

Tomasz OLSZOWSKI¹

PORÓWNANIE METOD POMIARU DEPOZYCJI ATMOSFERYCZNEJ

COMPARISON OF THE METHODS OF ATMOSPHERIC DEPOSITION MEASUREMENT

Abstrakt: W ramach projektu badawczego sprawdzono porównywalność wyników otrzymanych przy wykorzystaniu dwóch odmiennych metod wyznaczania ilości depozycji pyłowej. Porównano wyniki opadu pyłu uzyskane przy użyciu płytek mierniczych powleczonych substancją lepiącą oraz mierników Bergerhoffa (metoda naczyniowa). Określono ilość depozycji cząstek stałych z uwzględnieniem ich składu chemicznego (Zn, Pb, Ni, Cd, Cu). Skład chemiczny oznaczono z wykorzystaniem atomowej spektrometrii absorpcyjnej. Pomiary realizowano w okresie 5 miesięcy. Stwierdzono, że rezultaty otrzymane obiema metodami charakteryzują się istotnymi różnicami statystycznymi. Potwierdzono tezę, że użycie płytek mierniczych sprawdza się przy pogodzie bezdeszczowej i pozwala uchwycić głównie suchy opad pyłu, natomiast metoda naczyniowa jest ukierunkowana raczej na depozycję mokrą. Złożono postulat, aby przy określaniu ilości całkowitej depozycji atmosferycznej stosować metodę separacyjną - opartą na mierniku umożliwiającym jednoczesny, lecz odrębny pomiar ilości mokrej i suchej depozycji pyłu.

Słowa kluczowe: opad pyłu, metale ciężkie, płytki miernicze, miernik Bergerhoffa, AAS

Wprowadzenie

Ze względu na udowodniony negatywny wpływ pyłów bardzo popularnym zagadnieniem poruszonym przez autorów jest określanie stężenia i chemizmu mikro- i nanocząstek w powietrzu atmosferycznym w obrębie siedlisk ludzkich. Najczęściej wykorzystywaną techniką jest wyłapywanie drobin przy użyciu pyłomierzy automatycznych z możliwością wydzielenia udziałów frakcyjnych. Alternatywną, pośrednią metodą szacowania stopnia degradacji troposfery przyziemnej, jest określenie masy i składu chemicznego cząstek deponujących z atmosfery. Jak wykazano w pracy [1], istnieje znacząca korelacja ilości opadu pyłu ze stężeniem pyłu zawieszonego oraz obecności metali ciężkich w cząstkach zawieszonych w powietrzu względem ich zawartości w pyłe opadowym. Przy określeniu ilości depozycji pyłowej wykorzystywane są metody pułapkowe. Do najbardziej popularnych należą: wyłapywanie pyłów na powierzchniach naturalnych, powierzchniach zastępczych pokrytych substancją lepiącą, mierniki naczyniowe (np. Bergerhoffa) i pyłomierze kierunkowe [2-6]. Dotychczas, oprócz rozważań teoretycznych [7], nie podjęto praktycznego sprawdzenia porównywalności rezultatów otrzymywanych odmiennymi metodami wychwytywania cząstek stałych deponujących z atmosfery.

Artykuł prezentuje wyniki oraz wnioski z pomiarów zanieczyszczeń stałych w fazie osiadania. Celem badań było porównanie wyników otrzymanych z wykorzystaniem dwóch metod. Badania nad oceną depozycji pyłu prowadzono przy użyciu płytek mierniczych pokrytych substancją lepiącą i metody pułapkowej przy użyciu naczyń szklanych. Dla obu metod przeprowadzono analizy ilości (masy) opadu pyłu oraz poziomu średniej zawartości

¹ Katedra Techniki Ciepłej i Aparatury Przemysłowej, Politechnika Opolska, ul. S. Mikołajczyka 5, 45-271 Opole, tel. 77 449 84 57, fax 77 400 61 39, email: t.olszowski@po.opole.pl

metali ciężkich w deponujących cząstkach stałych. Hipoteza badawcza zakładała, że użycie odmiennych metod pomiaru depozycji atmosferycznej nie wpływa na wartości uzyskiwanych wyników.

Metodyka i obszar badań

Pomiary ilości depozycji prowadzone były w centrum miejscowości Kotórz Mały. Wieś zlokalizowana jest w południowo-zachodniej Polsce na Nizinie Śląskiej (województwo opolskie, powiat opolski, 50°44'17"N, 18°03'32"E). Zamieszкана przez około 1,1 tys. osób miejscowość jest typową osadą siedliskowo-rolniczą i charakteryzuje się zwartą zabudową.

Zastosowana technika przy użyciu płytek mierniczych charakteryzuje się możliwością pomiaru ilości depozycji pyłu oraz możliwością dalszej analizy składu cząstek. Pomiar ilości opadu pyłu przy użyciu płytek mierniczych wykorzystali w swych badaniach także inni Autorzy [6, 8]. Metoda jest powszechnie stosowana m.in. w Belgii i Nowej Zelandii [7]. Przygotowano płytki miernicze, które wykonano ze szkła o średnicy 80 mm i grubości 8 mm. Szklane tafle obciągnięto folią aluminiową o grubości 70 μm w sposób zapewniający uzyskanie gładkiej powierzchni, a następnie równomiernie naniesiono warstwę substancji lepiącej (biała wazelina apteczna). Przed użyciem, w celu pozbycia się nadmiaru wilgoci, substancję lepiącą umieszczono w szklanym naczyniu i wysuszono w temperaturze 100°C w czasie 24 h. Po nałożeniu wazeliny płytki suszono w czasie 20 minut w suszarce w temperaturze 42°C w celu doprowadzenia do rozplynięcia się substancji lepiącej i uzyskania jednolitej gładkiej powierzchni. Tak przygotowane płytki opisywano, ważono z dokładnością 0,01 mg, deponowano w szczelnym pojemniku, przewożono na miejsce pomiaru i wykładano na drewnianym stojaku w metalowych koszach. Po ekspozycji płytki demontowano i składowano w szczelnych pojemnikach. Następnie, w warunkach laboratoryjnych, przy użyciu pincety pozbywano się grubszych, niezwiązanych ze stopniem zapylenia, zanieczyszczeń. W celu pozbycia się wilgoci płytki suszono w czasie 2 h w temperaturze 42°C i ważono z dokładnością podaną powyżej. Złożona niepewność standardowa z pośrednich pomiarów masy nie przekroczyła 3,1%. Różnica masy płytek po i przed ekspozycją pozwoliła określić masę opadającego pyłu. Opad pyłu wyznaczono, dzieląc masę pyłu przez iloczyn powierzchni czynnej płytki i czas trwania ekspozycji.

Dla porównania w badaniach zastosowano pułapkową metodę pomiaru opadu pyłu przy użyciu mierników typu Bergerhoff. Metodę pomiaru opadu pyłu z wykorzystaniem lejka połączonego z butlą wykorzystywali w swoich badaniach inni autorzy [9, 10]. Celem ograniczenia zjawiska resuspensji cząstek z naczynia do atmosfery użyto lejka szklanego o średnicy wlotowej 7 cm i wylotowej 2 cm. Po ekspozycji zgromadzoną wodę deszczową odparowano, a lej i słój przepłukano heksanem. Do ekstrakcji pyłów z mieszaniny użyto uprzednio wysezonowanych i zważonych bezpopiołowych (< 0,007% popiołu) sączków celulozowych Whatman. Po ekspozycji sączki suszono w czasie 2 h w temperaturze 42°C i ważono z dokładnością jak dla płytek. Różnica mas, czas ekspozycji i powierzchnia leja pozwoliła określić ilość opadu pyłu.

W drugim etapie oznaczano skład chemiczny pyłów opadowych. W przypadku metody płytkowej, po zważeniu, w celu ekstrakcji cząstek pyłu, płytki umieszczono w naczyniu

teflonowym i wykąpano w heksanie [2]. W celu uniknięcia strat w postaci pozostałości roztworu naczynie kilkakrotnie przepłukano heksanem. Następnie, podobnie jak w przypadku metody naczyniowej, roztwór przesączono przez bezpopiołowy sącdek celulozowy Whatman. Filtr osuszono i spalono w tyglu. Pozostałości po spaleniu umieszczano w naczyniu z polietylenu i dodawano po 7 cm³ stężonego (65%) kwasu azotowego HNO₃ i 2 cm³ H₂O₂. Następnie przy użyciu zamkniętego systemu mikrofalowego (z kontrolą temperatury - 180°C) w czasie 20 minut próbki mineralizowano. Naczynia z roztworzonym materiałem ochłodzono do temperatury otoczenia, przesączono przez sącdek do kolb o pojemności 50 cm³ (objętość uzupełniono wodą destylowaną).

Dla obu metod oznaczenie metali ciężkich wykonano metodą AAS z użyciem spektrometru SOLAR M6. W tabeli 1 przedstawiono dokładność pomiaru koncentracji metali ciężkich w materiale referencyjnym. Granica oznaczalności [mg/kg] i niepewność rozszerzona [%] wynosiły odpowiednio: -0,3/11 (Cd), 0,5/21 (Cu), 1,0/20 (Ni), 2,5/13 (Pb) i 0,5/21 (Zn).

Wyniki z AAS dla materiału referencyjnego

Tabela 1

AAS data for reference material

Table 1

Pierwiastek	AAS		SRM1649a - Pył miejski		Odchylenie
	Średnia	SD	Wartość SRM	Niepewność	
	[mg/kg]				
Pb	1,13	0,07	1,24	0,004	-9,7
Ni	153,0	3,9	166,7	7	-9,0
Cu	210,3	8,2	223,7	7	-6,4
Zn	0,162	0,021	0,168	0,004	-3,7
Cd	539,0	11,6	569	21	-5,6

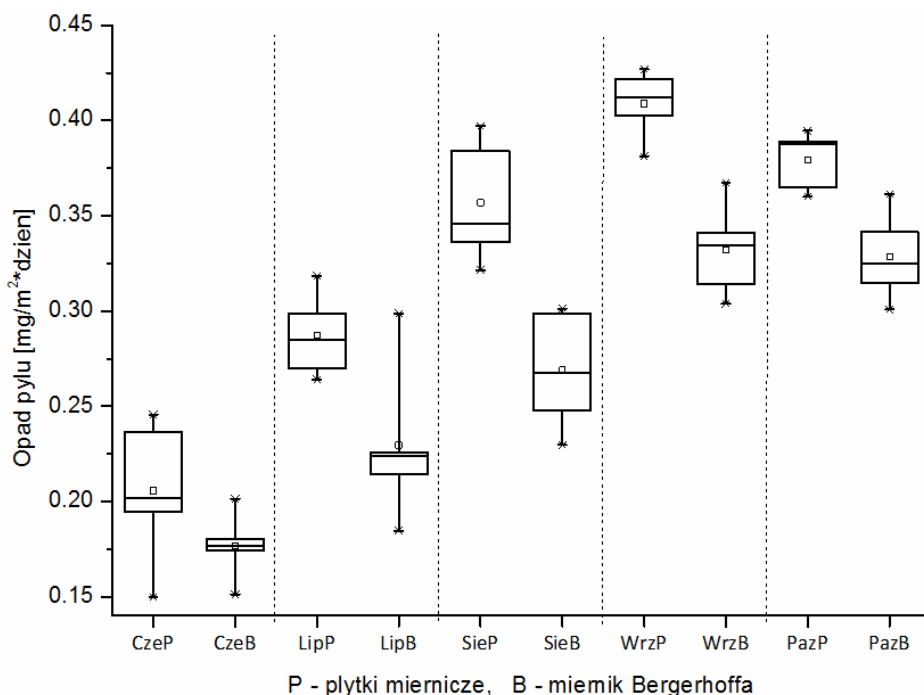
Media pomiarowe, w celu zminimalizowania wtórnej emisji z gruntu, zamontowano na wysokości 2 m. Płytki miernicze i mierniki typu Bergerhoff eksponowano w bezpośrednim sąsiedztwie przez pięć miesięcy (czerwiec - październik 2012). Płytki z substancją lepiącą (po 5 sztuk) wystawiano w seriach siedmiodniowych [11]. W przypadku metody naczyniowej zasadnicza seria pomiarowa (ekspozycja trzech mierników) odbywała się przez okres 28 dni w danym miesiącu. Dodatkowo, dla porównania z metodą płytkową, eksponowano również po dwa mierniki Bergerhoffa w seriach tygodniowych. Łącznie przeprowadzono 55 (40+15) obserwacji przy użyciu mierników Bergerhoffa i 60 przy użyciu płytek.

Dodatkowo podczas trwania eksperymentu monitorowano intensywność opadów hydrometeorów. Wykorzystano deszczomierz Hellmanna.

Rezultaty badań

Uśrednione wyniki pomiarów depozycji pyłu z zastosowaniem porównywanych metod pomiarowych przedstawiono na rysunku 1. Normatywny poziom rocznego opadu pyłu w Polsce wynosi 200 g/m², co odpowiada 0,547 g/m² dzień [12]. Uzyskane wartości wskazują, że w trakcie trwania kampanii pomiarowej nie zaobserwowano przekroczeń wartości odniesienia. Najwyższy poziom zmierzonego opadu pyłu przypadł na sierpień

(75% wartości odniesienia w przypadku pomiarów na płytkach i 60% dla pomiarów metodą naczyniową). Stwierdzono, że w zasadniczych, miesięcznych okresach pomiarowych (w przypadku mierników eksponowanych przez 7 dni - wartości sumowano) wartość opadu pyłu mierzona przy użyciu płytek była wyraźnie wyższa niż otrzymywana z wykorzystaniem mierników Bergerhoffa. Najwyższe rozbieżności (> 25%) zaobserwowano w lipcu, sierpniu i wrześniu. W ciągu całego eksperymentu, w porównaniu do wyników metody naczyniowej, wartość suchej depozycji atmosferycznej wyznaczona metodą płytkową była wyższa o 22%.

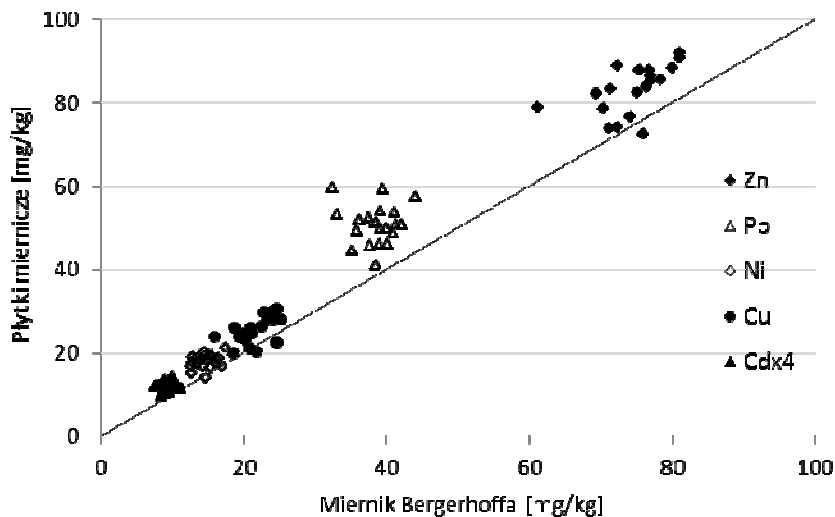


Rys. 1. Porównanie średniomiesięcznych wartości opadu pyłu. Prostokąty pokazują rangę pomiędzy pierwszym i trzecim kwartylem. „Wąsy” wychodzące z krawędzi prostokątów oddają wartość 5 i 95 percentyla wyników. Pozioma linia wewnątrz prostokątów wyznacza wartość mediany. Kwadraty wewnątrz prostokątów podają wartość średnią. Gwiazdki oznaczają punkty oddalone od wartości mediany o więcej niż 1,5 IQR

Fig. 1. Monthly average values of dust deposition. Boxes show the range between the 25th and 75th percentiles. The whiskers extend from the edge of the box to the 5th and 95th percentile of the data. The horizontal line inside indicates the median value. Squares indicates the average value. Stars indicates the points, which are away from the median of more than 1.5 IQR

Obserwacje warunków atmosferycznych wykazały, że w trakcie trwania eksperymentu ilość dni z deszczem stanowiła 22% (w tym 69% z opadami < 5 mm/m²). Łącznie w okresie od czerwca do października suma opadów atmosferycznych wyniosła 239 mm, co stanowiło 68% normy z lat 1971-2000 [13].

Dla 7-dniowych obserwacji stwierdzono incydentalne przypadki (dwa tygodnie w czerwcu i jeden w lipcu), kiedy wartość depozycji pyłowej wyznaczonej w oparciu o metodę naczyniową była wyższa niż zmierzona metodą płytkową. Wyniki te otrzymano w okresach występowania opadów atmosferycznych o średnim nasileniu rzędu 30-50 mm/m². Pył zgromadzony na płytkach opada przez połączenie pojedynczych cząstek w większą formę w wyniku grawitacji, a przy mokrym opadzie cząstki te mogą być rozpuszczone lub pozostają w kroplach. Prawdopodobne jest, że pomimo użycia substancji lepiącej intensywne opady deszczu powodują wymywanie cząstek stałych z powierzchni czynnej płytki [3]. Mniejsza ilość pyłu może też powstawać z oczyszczenia powietrza z unoszących się zanieczyszczeń w wyniku ich rozpuszczania. Juda-Rezler [14] przybliży drogę usuwania zanieczyszczeń z powietrza poprzez ich rozpuszczenie w wodzie. Z drugiej strony, w okresie występowania dni bez opadów, poziome masy powietrza mogą powodować wywiewanie cząstek stałych z powierzchni leja osadczego miernika Bergerhoffa, co finalnie odbija się na niższych wartościach opadu pyłu uzyskiwanego metodą naczyniową [15].



Rys. 2. Zawartość metali ciężkich w pyłe opadowym

Fig. 2. Heavy metals in deposition dust

W ramach eksperymentu oznaczano obecność Zn, Pb, Ni, Cd i Cu w pyłe opadowym. Zestawienie wyników analizy AAS zaprezentowano na rysunku 2. Podobnie jak dla wartości depozycji pyłowej, w zakumulowanych na płytkach cząstkach stałych, stwierdzono większe ilości wszystkich rozpatrywanych metali ciężkich niż w pyłe osadzonym w miernikach Bergerhoffa. Największe różnice zaobserwowano dla ołowiu, kadmu i niklu (> 22%). W przypadku obu metod ma miejsce istotna korelacja dodatnia pomiędzy wyznaczoną wartością opadu pyłu a ilością oznaczanych pierwiastków ($r > 0,55$). Z wyjątkiem Pb, niemniej wyłącznie w okresach występowania opadów hydrometeorów, zaobserwowano wyższe koncentracje metali ciężkich w pyłe opadowym

wychwyconym w miernikach Bergerhoffa. Można domniemywać, iż na powierzchni płytek wzbogacony metalami ciężkimi pył łatwiej się osadza, ponieważ nie ma barier w postaci niejednorodności powierzchni czynnej miernika. Dlatego zarówno duże, średnie, jak i najmniejsze cząstki są łatwo zatrzymywane. W przypadku mierników Bergerhoffa wartości są niższe, ponieważ do wnętrza naczynia prawdopodobnie dostają się większe pyły, a najbardziej bogate w metale ciężkie [10] - drobne cząstki mają tę drogę utrudnioną ze względu na jego budowę, powodującą zawirowania powietrza w obrębie naczynia i w efekcie wywiewanie drobin. Niemniej, metoda naczyniowa znacznie ogranicza wystąpienie zjawiska resuspensji pyłu z podłoża. Niedoskonałości tej prawdopodobnie nie eliminuje używanie płytek z substancją lepiącą.

Zastosowanie dwóch, różniących się sposobem przechwytywania pyłu opadowego, metod, daje rezultaty różniące się pod względem istotności statystycznej. Taka sytuacja ma miejsce zarówno w przypadku ustalenia wartości opadu pyłu, jak również zawartości metali ciężkich w zdeponowanych cząstkach. W tabeli 2 przedstawiono wyniki testu Wilcoxon. Założoną hipotezę, że użycie odmiennych metod pomiaru depozycji atmosferycznej nie wpływa na wartości uzyskiwanych wyników, można uznać za nieprawdziwą, gdyż, z wyjątkiem incydentalnych przypadków w lipcu i czerwcu, uzyskane wartości znajdują się poniżej założonego poziomu istotności testu, tj. $\geq 0,05$.

Rezultaty testu Wilcoxon dla wyników otrzymanych metodą płytkową i naczyniową

Tabela 2

Wilcoxon test result for vaseline plates and vessel method data

Table 2

Okres pomiarowy	Opad pyłu	Zn	Pb	Ni	Cu	Cd
Czerwiec-Październik	0,004	< 0,001	< 0,001	< 0,001	0,001	< 0,001
Czerwiec	0,222	0,047	0,037	0,032	0,014	0,028
Lipiec	0,061	0,028	0,029	0,028	0,029	0,019
Sierpień	0,007	0,042	0,028	0,031	0,020	0,047
Wrzesień	0,007	0,032	0,028	0,029	0,034	0,023
Październik	0,015	0,029	0,026	0,019	0,014	0,026

Podsumowanie i wnioski

Doświadczenie wykazało, że sprawdzane metody dają odmienne wyniki. Jednocześnie nie można jednoznacznie stwierdzić, która z metod jest wiarygodną i dającą rezultaty najbardziej zbliżone do rzeczywistych warunków depozycji. Użycie płytek mierniczych pozwala uchwycić głównie suchy opad pyłu i sprawdza się przy pogodzie bezdeszczowej. Metoda naczyniowa jest metodą ukierunkowaną raczej na depozycję mokrą i daje pewien obraz zanieczyszczeń deponujących wraz z deszczem. Tym samym postuluje się, aby przy określaniu ilości całkowitej depozycji atmosferycznej stosować metodę separacyjną, opartą na mierniku wyposażonym w detektor deszczu i dwa naczynia osadcze, umożliwiającym osobny pomiar ilości depozycji mokrej i suchej.

Literatura

- [1] Qi J, Li P, Li X, Feng L, Zhang M. Estimation of dry deposition fluxes of particulate species to the water surface in the Qingdao area, using a model and surrogate surfaces. *Atmos Environ.* 2005;39:2081-2088. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2004.12.017.

- [2] Holsen TM, Sofuoglu SC, Paode RD, Sivadechathep J, Noll KE, Keeler GJ. Dry deposition fluxes and atmospheric size distributions of mass, Al and Mg measured in southern Lake Michigan during AEOLOS. *Aerosol Sci Tech.* 1998;29:281-293. PII S0278-6826(98)00035-X.
- [3] Diaz-Hernandez JL, Martin-Ramos JD, Lopez-Gaalindo A. Quantitative analysis of mineral phases in atmospheric dust deposited in the south-eastern Iberian Peninsula. *Atmos Environ.* 2011;45:3015-3024. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2011.03.024.
- [4] Azimi S, Rocher V, Garnaud S, Varrault G, Thevenot D. Decrease of atmospheric deposition of heavy metals in an urban area from 1994 to 2002 (Paris, France). *Chemosphere.* 2005;61:645-651. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2005.03.022.
- [5] Petroff A, Mailliat A, Amielh M, Anselmet F. Aerosol dry deposition on vegetative canopies. Part I: Review of present knowledge. *Atmos Environ.* 2008;42:3625-3651. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2007.09.043.
- [6] Chu C-C, Fang G-C, Chen J-C, Yang I-L. Dry deposition study by using dry deposition plate and water surface sampler in Shalu, central Taiwan. *Environ Monit Assess.* 2008;146:441-451. DOI: 10.1007/s10661-007-0090-8.
- [7] Claeys N. Evaluation of Active and Passive Dust Deposition Techniques. Measuring Air Pollutants by Diffusive Sampling and Other Low Cost Monitoring Techniques Conference presentation. 15-17 September 2009 at the Krakow City House, Krakow, Poland. <http://www.rsc-aamg.org/Documents/Papers/Krakow/NClaeys.pdf>.
- [8] Kim E, Kalman D, Larson T. Dry deposition of large, airborne particles onto a surrogate surface. *Atmos Environ.* 2000;34:2387-2397. PII: S 1352-2310 (99) 00444-6.
- [9] Azimi S, Ludwig A, Thevenot RD, Colin J-L. Trace metal determination in total atmospheric deposition in rural and urban areas. *Sci Total Environ.* 2003;308:247-256. PII: S0048-9697Ž02.00678-2.
- [10] Avila A, Rodrigo A. Trace metal fluxes in bulk deposition, through fall and stemflow at two evergreen oakstands in NE Spain subject to different exposure to the industrial environment. *Atmos Environ.* 2004;38:171-180. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2003.09.067.
- [11] Polska Norma PN-67 Z-04010.
- [12] Rozporządzenie MŚ w sprawie wartości odniesienia niektórych substancji w powietrzu. DzU 2010, Nr 16, poz. 87.
- [13] Krajowy Zarząd Gospodarki Wodnej. Program wodno-środowiskowy kraju. Warszawa: 2010. Źródło internetowe: www.kzgw.gov.pl
- [14] Juda-Rezler K. Oddziaływanie zanieczyszczeń powietrza na środowisko. Warszawa: Oficyna Wyd Politechniki Warszawskiej; 2000.
- [15] Mijic Z, Stojic A, Perisic M, Rajsic S, Tasic M. i inni. Seasonal variability and source apportionment of metals in the atmospheric deposition in Belgrade. *Atmos Environ.* 2010;44:3630-3637. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2010.06.045.

COMPARISON OF THE METHODS OF ATMOSPHERIC DEPOSITION MEASUREMENT

Chair of Thermal Engineering and Industrial Facilities, Opole University of Technology

Abstract: The research project examined the comparability of results obtained using two different methods for estimating the deposition of dust. The results of dust deposition obtained using vaseline plates and Bergerhoff's meters (vessel method) were compared. The level of solid particles deposition with the consideration of their chemical composition (Zn, Pb, Ni, Cd, Cu) were determined. In order to determine the chemical composition of dust, Atomic Absorption Spectrometry was used. Measurements were conducted in periods of five months. It was found, that the results obtained by both methods are characterized by significant statistical differences. It has been confirmed that use of the vaseline plates for dry dust deposition measurements is more appropriate during rainless weather, on the other hand the vessel method is rather designated for wet deposition measurements. It has been proposed that for sake of determination of the total atmospheric deposition, one shall use the separation method - based on the meter that allows simultaneous but separate measurement of the wet and dry deposition of the dust.

Keywords: dust deposition, heavy metals, vaseline plates, Bergerhoff's vessel, AAS

