

Б.Д. Белан, Д.В. Симоненков, Г.Н. Толмачев

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ АЭРОЗОЛЯ В ВЫБРОСАХ ПРЕДПРИЯТИЙ НЕКОТОРЫХ РЕГИОНОВ

Приведены данные о химическом составе аэрозоля, измеренные с помощью самолета-лаборатории при зондировании шлейфов выбросов от предприятий ряда регионов России и Казахстана. Показано, что некоторые ингредиенты в шлейфах имеют значения концентраций, превышающие известные из литературы. Рассчитаны коэффициенты обогащения ряда элементов в шлейфах по отношению к их концентрации в окружающем воздухе на данной высоте.

К настоящему времени результаты многих оценок указывают на то, что антропогенный аэрозоль составляет заметную часть общей массы взвешенных веществ, находящихся в атмосфере [1, 2]. Однако сведения о его свойствах, и особенно о химическом составе, крайне ограничены, что затрудняет его учет во многих задачах.

Так, например, для экологии важно знать ту часть металлов, содержащихся в сырье и в топливе, которая в процессе производства поступает в атмосферу. Оценки же, приведенные в [1, 2], дают разброс величин на 2 порядка.

Значение химического состава антропогенного аэрозоля, по мнению автора [3], позволило бы определить регионы – источники при дальнем переносе загрязнений воздуха. Методические аспекты такого определения изложены в [4, 5].

Весьма важен учет антропогенного аэрозоля и при численном моделировании радиационных характеристик климата [6].

В настоящей статье приводятся данные о химическом составе аэрозоля, выбрасываемого предприятиями некоторых регионов в ходе производственной деятельности в период 1989–1991 гг. Данные получены путем прямого забора проб воздуха в шлейфах выбросов с борта самолета-лаборатории Ан-30 «Оптик-Э». Описание самолета-лаборатории имеется в [7], методики его применения как единого комплекса в [8].

Напомним, что отбор проб аэрозоля производился на фильтры АФА-ХП и АФА-ХА-20, при пересечении самолетом шлейфа выбросов на расстоянии 100–200 м от среза трубы. Экспозиция фильтров осуществлялась только в пределах шлейфа. Его геометрическое сечение определялось либо с помощью лидара, либо по данным фотоэлектрического счетчика, работавшего непрерывно, в предположении, что сечение близко к кругу.

Отобранные таким образом пробы затем обрабатывались в лаборатории аналитической химии Томского госуниверситета под руководством З.И. Отмаховой. При этом применялись перечисленные ниже методы, пороги обнаружения и погрешности составляли следующие величины.

Элемент или соединение	Метод	Порог обнаружения мкг/фильтр	Погрешность, %
Al, Co, Cr, Mo, Ni, Ti, Zn, V, Si	атомно-эмиссионный	0,02	20
Ag, Ba, Cu, Pb, Sn, V, Mg, Mn	—	0,01	20
Fe, Ga, W	—	0,1	20
Ca, Cd	—	0,2	20
In	—	0,002	20
As ⁵⁺ , Zn ²⁺	инверсная вольт-амперометрия	0,02	15
Cd ²⁺	—	0,04	15
Na ⁺ , K ⁺	пламенная фотометрия	0,20	10
Fe, Cl ⁻	высокоэффективная жидкостная хроматография	0,20	10
SO ₄ ²⁻	—	2,00	15
NO ₃ ⁻	—	0,60	10
F ⁻ , NH ₄ ⁺ , NO ₃ ⁻	ионометрия	0,20	10

Таблица 1

Химический состав аэрозоля (мкг/м³) выбросов предприятий

Химические элементы	Город																		Камчатка	Литературные источники [9–17]					
	Хабаровск			Павлодар					Ермак	Самотлор			Мегион	Нижне-вартовск	Нижний Тагил										
	Предприятие																								
	ТЭЦ-1	ТЭЦ-3	ТЭЦ-1	Алюминиевый завод	ТЭЦ-2	Тракторный завод	ТЭЦ-3	НПЗ	ГРЭС	Факел				Котельная	Котельная	Завод коксовых батарей	ТЭЦ	УВЗ				УХП	НТМК	Вулкан Ключевской	Уголь, мкг/г
									нефтяной		газовый														
Na ⁺										18,3	10,5	5,2	3,6	5,3	1,3	<	<	11,7	<	<			5,9	0,16–600	14–15
K ⁺	820	316,7	9,4	32,9	119,9	1,2	3,4	28,8	40	<	<	<	<	<	0,1	<	<	3,3	<	<			<	0,25–210	1,1–2,0
Cl ⁻	665	443,3	147,2	152,9	196	116	116	83,5	69,5	112,1	48,8	<	<	<	13,8	72,4	<	1439,7	281,8	108,5	0,8		8–200	400	
F ⁻	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	2,1	20,8	24,4	113,6	<	<			1,2–240	2	
NH ₄ ⁺	<	346,6	7,8	128,6	150	60	83,3	34,6	225	<	<	<	<	<	12,7	265,4	<	749,1	<	<	15,2		–	–	
Br ⁻	<	<	1,6	22,9	1,4	10,7	0,9	10	80	<	<	<	<	<	<	97,6	<	1378,2	1090,9	65			0,2–15	1,8	
NO ₃ ⁻	<	<	0,7	<	0,2	0,3	0,5	30	<	<	<	<	<	<	16,8	129,2	387,9	<	117,1	<			–	–	
P ⁵⁺	<	<	36,1	61,4	9,7	13,3	40	6,9	55	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<			5–1550	130	
SO ₄ ²⁻	<	<	15,5	9,9	426,1	39,1	105,3	16,5	201	<	<	<	<	2,3	<	97,6	<	235,5	<	<	18		–	–	
Hg ²⁺	1,9	<	0,9	0,8	7	0,4	2,1	2,2	45	<	<	0,2	<	0,1	0,3	5,5	<	1,4	6,4	3,7	<		0,05–60	0,06	
As ³⁺	<	46,8	88,9	11,4	35,7	26,7	51,3	1,9	53,3	<	<	<	<	<	<	<	35	<	17,7	<			0,1–2000	0,2–4	
Zn ²⁺	33,5	22,4	0,9	3,7	6,3	0,5	0,3	0,6	4,5	<	<	<	<	0,1	<	<	<	<	<	8,9	<		0,2–1300	0,2–130	
Cd ²⁺	<	<	<	0,4	<	<	<	0,04	0,2	<	<	<	<	<	<	<	<	<	1	<			0,5–200	0,3–0,5	
Fe	580	200	250	480	186,7	66,7	250	240	520	4,4	8,8	6,1	1,7	3,5	6,5	138,3	<	105,1	52,2	207,5	19,5		2,5–5000	4,6–600	
Mn	3,3	2,5	16	29	4	1,9	0,6	0,7	10	0,1	0,1	0	0	0	0,1	2,1	<	0,8	<	<	0,5		0,7–1300	0,3–1	
Mg	110	51,7	23,3	0,2	0,2	<	6	27,5	23,3	4,3	4,1	<	1,1	1,9	1,7	37,5	15,2	70,9	19	5	2,6		0,3–20	0,6–65	
Pb	<	<	0,1	1,8	<	<	0,7	<	0,3	0,1	<	0,1	0	0	0,1	<	<	<	<	0,5	<		0,02–250	–	
Cr	<	2,7	3,3	18,5	6,8	7,3	<	8,3	50	0,1	0,1	<	0,1	0	1,1	12,3	0,4	11,4	7,9	12,5	0,2		0,5–360	0,5–12	
Ni	16	2,7	–	–	–	–	–	–	–	0,4	0,1	0,1	0,2	0,2	0,3	2,3	3	0,2	1,6	17,3	0,5		0,3–500	0,1–600	
Al	620	333,3	520	910	340,5	233,3	380	460	1100	242,5	3,6	3,2	3,8	10,8	5,3	8,6	<	17,7	<	14,8	9,1		9–1500	0,8–5900	
Cu	14	0,5	0,1	0,2	<	<	0,5	0,1	8	0,3	2	2,1	1,2	0,3	1,2	2,2	4,4	1,2	1,6	21,8	0,1		0,6–600	0,5–200	
V	6	1	0,5	1,2	<	<	0,5	0,1	1	0,1	<	<	0	0	0	0	0,2	0,2	0,3	<	0,1		0,8–220	25–700	
B	2	0,3	–	–	–	–	–	–	–	0,1	<	<	0,1	0	0,1	<	<	<	<	2,5	0		2,5–250	8	
Zn	36	12,8	10	76,2	<	2,3	10,5	0,1	39	–	<	<	<	<	<	–	–	–	–	–	–		0,2–1300	0,2–130	
Mo	5,8	1	–	–	–	–	–	–	–	<	0,1	<	<	<	0	–	–	–	–	–	<		0,1–200	1	
Ca	1700	1016,7	62,5	125	<	28,7	62,5	107,5	255	13,8	7,9	3,5	2,5	10,3	10,9	431,3	518,5	451,9	279	2	3,9		0,4–560	0,3–130	
Si	7100	1266,7	500	1050	333,3	434	620	450	943	0,6	0,4	0,1	0,2	0,8	0,3	20,7	<	<	<	<	13,4		1,5–1500	2–2200	
Ti	–	–	50	140	33,3	7,3	24,5	8	80	12	5,8	5,3	10,8	4,9	3	9,1	<	1,8	1,1	<	3,5		3,4–6000	–	

Примечание. < – концентрация ниже порога обнаружения; – – элемент не определялся.

В настоящее время лаборатория прошла аккредитацию в Росстандарте, а методики аттестованы Институтом стандартных образцов (г. Екатеринбург).

Результаты определения химического состава аэрозоля в выбросах предприятий ряда городов России и Казахстана собраны в табл. 1. Здесь же приведены данные, полученные в шлейфе вулкана Ключевской на Камчатке, и литературные данные, заимствованные из [9–17], о концентрации определяемых нами веществ в пепле угля и жидкого топлива.

Из табл. 1 видно, что в составе выбросов предприятий содержатся почти все определяющиеся элементы и ионы. Концентрации же того или иного компонента могут различаться между собой на пять порядков, что, вероятно отражает свойства использованного топлива или особенности технологий. Так, для предприятий Хабаровска и Павлодара, работавших в период измерений на угле, характерно высокое содержание в выбросах зольной фракции, представленной Si, Ca, Al, Mg, Zn. Вместе с тем в выбросах павлодарских предприятий наблюдается высокая концентрация ионов водорастворимой фракции NH_4^+ , SO_4^{2-} , Br^- , что отражает индивидуальные особенности применявшихся углей. При этом в шлейфах хабаровских предприятий много выше концентрация ионов Na^+ , K^+ , Cl^- .

Согласно [18] при сжигании угля в атмосферу поступает до 10% Al, Co, Fe, Mn и Sc; до 30% Cr, Cu, Ni и V; до 100% As, Br, Hg, Sb и Se от всех возможных источников выбросов. Данные табл. 1 частично подтверждают этот вывод, особенно по таким токсичным веществам, как As, Hg, Br.

В шлейфах выбросов, источниками которых является газообразное или жидкое топливо, массовая концентрация взвешенных веществ существенно уменьшается в основном за счет зольной фракции (Самотлор, Мегион, Нижневартовск). Отсутствует в них также и водорастворимая фракция, но об этом ниже.

По химическому составу выбрасываемого аэрозоля предприятиями Нижний Тагил занимает особое место. В составе аэрозоля почти не зафиксировано таких распространенных ионов, как Na^+ , K^+ . Зольная фракция (Ca, Fe, Al) имеет небольшой вклад в суммарную концентрацию, зато водорастворимая фракция, представленная ионами Cl^- , F^- , NH_4^+ , Br^- , NH_3 , является максимальной для всех исследуемых регионов. Очевидно, что здесь сказываются не только свойства топлива, но и особенности технологий, применяющихся на предприятиях города.

Сравнение полученных данных с результатами других авторов показывает, что в большинстве случаев измеренные нами концентрации попадают в диапазон, отмеченный в [9–17]. Вместе с тем в ряде случаев зафиксированы концентрации отдельных веществ, превышающие известные. К ним относятся Na^+ , K^+ , Ca, Si, Mg (ТЭЦ-1, Хабаровск); Cl^- , Br^- (Уралвагонзавод, Нижний Тагил). И если превышение концентрации Na^+ , K^+ , Ca, Si, Mg на ТЭЦ-1 в г. Хабаровске еще как-то можно объяснить особенностями топлива, то высокие концентрации Br^- в Нижнем Тагиле, который, по сформировавшемуся мнению авторов [1–3], имеет в основном природные источники, объяснить вряд ли возможно. Тем более что в выбросах ТЭЦ этого города он не зафиксирован. Отсутствие же в шлейфах ионов Na^+ и K^+ отсекает также и морскую природу его образования. Возможно, что он поступает с технологической водой, которая применяется в производственных циклах, так как высокие концентрации Br зафиксированы и на других предприятиях Нижнего Тагила. Однако это требует отдельного исследования.

Приведенные выше данные показывают высокую эффективность самолетного зондирования как комплексного метода исследования состава выбросов. Сопоставление же результатов, полученных для разных предприятий, выявило слабое звено в методике применения самолета-лаборатории как единого целого [8]. Речь идет о том, что отбор проб проводился в непосредственной близости от среза труб, чтобы уловить даже гигантские частицы, выбрасываемые в атмосферу. При этом оказалось, что многие газообразные вещества на таком коротком расстоянии не успевают конденсироваться и, соответственно, не улавливаются на фильтр.

К таким, например, относятся NO , NO_2 , SO_2 , имеющие точку росы от 35 до 155 °С [19]. Следовательно, в зависимости от перегрева выходящей из трубы струи конденсация таких веществ и переход их в аэрозольные частицы будут происходить на расстоянии, пропорциональном температуре выходящего воздуха. Таким образом, зондирование шлейфа надо проводить как минимум дважды: у среза трубы, чтобы зафиксировать полностью твердую компоненту, и на удалении, чтобы отобрать сконденсировавшиеся ингредиенты. По их разности, по видимому, можно будет дополнительно оценить состав и объем газообразной составляющей выбросов. Что же касается удаления, на котором необходим второй разрез, то его предстоит в дальнейшем определить эмпирически в ходе специально поставленного эксперимента.

Измеренные концентрации химических компонентов аэрозоля в шлейфах выбросов хотя и представляют определенный интерес, но не являются полностью информативными признаками, так как количество загрязняющих веществ, поступающих в окружающую среду, зависит от мощности источника, метеорологических условий, наличия солнечной радиации, способствующей фотохимической трансформации примесей, и т.п. Поскольку наряду с отбором проб аэрозоля в шлейфах на тех же высотах отбирались пробы воздуха вне шлейфа, то можно оценить обогащение, которое оказывают выбросы на окружающий воздух. Эти данные представлены в табл. 2.

Из табл. 2 следует, что превышение концентрации отдельных ингредиентов в шлейфах по отношению к их концентрации в окружающем воздухе может изменяться от 2642 (Нижний Тагил, Уралвагонзавод) до фоновых, равных 1. При этом в среднем коэффициенты обогащения для водорастворимой фракции аэрозоля выше, чем для металлов. Исключение составляют лишь ион SO_4^{2-} и Zn соответственно. Возможно, что здесь сказывается эффект присоединенной массы, появляющийся в открытой атмосфере в связи с конденсацией, химическими реакциями и увлажнением частиц, в то время как зольная, или почвенная, фракция аэрозоля является гидрофобной [20]. В большинстве случаев, как это видно из табл. 2, соотношения концентраций в шлейфах к фоновым заключены в диапазоне от десятков до сотен раз.

Таблица 2

Соотношение концентраций компонент аэрозоля в шлейфах и в фоновых условиях (на данной высоте)

Химические элементы	Город														Максимум
	Хабаровск		Ермак	Павлодар						Нижний Тагил					
	ТЭЦ-1	ТЭЦ-3	ГРЭС	ТЭЦ-1	ТЭЦ-2	ТЭЦ-3	Алюминиевый завод	Тракторный завод	НПЗ	Завод коксовых батарей	ТЭЦ	УВЗ	УХП	НТМК	
F ⁻	-	-	-	-	-	-	-	-	-	21	208	344	1136	<	1136
Na ⁺	133	30	8	7	117	4	<	8	<	260	<	75	<	<	260
K ⁺	256	99	8	2	200	6	55	2	48	<	<	132	<	<	256
Cl ⁻	138	92	10	70	93	55	73	55	40	72	<	2642	282	109	2642
Br ⁻	<	<	114	2	2	1	33	15	14	12	<	288	136	8	288
NH ₄ ⁺	<	1733	49	2	33	18	28	13	8	442	<	2272	<	<	2272
NO ₃ ⁻	<	<	75	2	1	1	<	1	1	8	59	353	<	55	353
SO ₄ ²⁻	<	<	42	3	89	22	2	5	4	23	<	66	<	<	89
Hg ²⁺	8	<	32	1	5	2	1	4	2	15	<	4	18	124	124
As ⁵⁺	<	187	59	99	40	57	2	30	2	<	20	<	10	<	187
Zn ²⁺	67	45	5	1	7	1	4	1	1	<	<	<	<	27	67
Cd ²⁺	<	<	1	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	50	50
Al	248	133	177	84	55	61	147	38	74	122	<	200	<	211	248
Ca	187	112	319	78	<	78	156	36	134	135	162	264	87	1	319
Fe	170	59	167	81	60	81	155	22	77	51	<	39	20	77	170
Mn	37	28	33	53	13	2	97	6	2	68	<	3	<	<	97
Mg	208	98	4	<	<	5	1	1	<	188	76	655	95	25	655
Si	634	113	155	82	55	102	198	71	74	83	<	<	<	<	634
Pb	<	<	27	140	<	75	180	<	<	<	<	<	<	500	500
Cr	<	13	125	3	17	<	46	18	21	103	3	186	66	103	186
Ni	160	27	-	-	-	-	-	-	-	10	13	1	7	78	160
Cd	<	167	189	86	<	<	172	<	87	-	-	-	-	-	189
Cu	280	10	22	<	<	2	1	<	<	17	34	9	12	167	280
V	50	8	67	33	<	33	80	<	7	30	32	65	43	<	80
Zn	1800	640	390	100	<	105	762	23	1	-	-	-	-	-	1800

Примечание. ТЭЦ – теплоэнергоцентральный; УВЗ – Уралвагонзавод; УХП – Уралхимпласт; НТМК – Нижне-Тагильский металлургический ком-бинат; НПЗ – нефтеперегонный завод

Обычно коэффициенты обогащения рассчитываются относительно содержания элементов в земной коре или в топливе [1–3], поэтому полученные в табл. 2 сведения сравнить не с чем.

Тем не менее они представляют интерес, так как показывают, какой вклад в повышение уровня загрязнения региона вносит тот или иной источник и каким ингредиентом.

Из всего вышеизложенного следует, что антропогенный аэрозоль включает в себя токсичные элементы, подлежащие нормированию, их концентрации достигают больших значений в шлейфах, а превышение концентрации в выбросах, по отношению к фоновым, может составлять тысячи раз, что является отражением разнообразия применяющихся на предприятиях технологий и топлив.

1. Малахов С. Г., Маханько Э. П. // Успехи химии. 1990. Т. 59. Вып. 11. С. 1777–1798.
2. Савенко В. С. Природные и антропогенные источники загрязнения атмосферы. М.: ВИНТИ, 1991. 211 с.
3. Виноградова А. А. // Известия РАН. Сер. ФАО. 1993. Т. 29. N 4. С. 437–456.
4. Rahn K. A. // Atmos. Environ. 1981. V. 15. N 8. P. 1457–1464.
5. Rahn K. A., Lowenthal D. H. // Science. 1985. V. 228. N 4697. P. 275–284.
6. Аэрозоль и климат / Под ред. К. Я. Кондратьева. Л.: Гидрометеиздат, 1991. 542 с.
7. Зуев В. Е., Белан Б. Д., Кабанов Д. М. // Оптика атмосферы и океана. 1992. Т. 5. N 10. С. 1012–1021.
8. Белан Б. Д. // Оптика атмосферы и океана. 1993. Т. 6. N 2. С. 205–222.
9. Дамбург Н. А., Пелекис Л. Л. // Ядерно-физические методы анализа в контроле окружающей среды. Л.: Гидрометеиздат, 1987. С. 47–48.
10. Катченков С. М. Малые химические элементы в осадочных породах и нефтях. Л.: Гостехиздат, 1959. 271 с.
11. Парцев Д. П., Данилычев И. А., Беккер А. А., Павлов А. А. // Труды ЦВГМО. 1987. Вып. 19(2). С. 19–24.
12. Bacci P., Del Monte M., Longhetto A. E. et al. // J. Aerosol. Sci. 1983. V. 14. N 7. P. 557–572.
13. Bickelhaupt R. E. // Environ. Sci. and Technology. 1975. V. 9. N 4. P. 336–342.
14. Winchester J. W., Nifong G. // Water, Air and Soil Pollut. 1971. V. 1. N 1. P. 50–64.
15. Friedlander S. K. // Environ. Sci. and Technology. 1973. V. 7. N 3. P. 235–240.
16. Henry W. M., Knapp K. T. // Ibid. 1980. V. 14. N 4. P. 450–456.
17. Navlicel D., Pribil R., Kratochvil B. // Atmos. Environ. 1989. V. 23. N 3. P. 701–706.
18. Остромогильский Ф. Х., Петрухин В. А. Мониторинг фонового загрязнения природных сред. Л.: Гидрометеиздат, 1984. С. 56–78.
19. Биргер М. И., Вальдбург А. Ю., Мягков Б. И. и др. // Справочник по пыли- и золоулавливанию. М.: Энергоатомиздат, 1983. 312 с.
20. Ивлев Л. С. Химический состав и структура атмосферных аэрозолей. Л.: ЛГУ, 1982. 366 с.

Институт оптики атмосферы СО РАН,
Томск

Поступила в редакцию
6 декабря 1995 г.

B. D. Belan, D. V. Simonenkov, G. N. Tolmachev. Chemical Content of Aerosol in Industrial Emissions of Some Regions.

The data on chemical content of aerosol were obtained by means of aircraft-laboratory from sounding of industrial emissions plumes in some regions of Russia and Kazakhstan. Some ingredients of the plumes are shown to have the concentration exceeding the available data. The coefficients of a number of elements excess in plumes are computed relative to the concentration in the surrounding air at the same height.