

К.П. Куценогий¹, А.И. Смирнова¹, Б.С. Смоляков², Т.В. Чуркина¹

Оценка содержания некоторых компонентов в выбросах промышленных предприятий Южного Урала и Норильска

¹ Институт химической кинетики и горения СО РАН,
² Институт неорганической химии СО РАН, г. Новосибирск

Поступила в редакцию 18.01.2002 г.

Приводится анализ временной изменчивости ионов $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ и SO_4^{2-} и химических элементов Ni, Cu и Ca в составе атмосферных аэрозолей пос. Тарко-Сале (65° с.ш., 78° в.д.) в зимний сезон 1999 г. и пос. Красноселькуп (66° с.ш., 82° в.д.) в летний сезон этого же года. В каждой серии наблюдений имеются периоды, когда резко увеличивается содержание всех компонентов. Предполагается, что такое повышение концентраций связано с одновременным выбросом этих поллютантов из одного и того же источника. По обратным траекториям (модель HYSPLIT, NOAA, ARL) определяется район, где расположены предприятия, выбрасывающие эти загрязнения, и рассчитываются области распространения выбросов. Пункты отбора проб пос. Тарко-Сале и Красноселькуп попадают в зоны загрязнения. По известной мощности эмиссии двуокиси серы предприятиями Урала и Норильска и по отношению измеренных концентраций компонентов к концентрации сульфат-иона получаем приблизительную оценку годовых выбросов Ni, Cu, Ca и катиона $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$.

С 1991 г. в рамках проекта «Аэрозоли Сибири» [1] началось систематическое изучение атмосферных аэрозолей (АА) Сибирского региона. Цели и задачи проекта изложены в [2]. Результаты экспериментального изучения основных характеристик АА Сибири, таких как дисперсный и химический состав АА, а также их пространственно-временные изменения описаны в [1, 3–5]. Одна из задач проекта – изучение влияния дальнего переноса промышленных выбросов на формирование регионального и глобального загрязнения удаленных территорий.

В настоящее время большое внимание привлекает эффект дальнего переноса континентальных АА в полярные районы. Исследования в Норвегии и на Аляске показали, что западная и центральная части Сибири могут быть существенными источниками загрязнения воздушного бассейна Арктики [6]. Воздушная среда городов и многих регионов юга Сибири очень сильно загрязнена тяжелыми металлами. Уровень такого загрязнения заметно выше, чем в промышленно развитых странах Европы и Америки. Необходимо обратить внимание на следующие особенности исследования АА Сибири. Здесь имеются территории, удаленные на значительные расстояния от крупных промышленных центров. Согласно общепринятому мнению АА в этих регионах относят к категории «фоновых», т.е. аэрозолей, которые образуются в результате естественных процессов, с небольшой примесью загрязняющих веществ.

Многолетние исследования характеристик АА в различных точках земного шара показывают, что значительную часть атмосферных поллютантов составляют частицы, образующиеся при ветровой эрозии поверхности земли, морей и океанов. Это так называемые пылевые частицы и частицы, состоящие из морских солей. Содержание других частиц природного и антропогенного происхождения в АА, как правило, заметно меньше. Центральная Сибирь удалена на несколько тысяч километров от значительных источников почвенно-эрозионных аэрозолей. В зимний период в Сибири земля покрыта снегом, а водоемы, включая моря и океаны, скованы льдом. Таким образом, в этот период условия край-

не благоприятны для изучения дальнего транспорта промышленных выбросов в северные районы Сибири.

Начиная с 1996 г. в нескольких пунктах на севере Западной Сибири проводятся систематические наблюдения за пространственно-временными изменениями химического состава и концентрации приземных атмосферных аэрозолей. Некоторые из результатов проводимых исследований, позволяющие выяснить влияние источников природного и антропогенного типа, изложены в статьях [3, 7]. Если в [3] тип источника оценивался по относительному изменению многоэлементного состава АА, то в [7] для выяснения возможного источника загрязнения использовались экспериментальные данные временного изменения концентрации отдельных компонентов химического состава АА и сведения об изменении скорости и направления ветра в пункте наблюдения. В данной статье приводится анализ временной изменчивости некоторых ионов и химических элементов в составе АА пос. Тарко-Сале (65° с.ш., 78° в.д.) в зимний период 1999 г. и пос. Красноселькуп (66° с.ш., 82° в.д.) в летний период этого же года.

На рис. 1 и 2 показаны среднесуточные концентрации некоторых компонентов за периоды наблюдения с 9 января по 7 февраля в пос. Тарко-Сале и с 1 по 30 июля 1999 г. в пос. Красноселькуп. На рис. 1 для никеля приведены значения концентраций, умноженные на 40. Из рис. 1, 2 видно, что в каждой серии наблюдений имеются периоды, когда резко увеличивается содержание всех приведенных компонентов. Можно предположить, что такое повышение концентраций связано с одновременным выбросом этих поллютантов из одного и того же источника. Подтверждением этой гипотезы служат результаты корреляционного и факторного анализа. В первом случае в пос. Тарко-Сале 6 февраля значительно возросла концентрация ионов $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ и SO_4^{2-} и химических элементов Ni и Ca. Коэффициенты корреляции увеличились для периода со 2 по 7 февраля по сравнению со всем периодом наблюдения между всеми этими компонентами, но особенно между

сульфатом и остальными компонентами. Факторный анализ был проведен для полной серии наблюдений, все указанные компоненты попали в первый фактор с высоким весом (табл. 1).

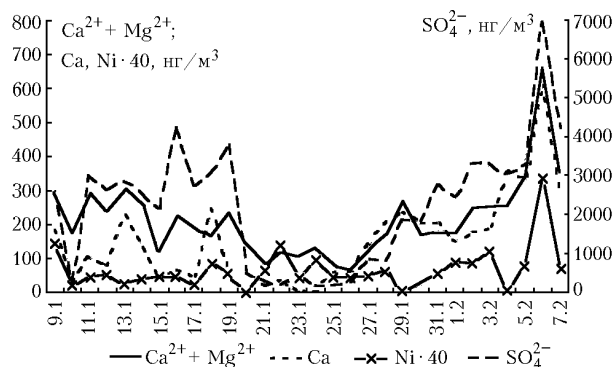


Рис. 1

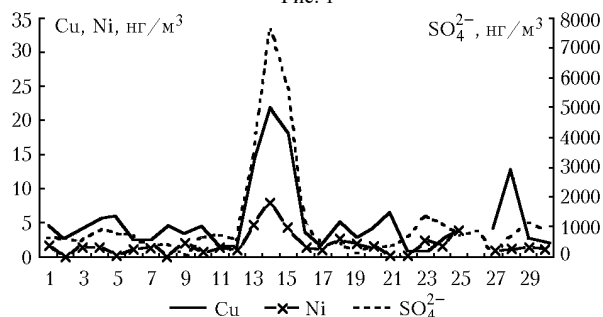


Рис. 2

Во втором случае, как видно из рис. 2, в пос. Красноселькуп наблюдалось резкое повышение концентрации сульфат-иона, никеля и меди (SO_4^{2-} , Ni и Cu) с

13 по 15 июля. Их корреляционная зависимость достаточно высока при рассмотрении за весь месяц и увеличивается в срок с 10 по 20 июля, наибольшее увеличение – между никелем и медью. Факторный анализ выделил все три компонента SO_4^{2-} , Ni и Cu так же, как и в предыдущем случае, в один фактор с высокими факторными весами (табл. 2).

Для того чтобы определить, из какого района могли поступить эти загрязнения в пункты наблюдения, из пос. Тарко-Сале для 6–7 февраля и из пос. Красноселькуп для 13–15 июля были построены обратные траектории движения воздушной массы на высотах 10, 100, 300, 500 и 1000 м по модели HYSPLIT [8]. На рис. 3 приведены некоторые из них.

Из рис. 3,а видно, что воздушная масса, пришедшая 7 февраля в район пос. Тарко-Сале, проходила над территорией южного Урала, а из рис. 3,б – что 13–15 июля перенос воздуха в исследуемом районе был северо-восточного направления, траектории проходят вблизи Норильска.

Из крупных промышленных центров: Перми, Челябинска, Екатеринбурга и Норильска, для этих дней по модели HYSPLIT [8] были рассчитаны области распространения выбросов двуокиси серы со следующими параметрами: срок расчета – 48 ч, время эмиссии – 48 ч, шаг по горизонтали – $0,4^\circ$, скорость эмиссии – $17 \cdot 10^{13}$ мкг/ч для Урала (исходя из того, что в год промышленными предприятиями этого района выбрасывается примерно 1,5 млн. т SO_2 [9]) и $23 \cdot 10^{13}$ мкг/ч для Норильска (Норильский горно-металлургический комбинат выбрасывает в год 2 млн. т SO_2 [10]).

На рис. 4 приведены результаты расчетов: средние концентрации SO_2 в слое 0–10 м с осреднением за период с 00 ч 6 февраля до 00 ч 7 февраля 1999 г. и с 00 ч 14 июля до 00 ч 15 июля. Видно, что в первый период (рис. 4,а) пос. Тарко-Сале попадает в зону среднего загрязнения выбросами промышленных предприятий Челябинска.

Таблица 1

Коэффициенты корреляции и факторный вес концентраций Ca, Ni, $\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+}$ и SO_4^{2-} в пос. Тарко-Сале

Химический элемент и ион	Факторный вес, отн. ед.	Коэффициент корреляции с 9 января по 7 февраля				Коэффициент корреляции со 2 по 7 февраля			
		Ca	Ni	$\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+}$	SO_4^{2-}	Ca	Ni	$\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+}$	SO_4^{2-}
Ca	0,81	1	0,72	0,83	0,69	1	0,87	0,99	0,93
Ni	0,79		1	0,69	0,53		1	0,91	0,92
$\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+}$	0,87			1	0,86			1	0,97
SO_4^{2-}	0,88				1				1

Таблица 2

Коэффициенты корреляции и факторный вес концентраций Ni, Cu и SO_4^{2-} в пос. Красноселькуп

Химический элемент и ион	Факторный вес, отн. ед.	Коэффициент корреляции с 1 по 30 июля			Коэффициент корреляции с 10 по 20 июля		
		Ni	Cu	SO_4^{2-}	Ni	Cu	SO_4^{2-}
Ni	0,80	1	0,77	0,87	1	0,93	0,92
Cu	0,75		1	0,88		1	0,98
SO_4^{2-}	0,86			1			1

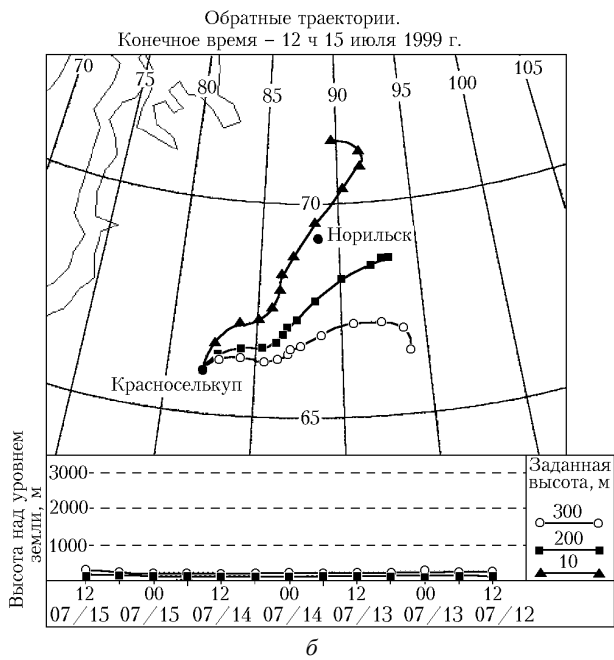
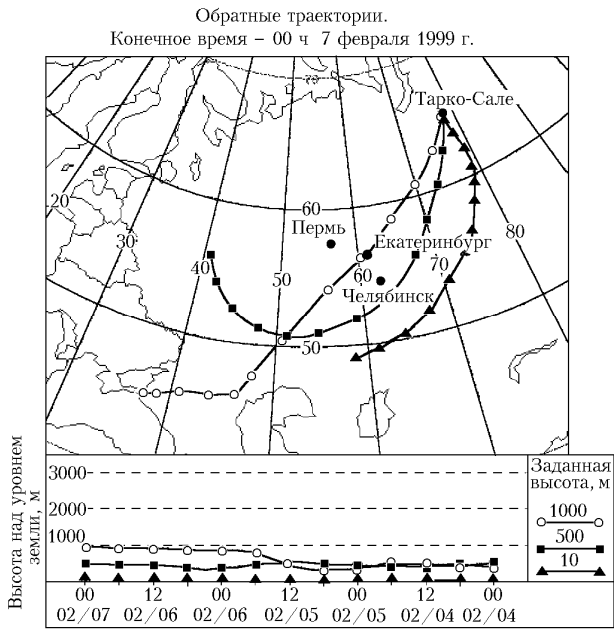


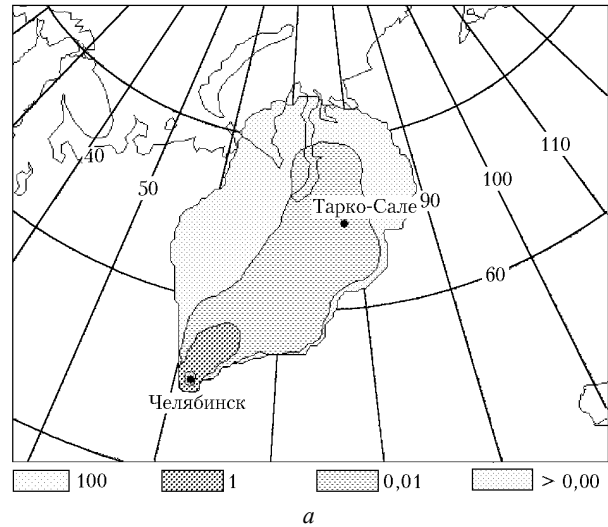
Рис. 3. Обратные траектории движения воздушной массы; а – из пос. Тарко-Сале 00 ч 7 февраля 1999 г.; б – из пос. Красноселькуп 12 ч 15 июля 1999 г.

Расчет для Екатеринбурга дает такую же картину. Тарко-Сале попадает в след загрязнений из Перми только с самым слабым уровнем концентраций. Во второй рассмотренный период (рис. 4,б) пос. Красноселькуп и пос. Тарко-Сале попадают в область загрязнения от НГМК, но пос. Красноселькуп попадает в область с более высокими концентрациями примеси. В Тарко-Сале в этот период также проводились отборы проб АА, их анализ показал, что 14–15 июля здесь увеличилось содержание сульфат-иона, но не так сильно, как в пос. Красноселькуп.

Необходимо отметить, что в первом случае (5–7 февраля 1999 г.) на территории Европы располагался обширный глубокий циклон, распространяющийся на восток,

который и обеспечил вынос воздушной массы из района южного Урала на север Западной Сибири. Вытянутая форма области распространения выбросов (см. рис. 4,а) объясняется большой скоростью ветра. Во втором случае (13–16 июля 1999 г.) в районе исследования наблюдалось малоградиентное барическое поле со слабыми ветрами северо-восточного направления, поэтому область распространения выбросов не сильно вытянута (см. рис. 4,б). Повышение концентраций рассматриваемых компонентов в этом случае наблюдалось три дня подряд, это можно объяснить близостью расположения предполагаемого источника выбросов от пункта отбора проб – около 500 км. В первом случае расстояние между пунктами наблюдения и выброса примеси приблизительно равно 1200 км.

Средняя концентрация в слое 0 – 10 м, мкг/м³
Осреднение за период с 00 ч 6 февраля до 00 ч 7 февраля 1999 г.



Средняя концентрация в слое 0 – 10 м, мкг/м³
Осреднение за период с 00 ч 14 июля до 00 ч 15 июля 1999 г.

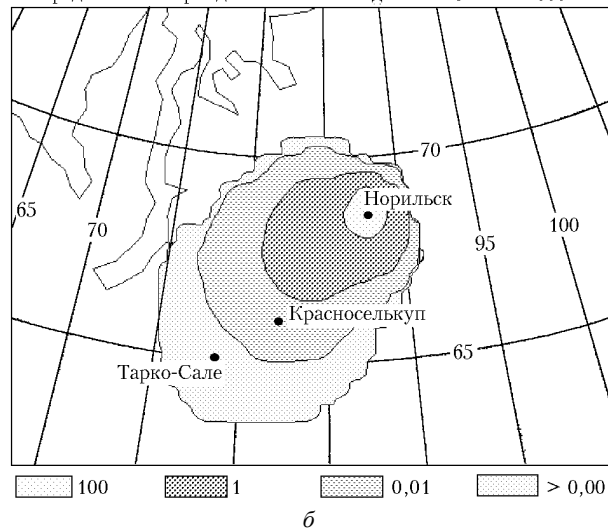


Рис. 4. Области распространения выбросов двуокиси серы промышленными предприятиями Челябинска 5 февраля 1999 г. (а), Норильска 13 июля 1999 г. (б)

Считая, что газообразный диоксид серы SO₂ достаточно быстро (в течение нескольких часов) вследствие химических превращений конвертируется в сульфат-ион

SO_4^{2-} , входящий в твердые аэрозольные частицы, получим связь между концентрациями $[\text{SO}_2]$ и $[\text{SO}_4^{2-}]$:

$$[\text{SO}_4^{2-}] = 1,5 \cdot [\text{SO}_2]. \quad (1)$$

Зная мощность эмиссии SO_2 , по отношению концентраций Ni, Cu, Ca и $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ к концентрации в SO_4^{2-} максимуме оценим суммарные годовые выбросы Ni, Cu, Ca и катиона $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$:

$$Q_i = \frac{C_i^{\max}}{C_{\text{SO}_4^{2-}}^{\max}} Q_{\text{SO}_4^{2-}} = 1,5 \frac{C_i^{\max}}{C_{\text{SO}_2}^{\max}} Q_{\text{SO}_2}, \quad (2)$$

где Q_i – мощность эмиссии; C_i^{\max} – максимальное значение среднесуточной концентрации i -го поллютанта (Ni, Ca, Cu, $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$). По соотношению (2) получим оценки годового выброса в тоннах (табл. 3).

Таблица 3

Оценки годового выброса (т) некоторых компонентов предприятиями Урала и Норильска

Компонент	Урал	Компонент	Норильск
Ni	2 600	Ni	3 000
Ca	193 000	Cu	8 250
$\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$	225 000	–	–

Таким образом, с помощью математических моделей построения обратных траекторий и переноса примесей можно определить местоположение источ-

ников загрязнения локального и регионального масштабов и по измеренным концентрациям различных компонентов АА приблизительно оценить величину выбросов.

Работа поддержана интеграционным грантом № 64 «Аэрозоли Сибири».

1. Van Grieken R., Jaenicke R., Koutsenogii K.P., Khodzher T.V., Kulipanov G.N. Atmospheric aerosols in the Asian part of former Soviet Union // *Baikal as a world natural heritage site: results and prospects of international cooperation* / Ed by N.L. Dobretsov. Novosibirsk: Publishing House SB RAS, 1999. P. 197–206.
2. Куценогий К.П. Проект «Аэрозоли Сибири». Первые результаты // *Оптика атмосф. и океана*. 1994. Т. 7. № 8. С. 1015–1021.
3. Куценогий К.П., Куценогий П.К. Аэрозоли Сибири. Итоги семилетних исследований // *Сиб. экол. ж.* 2000. № 1. С. 11–20.
4. Куценогий К.П., Куценогий П.К. Мониторинг химического и дисперсного состава атмосферных аэрозолей Сибири // *Химия в интересах устойчивого развития*. 1997. № 5. С. 457–471.
5. Koutsenogii P. Measurements of remote continental aerosol in Siberia: Ph. D. dissertation. Johannes-Gutenberg University in Mainz, 1992. 106 p.
6. *Atmosph. Environ. Special Issue on Arctic Air Chemistry*. 1985. V. 19. P. 1987–2208.
7. Рапута В.Ф., Смоляков Б.С., Куценогий К.П., Смирнова А.И., Ярославцева Т.В. Анализ временной динамики изменения состава атмосферного аэрозоля на севере Западной Сибири // *Сиб. экол. ж.* 2000. № 1. С. 97–101.
8. HYSPLIT4 (HYbrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory) Model, 1997. Web address: <http://www.arl.noaa.gov/ready/hysplit4.html>, NOAA Air Resources Laboratory, Silver Spring, MD.
9. Безуглая Э.Л., Расторгуева Г.П., Смирнова И.В. Чем дышит промышленный город. Л.: Гидрометеиздат, 1991. С. 256.
10. *Обзор фоновое состояние окружающей природной среды на территории стран СНГ за 1998 г. и его динамики за последние десять лет*. СПб.: Гидрометеиздат, 1999. С. 119.

K.P. Koutsenogii, A.I. Smirnova, B.S. Smolyakov, T.V. Churkina. Estimation of the content of some components in exhausts of industrial enterprises of South Urals and Norilsk.

An analysis is performed of temporary variability of $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ and SO_4^{2-} ions and Ni, Cu and Ca chemical elements in the composition of atmospheric aerosols near settlement Tarko-Sale (at 65° N and 78° E) winter, 1999 and settlement Krasnoselkup (at 66° N and 82° E) in summer of the same year. Each observation series has periods during which the content of all components increases. It is assumed that such an increase in concentrations is due to simultaneous exhaust of these pollutants from the same source. The backward trajectories (model HYSPLIT, NOAA, ARL) are used to determine the region with the sources of these pollutants and to calculate the areas of their spread. The sampling sites of Tarko-Sale and Krasnoselkup are within the zones of pollution. The annual exhaust of Ni, Cu, Ca and $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ cations are approximately estimated from the available power of emission of sulfur dioxide by the enterprises of the Urals and Norilsk and the ratio between the measured concentrations of components and sulfate-ion.