

Ф. Дойч^{1,5}, М. Странгер¹, А.Е. Каплинский^{1,2},
Л. Самек³, П. Йос⁴, Р. Ван Грикен¹

О влиянии количества осадков на концентрацию элементов и ионов в частицах городского аэрозоля

¹ Центр микроанализа Университета Антверпен, г. Антверпен, Бельгия
² Институт водных и экологических проблем СО РАН, г. Барнаул, Россия
³ Университет горного дела и металлургии, г. Краков, Польша
⁴ Католическая высшая школа Сент-Левен, г. Гент, Бельгия
⁵ Фламандский институт технологических исследований, г. Мол, Бельгия

Поступила в редакцию 14.05.2003 г.

Приводятся результаты исследования элементного и ионного состава атмосферного аэрозоля города Антверпен (Бельгия) и его пригородов. Было проведено четыре пробоотборных кампании, охватывающих все времена года. Образцы отбирались на фильтры и импакторные подложки. Затем фильтры были проанализированы методом рентгенофлуоресцентной спектрометрии, а импакторные подложки выщелачивались водой, после чего раствор анализировался методом ионной хроматографии.

При сравнении результатов химического анализа с метеорологической информацией оказалось, что концентрации определенных элементов и ионов в образцах существенно зависят от расположения пунктов отбора проб и от метеорологических условий. В относительно слабо загрязненных местах, таких как небольшие поселки и пригороды Антверпена, изменения во времени концентраций ряда элементов и ионов показали качественно положительную или отрицательную корреляцию с изменением количества осадков. Предполагается, что в первом случае данные элементы и ионы содержатся в сильно гигроскопичной фракции (это наиболее заметно для поведения Na и Cl), а во втором — в слабо гигроскопичной фракции атмосферного аэрозоля. Это поведение может быть различным в разных диапазонах размеров частиц.

В пунктах, расположенных на плотно застроенных городских территориях и вблизи промышленных предприятий в центральной и промышленных частях Антверпена, такие корреляционные зависимости не были обнаружены. Это может быть связано с большой и постоянно меняющейся скоростью локальной генерации частиц, когда только сильные дожди могут обеспечить достаточную очистку атмосферы от аэрозольных примесей.

Введение

Бельгийский город Антверпен и его пригороды представляют собой густонаселенный и промышленно развитый район Европы. Здесь на относительно небольшой площади сконцентрированы второй в мире по величине нефтехимический комплекс, множество химических, металлургических и машиностроительных предприятий, а также второй в Европе по грузообороту морской торговый порт. Население Антверпенской агломерации составляет около 700 тыс. человек. Город насыщен транспортом, его также пересекают напряженные автомагистрали, связывающие Бельгию с сопредельными Германией, Францией и Нидерландами. Концентрация атмосферных загрязнителей (газов и аэрозолей) регулярно измеряется с использованием сети стационарных постов мониторинга атмосферы Фламандского агентства по окружающей среде (VMM), которые расположены по всей Фландрии (северная голландскоязычная часть Бельгии). Состоянию атмосферы города посвящен ряд работ [1–4], в том числе и вопросам, связанным с влиянием загрязнителей на заболеваемость его жителей бронхиальной астмой [5, 6].

Как известно, приземная концентрация аэрозольных частиц определяется балансом двух противоположных факторов: генерации и удаления частиц из атмосферы. Новые частицы рождаются при фотохимических реакциях, ветровой эрозии почв, испарении брызг морской воды и других природных механизмах, а также во множестве антропогенных процессов. Удаление частиц может быть связано не только с их коагуляцией и последующим осаждением в поле тяжести, но и с прямым воздействием метеорологических процессов: захватом каплями дождя и тумана (с возможным частичным растворением), механическим действием ветра и снега. Эти процессы исследовались рядом авторов и опубликованы, например, в работах [7–11].

Эффективность удаления ряда веществ, находящихся в частицах, во многом определяется интенсивностью осадков и средней скоростью ветра. В настоящей статье приводятся результаты измерения концентраций ряда элементов и ионов в аэрозоле Антверпена и его пригородов в сравнении с метеорологической информацией, что позволяет сделать выводы об определенном влиянии активных метеорологических процессов на измеряемые величины.

Методика эксперимента и обработки полученных образцов

В период с ноября 2000 по май 2001 г. в Антверпене и его пригородах было проведено 4 кампании отбора аэрозольных проб. Этот период охватывал все времена года: осень (ноябрь), зиму (февраль), весну (март) и начало лета (май). Пробы отбирались с помощью фильтрационного устройства и трехкаскадного импактора PM10 фирмы Dekati Ltd. (Финляндия). В фильтрационном устройстве и в импакторе (во втором случае в качестве подложек) использовались поликарбонатные фильтры типа Nuclepore с размером пор 0,4 мкм. Размеры отсеки ступеней импактора составляли 1; 2,5 и 10 мкм. Таким образом, на подложке первой ступени импактора осаждались частицы, аэродинамический диаметр которых был более 10 мкм, на подложках второй и третьей ступеней — соответственно от 2,5 до 10 и от 1 до 2,5 мкм. Частицы менее 1 мкм собирались выходным стекловолоконным фильтром типа Whatman. Расход воздуха для обоих пробоотборников составлял 30 л/мин.

В качестве пунктов отбора проб использовались пять вышеупомянутых стационарных постов мониторинга атмосферы Фламандского агентства по окружающей среде. В Антверпене они расположены в центральной части города (далее в тексте пункт 1), вблизи морского порта, находящегося в его северной части (пункт 2), в промышленной зоне (пункт 3) и в пригородах (пункты 4, 5). Еще один пункт (6) был оборудован на крыше здания химического департамента Университета Антверпен, расположенного на южной окраине города. В качестве фоновое пункта 7 для сравнения был взят стационарный пост в небольшом поселке Бре, находящемся в 100 км к востоку от города. В каждом пункте пробы отбирались в непрерывном режиме в течение 24 ч, после чего снимались полученные образцы, аппаратура перевозилась на новое место и цикл повторялся. Общее число пунктов отбора проб, таким образом, составляло 7, и, за вычетом выходных дней, каждая пробоотборная кампания занимала почти две недели.

Обработка образцов производилась в Центре микроанализа химического департамента Университета Антверпен. Аэрозольные фильтры были проанализированы методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии на содержание следующих элементов: S, Cl, K, Ca, Ti, V, Mn, Fe, Ni, Zn, Pb. Импакторные подложки и выходной фильтр были подвергнуты выщелачиванию в деионизованной воде, после чего полученные растворы анализировались методом ионной хроматографии на содержание водорастворимых ионов: K^+ , Ca^{2+} , NH_4^+ , Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- . Результаты химического анализа пересчитывались в объемные концентрации измеряемых элементов и ионов. Метеорологическая информация, необходимая для интерпретации данных эксперимента (температура, суточное количество осадков, скорость и направление ветра), была взята из Интернета (<http://www.weatheronline.co.uk>) для метеопостов, ближайших к пунктам отбора проб.

Результаты и их обсуждение

Результаты измерения концентраций элементов и водорастворимых ионов в аэрозольных частицах были изображены графически вместе с суточным количеством осадков как функции времени (даты отбора пробы). Эти графики изображены на рис. 1—6. Каждый из них построен по четырем точкам и представляет собой ломаную линию. Вследствие ограниченности числа наборов данных во времени они не могут восприниматься как непрерывные графики изменения соответствующих величин, имеющие достаточное временное разрешение, однако при более частых измерениях достоверность нижеследующих выводов ожидается более высокой.

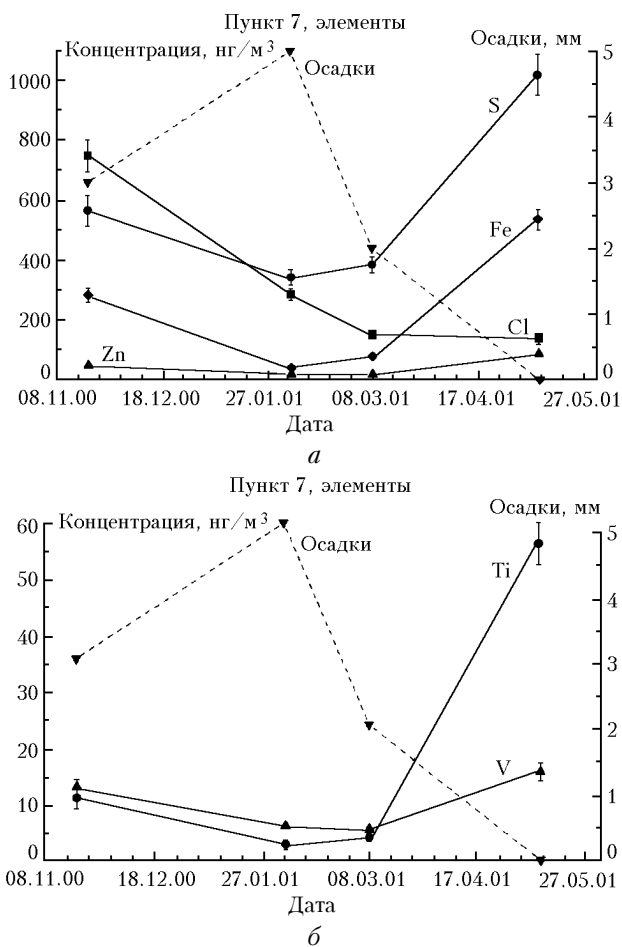


Рис. 1. Ход измеряемых концентраций и количества осадков в фоновом пункте 7

Отдельно строились графики изменения максимальной и минимальной температур и средней скорости ветра в течение тех же суток, дававшие дополнительную информацию. Все это дало возможность сравнить полученные графики, хотя изменчивость параметров аэрозоля во времени может быть обусловлена не только чисто метеорологическими факторами.

Например, в поселке Бре (фоновый пункт 7) ход концентраций S, Fe, Zn, Ti, V показывает качественную отрицательную корреляцию с ходом суточного

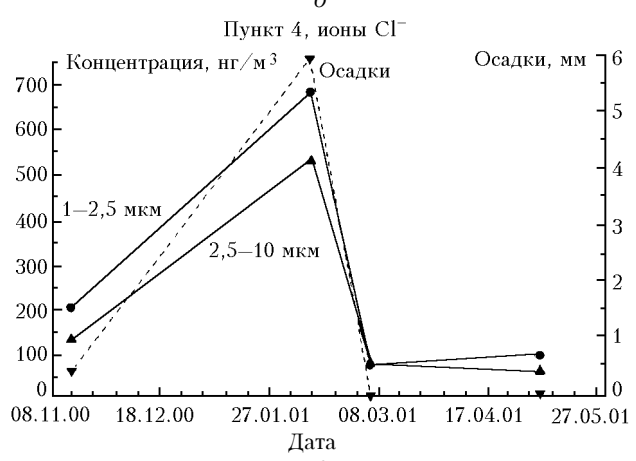
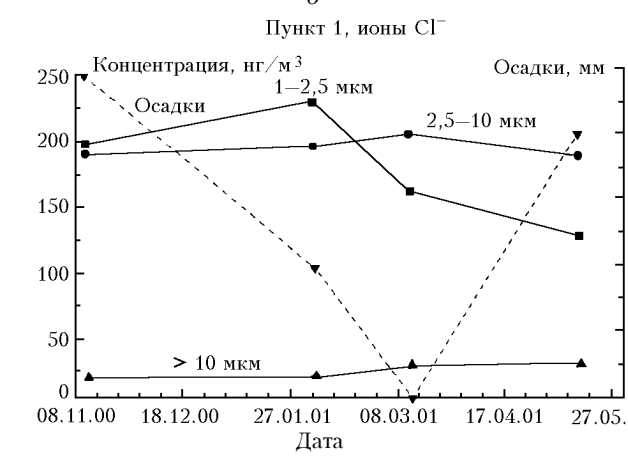
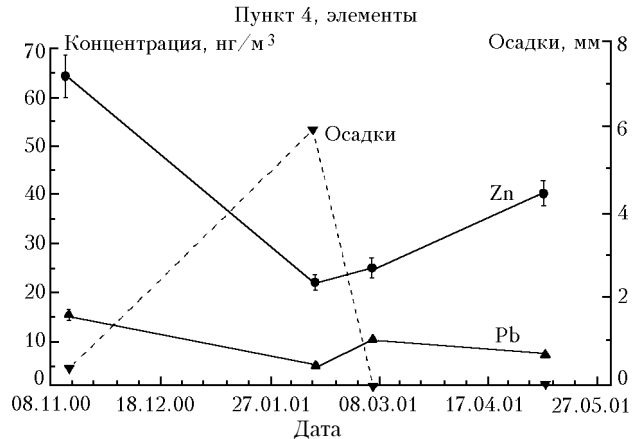
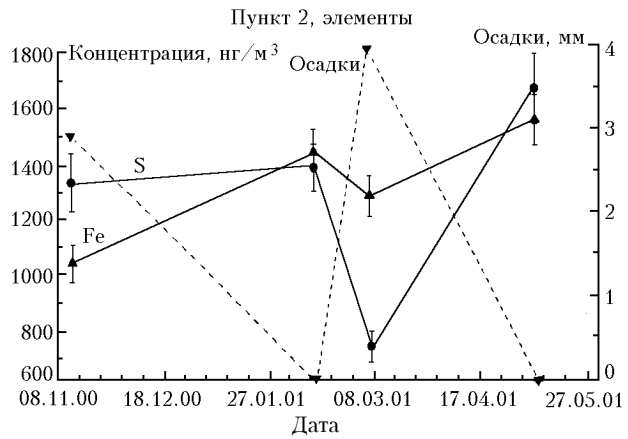
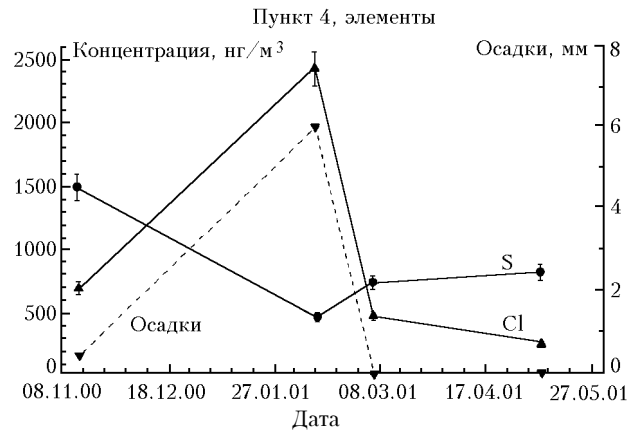
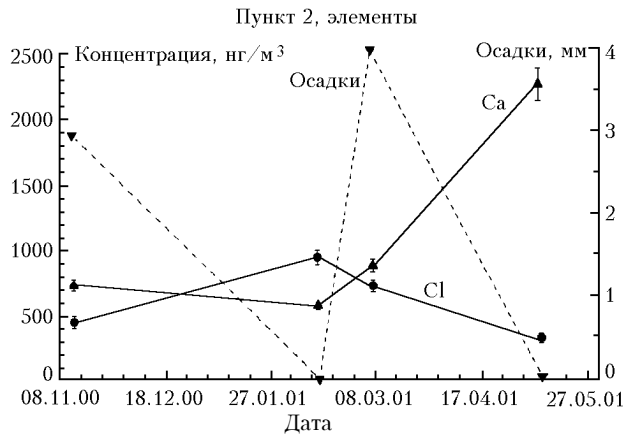


Рис. 2. Ход измеряемых концентраций и количества осадков в пунктах 2 и 1 (районы плотной застройки)

Рис. 3. Ход измеряемых концентраций и количества осадков в пункте 4 (северный пригород)

количества осадков (рис. 1). То же относится к Ca и Pb (соответствующие графики не показаны). Предположительно, данные элементы содержатся в слабо гигроскопичной или нерастворимой фракции аэрозоля, которая вымывается из атмосферы дождем, и чем выше интенсивность осадков, тем ниже измеряемые концентрации. В начале февраля здесь были зафиксированы наинизшие концентрации этих элементов, что соответствовало наивысшему суточному количеству осадков. Все это может быть объяснено относительной удаленностью данного пункта

от больших городов и промышленных территорий, где велика скорость генерации частиц. Поэтому наблюдаемые изменения концентраций данных элементов могут быть связаны практически лишь с метеорологическими процессами. Обращает на себя внимание качественно отличное от них поведение Cl (рис. 1, а), что проявляется и в других пунктах.

В пробах, полученных в пунктах 1 и 2 (центральная и припортовая части Антверпена), аналогичные зависимости практически не просматриваются. Концентрация Ca не показывает качественной

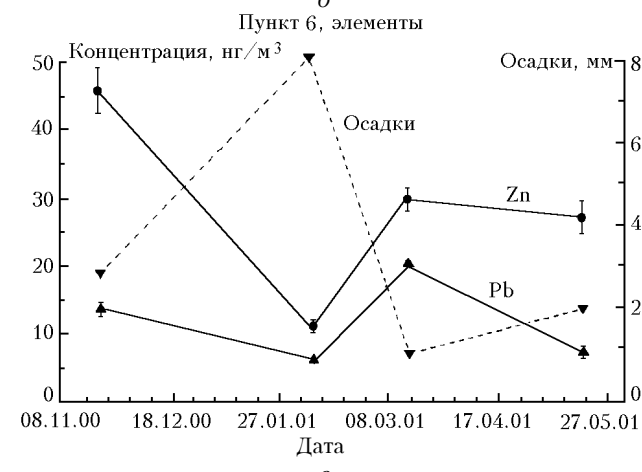
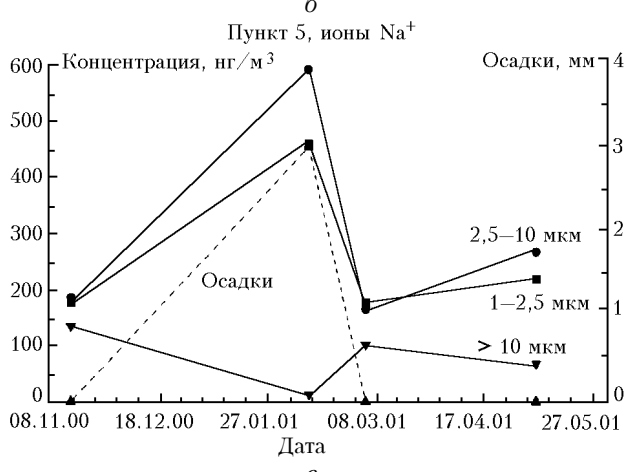
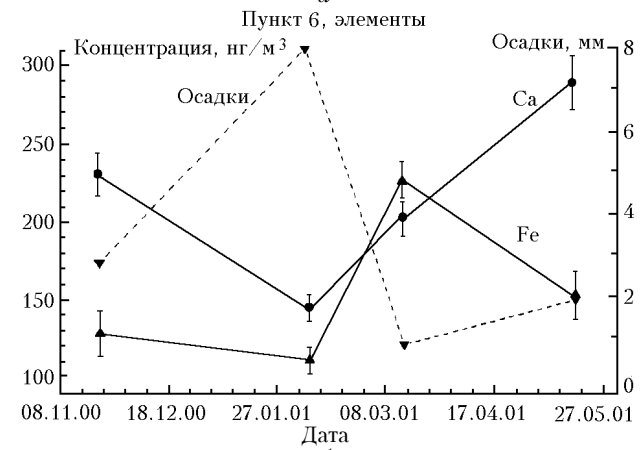
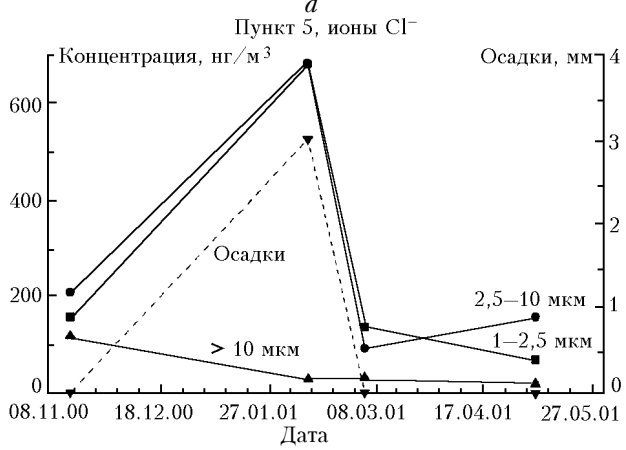
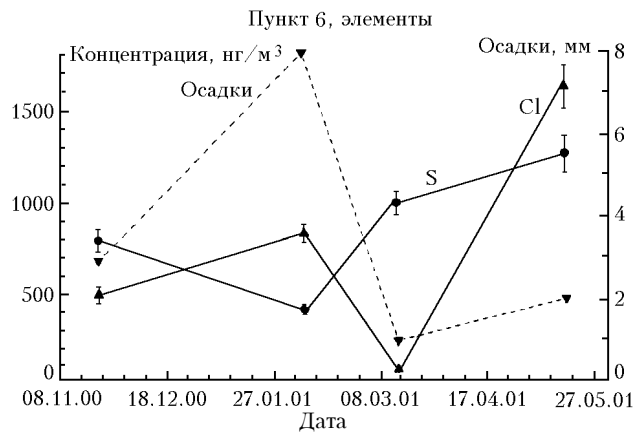
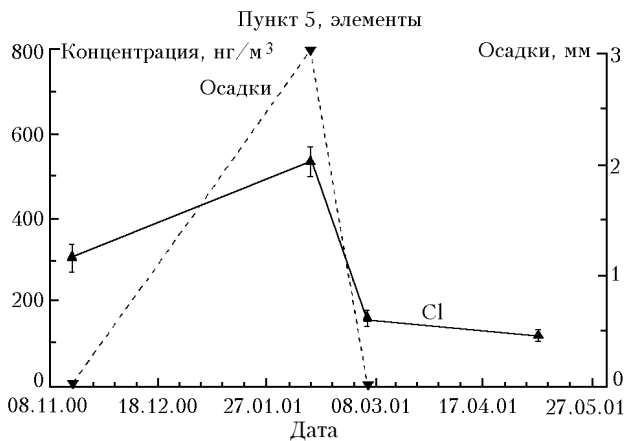


Рис. 4. Ход измеряемых концентраций и количества осадков в пункте 5 (северо-восточный пригород)

Рис. 5. Ход измеряемых концентраций и количества осадков в пункте 6 (южный пригород)

корреляции с осадками (рис. 2, а), и только для S и Fe наблюдается отрицательная корреляция в пункте 2 (рис. 2, б). Концентрация элементарного Cl в обоих пунктах менялась слабо (см. рис. 2, а), а концентрация ионов Cl⁻ показала различные зависимости в разных диапазонах размеров частиц, которые никак не связаны с ходом количества осадков (рис. 2, в). То же относится и к другим элементам и ионам не только в пунктах 1 и 2, но и в пункте 3, расположенном в чисто промышленной зоне города, вблизи от нефтехимических предприятий. Единст-

венное объяснение такому поведению концентраций — высокая скорость генерации частиц промышленными предприятиями и транспортом, вследствие чего влияние на них количества осадков, скорости и направления ветра оказывается несущественным. Пункты 4 и 5 расположены в пригородных поселках так, что при ветрах от западного до южного направления они испытывают влияние аэрозольных источников, находящихся в зоне порта, — судовых двигателей и промышленных предприятий. По-видимому, по этой причине в ноябрьской серии измерений,

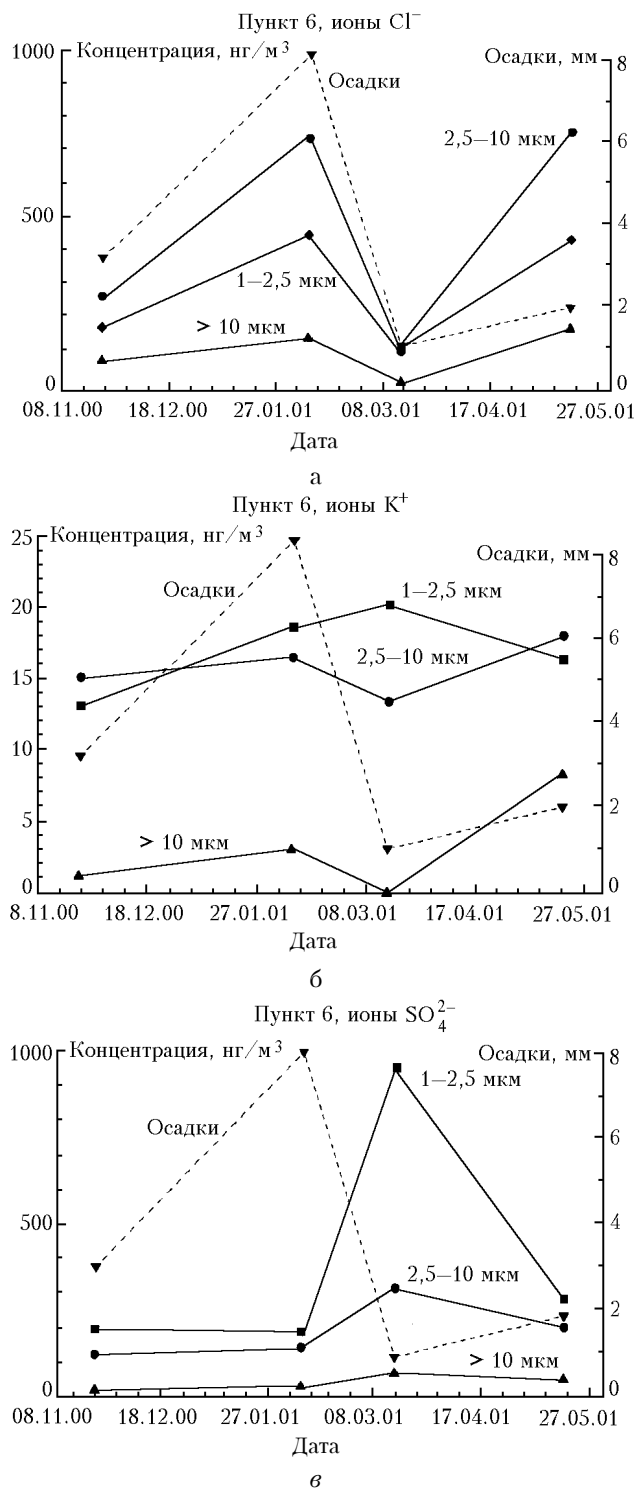


Рис. 6. Ход измеряемых концентраций и количества осадков в пункте 6 (южный пригород)

проводившейся в пункте 4 при юго-западном направлении ветра и незначительном количестве осадков, были зафиксированы наивысшие значения концентраций S, Zn, Pb (рис. 3, а, б), а также V и Mn (не показаны). Минимальные же значения концентраций этих элементов были получены в феврале, когда день измерения был дождливым.

Поведение элементарного и ионного Cl в обоих этих пунктах резко отличается от поведения других элементов. Как видно из рис. 3, а, в; 4, а, б, концентрация Cl и ионов Cl⁻ в интервале размеров частиц 1–10 мкм следует за количеством осадков, т.е. имеет место положительная корреляция. То же самое отмечается и для ионов Na⁺ в этом же интервале размеров частиц (рис. 4, в). Вероятное объяснение состоит в том, что вследствие близости города к морю в аэрозоле присутствует большое количество сильно гигроскопичных и хорошо растворимых частиц морской соли. Поэтому в дождевых каплях содержится существенное количество растворенного хлорида натрия. При ударе капель о земную поверхность рождаются аэрозольные частицы [12], обогащенные ионами натрия и хлора, и их концентрации тем выше, чем выше интенсивность дождя. Поэтому между ходом концентраций этих элементов и их ионов, с одной стороны, и ходом количества осадков, с другой, наблюдается качественная положительная корреляция.

Как уже упоминалось выше, в фоновом пункте 7 также отмечена особенность в поведении концентрации хлора. Но поскольку этот пункт удален от моря на расстояние порядка 150 км, то для него положительная корреляция концентрации Cl с количеством осадков оказалась менее выраженной.

В пункте 6, расположенном в университетском городке на южной окраине Антверпена, влияние промышленных источников аэрозоля практически не ощущалось. Все 4 периода отбора проб характеризовались дождливой погодой и южными направлениями ветра. Влияние количества осадков на измеряемые концентрации элементов (отрицательная корреляция) хорошо заметно для Fe, Zn, Pb (рис. 5, б, в), в меньшей степени для S и Ca (рис. 5, а, б), а для Ti и V не просматривается.

В то же время и в этом пункте концентрация элементарного Cl (см. рис. 5, а) и ионов Cl⁻ в частицах размером больше 1 мкм (рис. 6, а) показывает положительную корреляцию с количеством осадков. Аналогичные зависимости были получены и для ионов Na⁺ (не показаны). В меньшей степени такое же поведение отмечается для ионов K⁺ в частицах больше 2,5 мкм (рис. 6, б). Однако ионы SO₄²⁻ (рис. 6, в) и NO₃⁻ в частицах больше 1 мкм показывают отрицательную корреляцию с осадками. Вероятно это связано с тем, что аэрозольные частицы растворимых сульфатов и нитратов являются менее гигроскопичными, чем частицы морской соли, обогащенные хлоридом натрия. Поэтому за время жизни дождевых капель, выпадающих из облаков, эти частицы, возможно, в меньшей степени успевают в них раствориться. В связи с этим соответствующие ионы могут удаляться дождем из атмосферы подобно нерастворимым соединениям, что проявляется в наличии отрицательной корреляции.

Выводы

Таким образом, в относительно «чистых» пунктах, таких как пригороды и удаленные от города

места, концентрации ряда элементов и ионов в аэрозольных частицах могут показывать качественно положительную или отрицательную корреляцию с количеством осадков, выпавших в период отбора проб. Можно предположить, что в первом случае эти элементы и ионы содержатся в сильно гигроскопичной и хорошо растворимой фракции аэрозоля (что наиболее очевидно для натрия и хлора), а во втором случае — в слабо гигроскопичной либо нерастворимой фракции. Гигроскопические характеристики и степень растворимости частиц существенно влияют на процессы их выведения из атмосферы и, следовательно, на концентрации соответствующих элементов и ионов в приземном аэрозоле при выпадении осадков. Это поведение элементов и ионов, однако, может быть различным в разных диапазонах размеров частиц. Присутствие натрия и хлора в образцах и зависимость их концентраций от количества осадков могут быть связаны с существенной концентрацией частиц морской соли в атмосфере города, расположенного недалеко от побережья Северного моря.

В то же время в пунктах, расположенных в промышленных и плотно застроенных районах города, эти эффекты практически не проявляются в связи с высокой скоростью генерации частиц в этих районах, и только сильные дожди могут существенно очистить атмосферу от аэрозольных примесей.

Работа была выполнена при финансовой поддержке Федерального министерства по делам науки, техники и культуры Бельгии, Университета Антверпен, а также Фламандского агентства по окружающей среде.

1. *Van Borm W.A., Adams F.C.* Source apportionment of air particulate matter in Antwerp, Belgium // *J. Aerosol. Sci.* 1987. V. 18. P. 593–596.

2. *Van Borm W.A., Adams F.C., Maenhaut W.* Characterization of individual particles in the Antwerp aerosol // *Atmos. Environ.* 1989. V. 23. P. 1139–1151.
3. *Van Borm W.A., Adams F.C., Maenhaut W.* Receptor modeling of the Antwerp aerosol // *Atmos. Environ.* 1990. V. 24B. P. 419–435.
4. *Mensink C., De Vlieger I., Nys J.* An urban transport emission model for the Antwerp area // *Atmos. Environ.* 2000. V. 34. P. 4595–4602.
5. *Wieringa M.H., Weyler J.J., Van Bastelaer F.J., Nelen V.J., Van Sprundel M.P., Vermeire P.A.* Higher asthma occurrence in an urban than a suburban area: role of house dust mite skin allergy // *Eur. Respirat. J.* 1997. V. 10. P. 1460–1466.
6. *Wieringa M.H., Weyler J.J., Nelen V.J., Van Hoof K.J., Van Bastelaer F.J., Van Sprundel M.P., Vermeire P.A.* Prevalence of respiratory symptoms: marked differences within a small geographical area // *Int. J. of Epidemiol.* 1998. V. 27. P. 630–635.
7. *Byrne M.A., Jennings S.G.* Scavenging of sub-micrometre aerosol particles by water drops // *Atmos. Environ.* 1993. V. 27A. P. 2099–2105.
8. *Mitra S.K., Barth U., Pruppacher H.R.* A laboratory study of the efficiency with which aerosol particles are scavenged by snow flakes // *Atmos. Environ.* 1990. V. 24A. P. 247–254.
9. *Каплинский А.Е., Суторихин И.А.* Динамика физико-химических параметров городского аэрозоля при прохождении холодного фронта // *Оптика атмосф. и океана.* 1994. Т. 7. № 8. С. 1149–1153.
10. *Sparmacher H., Fulber K., Bonka H.* Below-cloud scavenging of aerosol particles: particle-bound radionuclides experimental // *Atmos. Environ.* 1993. V. 27A. P. 605–618.
11. *Võrkvää M., Hämeri K., Puhakka T., Hohti H., Mäkelä J.M., Nilsson D.* The effect of precipitation and other particles in urban background area // *J. of Aerosol. Sci.* 1999. V. 30 (Suppl.1). P. S649–S650.
12. *Архипов В.А., Трофимов В.Ф.* // *Аэрозоли Сибиря. IX Рабочая группа: Тезисы докл. Томск: Изд-во ИОА СО РАН, 2002. С. 22.*

F. Deutsch, M. Stranger, A.E. Kaplinskii, L. Samek, P. Joos, R. Van Grieken. The impact of precipitation amount on the concentration of elements and ions in the urban aerosol particles.

The results of a study of the elemental and ionic composition of the ambient aerosol in and around Antwerp are presented. Four sampling campaigns were performed, covering all seasons. The samples were obtained by filtration and impaction methods. Subsequently, the filters were analysed by X-ray fluorescence spectrometry for elements, and the impactor substrates were leached with water and analysed by ion chromatography for ions.

When comparing the results of the chemical analysis with the meteorological information, it was found that the concentration of certain elements and ions in aerosol samples was affected considerably by the location of the sampling site and by the meteorological conditions. In relatively less polluted places like small towns and suburbs of Antwerp, the concentrations of some elements and ions showed qualitatively a positive or negative correlation with the amount of precipitation in their time variations. Hence, we suppose that in the first case these elements and ions are contained mainly in the more hygroscopic fraction (the most apparent is the behaviour of Na and Cl), and that in the second case, the elements are mainly present in the less hygroscopic fraction of the ambient aerosol. However, this behaviour of the elements and ions may be different for various particle size ranges.

In the highly urbanised and industrial sites close to the central and industrial parts of Antwerp, these correlations were not found. This could be connected with the high and variable local aerosol generation rate, when only heavy rains are able to provide a sufficient removal of the aerosols from the atmosphere.