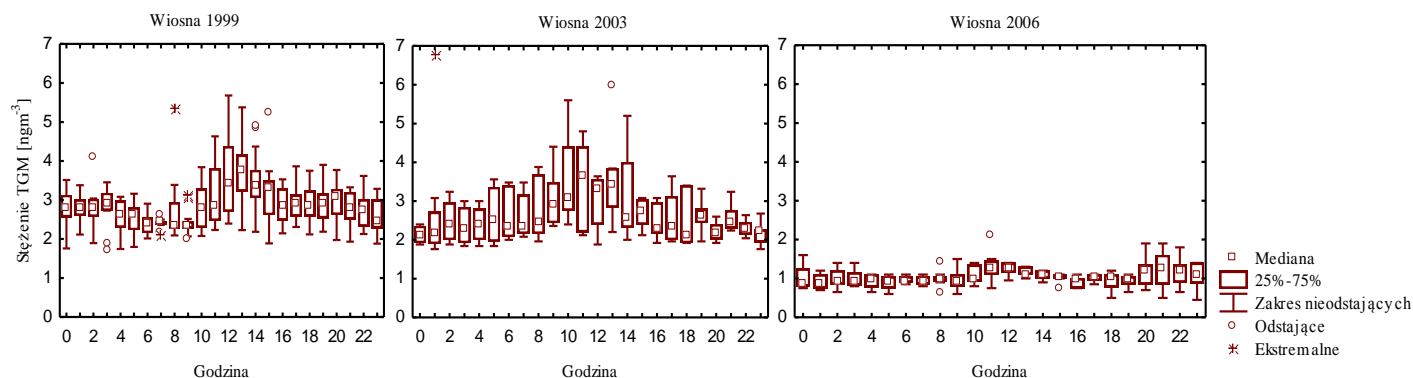
Najniższe stężenia gazowej rtęci nad wodami otwartymi Basenu Gdańskiego zarejestrowano wiosną 2006 r., po długiej i mroźnej zimie. Sezon wegetacyjny został wówczas przesunięty o kilka tygodni. W 55% wyników stężenie Hg(g) mieściło się w przedziale do 1,5 ng/m³ (rys. 1 i 2). Natomiast wiosną w 1999 roku i 2003 roku pomierzono wyższe stężenia TGM. W przedziale zmienności do 3,0 ngHg/m³ znalazła się ponad połowa wyników. Analogiczne zmiany odnotowano wiosną w strefie brzegowej w Gdyni i Sopocie, gdzie stężenia gazowej rtęci w większości przypadków mieściły się w przedziale wartości do 3,0 ng/m³, ale kilkakrotnie wyższe były wartości maksymalnych stężeń Hg(0) w stosunku do tych ze strefy otwartego morza [3].

Jesienią, średnie stężenie TGM nad Głębią Gdańską w większości przypadków nie przekraczało wartości 2,0 ng/m³. W 2004 roku ponad połowa wyników (59%) stężeń Hg(g) mieściła się w węższym przedziale w porównaniu z pozostałymi okresami pomiarowymi: od 1,0 do 1,5 ng/m³ (rys. 1). Jesienią, na stacji brzegowej w Gdyni i w Sopocie większość wyników stężeń TGM występowało w przedziale do 1,5 ng/m³ [3]. O tej porze roku natężenie radiacji słonecznej jest zbyt niskie by stymulować parowanie rtęci z łądu i wody, tak jak ma to miejsce późną wiosną lub latem. Nad otwartym morzem wyższe stężenia gazowej rtęci w powietrzu mogą świadczyć o roli materii organicznej w redukcji Hg(II) do Hg(0) i jej re-emisji z wody do powietrza [4, 5].



Rys. 1. Histogramy frekwencji stężeń całkowitej gazowej rtęci [ng/m^3] zmierzone wiosną i jesienią nad Głębią Gdańską (1999-2006)

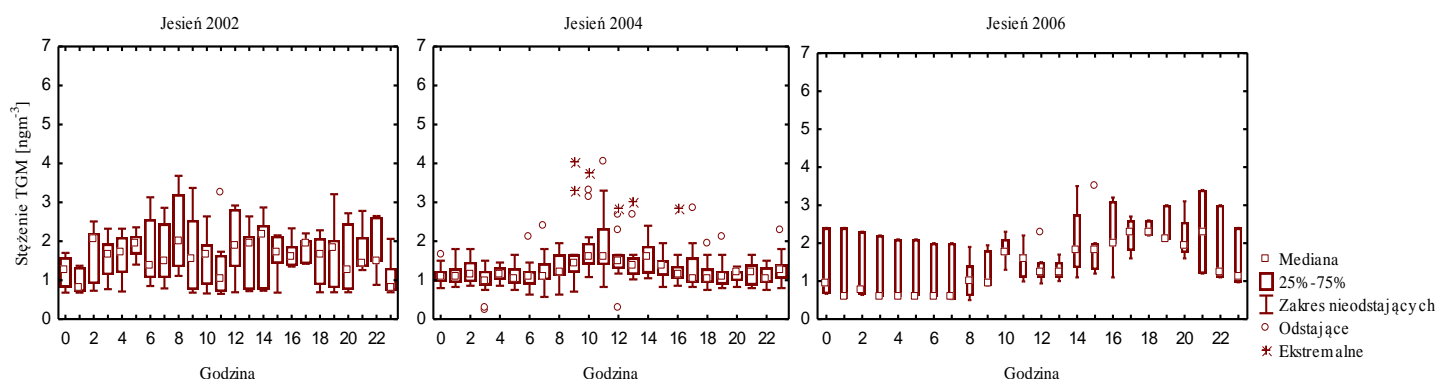
W powietrzu nad otwartym morzem, obok zmienności sezonowej stężenia TGM, dostrzeżono zmienność dobową. W sezonie wiosennym, stężenie rtęci elementarnej wzrastało od godzin rannych wraz ze wzrostem radiacji słonecznej, osiągając maksymalne stężenie w godzinach okołopołudniowych (rys. 2). W tej porze roku natężenie radiacji słonecznej na poziomie: PAR do $1393 \mu\text{mol}/(\text{m}^2 \text{ s})$; UVB do $1,1 \text{ W}/\text{m}^2$; 1,00 UVA do $19,1 \text{ W}/\text{m}^2$ było intensywne na tyle, by stymulować zarówno powstawanie kompleksów Hg z rozpuszczoną materią organiczną, jak i jej redukcję w wodzie do formy gazowej DGM. Poprzez wydzielanie DOM na zewnątrz błony komórkowej, fitoplankton jest zdolny do detoksyfikacji. Proces ten przyczynia się do wzrostu stężenia DGM i prowadzi do przesylenia mikrowarstwy gazową rtęcią skąd następuje jej emisji do atmosfery [4, 5].



Rys. 2. Średnie godzinne stężenia całkowitej gazowej rtęci [ng/m^3] nad Głębią Gdańską, wyliczone z wszystkich wyników zmierzonych wiosną w latach 1999, 2003 i 2006

Jesienią nad Głębią Gdańską, podobnie jak wiosną w strefie brzegowej Zatoki Gdańskiej [3], zarejestrowano wzrost stężenia TGM w godzinach rannych. Zjawisko to można wyjaśnić fotochemiczną redukcją Hg(II) do Hg(0) (rys. 3). Jednakże dalszy wzrost radiacji słonecznej, przy wzroście stężeń rozpuszczonej materii organicznej (DOM) wydzielanej przez fitoplankton, sprzyjał jedynie tworzeniu kompleksów rtęci z materią organiczną, a tym samym do zatrzymania Hg w wodzie. Świadczą o tym ujemne korelacje stężenia TGM i radiacji słonecznej: TGM/UV-A $r = -0,4$; TGM/UV-B $r = -0,5$; TGM/PAR

$r = -0,5$. Dopiero po przekroczeniu pojemności kompleksującej materii organicznej dochodziło do redukcji rtęci i jej emisji do powietrza w godzinach popołudniowych. W ciepłych dniach jesienią na stacjach brzegowych, kiedy przeważały wiatry od lądowe, miały miejsce liczne przypadki wzrostu stężenia Hg(g) wraz ze wzrostem temperatury powietrza [3].



Rys. 4. Średnie godzinne stężenia całkowitej gazowej rtęci [ng/m^3] nad Głębią Gdańską, wyliczone ze wszystkich wyników zarejestrowanych jesienią w latach 2002, 2004 i 2006

4. Wnioski

Nad otwartym morzem i w strefie brzegowej Zatoki Gdańskiej stężenie całkowitej gazowej rtęci w powietrzu było zbliżone. W obu badanych strefach sezonowe zmiany średnich stężeń TGM przebiegały podobnie, jednakże w pobliżu lądu częściej występowały wyższe wartości stężenia Hg (0) w powietrzu. Wiosną, nad otwartym morzem wzrost stężenia TGM następował wraz ze wzrostem radiacji słonecznej, a w strefie brzegowej Zatoki Gdańskiej, gdzie zwykle dochodzi do intensywniejszych, niż w tym sezonie na Głębi Gdańskiej, zakwitów fitoplanktonu, przeważał proces kumulacji rtęci przez rozpuszczoną materię organiczną, co prowadziło do zatrzymywania Hg w wodzie w godzinach południowych. Po przekroczeniu pojemności kompleksującej przez rozpuszczoną materię organiczną dochodziło w godzinach popołudniowych do redukcji Hg(II) do Hg(0) i do jej emisji z wody do powietrza. Podobne zależności obserwowano jesienią nad otwartym morzem. Wczesną jesienią nad lądem stężenia TGM zmieniały się w mniejszym zakresie nawet wówczas, gdy temperatury powietrza były stosunkowo wysokie.

Literatura

1. Ebinghaus R., Turner R. R., de Lacerda L. D., Vasiliev O., Salomons W.: Mercury contaminated sites, Springer New York, 1999, 1-51.
2. Bełdowska M., Falkowska L., Siudek P., Gajeczka A., Lewandowska A., Rybka A., Zgrundo A.: Atmospheric mercury over the coastal zone of the Gulf of Gdańsk, Oceanological and Hydrobiological Studies, 2007, 36, (3), 9-18.
3. Bełdowska M., Falkowska L., Lewandowska A.: The gaseous mercury concentration level in the breathed air of the coastal zone of the Gulf of Gdansk, Ochrona Powietrza w Teorii i Praktyce, 2006, tom 2, 13-22.
4. Costa M., Liss P.: Photoreduction and evolution of mercury from seawater, Sci. Total Environment, 2000, v. 261, 125-135.
5. Bonzongo J.-C.J. i Donkor A.K.: Increasing UV-B radiation at the earth's surface and potential effects on aqueous mercury cycling and toxicity, Chemosphere, 2003, 52, 1263-1273.