

Е.В. Кучменко, Е.В. Моложникова, И.И. Маринайте, М.С. Зароднюк

Идентификация источников аэрозолей по соотношению индивидуальных концентраций антропогенных загрязнителей

*Институт систем энергетики им. Л.А. Мелентьева СО РАН,
Лимнологический институт СО РАН, г. Иркутск*

Поступила в редакцию 18.01.2005 г.

Задача идентификации источников аэрозолей весьма актуальна, так как ее решение позволяет установить вклад отдельных источников – предприятие, город, страна – в загрязнение воздуха в данной точке. Описывается формализованный подход, позволяющий на основе экспериментальных данных определять вклад различных источников в загрязнение снежного покрова точки-рецептора. Методика решения основана на минимизации расхождений между измеренными и расчетными данными. Применяются методы математического программирования (метод множителей Лагранжа, метод внутренних точек). В качестве наиболее перспективных индикаторов рассматриваются полициклические ароматические углеводороды (ПАУ). Распределение относительных концентраций ПАУ позволяет существенно упростить задачу и использовать метод наименьших квадратов.

Введение

В нашем понимании идентификация подразумевает поиск неких функциональных зависимостей между выбросами и выпадениями ряда компонентов

$$Qx = M. \quad (1)$$

Возможны различные постановки задачи:

- определение вклада каждого источника в состав выпадений в точке-рецепторе (M),
- изучение закономерностей распространения загрязняющих веществ (x),
- уточнение инвентаризации локальных источников (Q).

Один из наиболее перспективных способов идентификации источников – экспериментальный анализ выпадений, при котором вклады отдельных источников выявляются по соотношению концентраций

заданного набора соединений. Для этого требуется располагать детальными сведениями о химическом составе выбросов всех потенциально влияющих источников. Выбросы предприятий различных отраслей промышленности и автотранспорта различаются по составу. Кроме того, во многих случаях состав загрязнителей существенно меняется в зависимости от технологии, используемой в рамках той или иной отрасли. Известно, что особенности режимов горения угля приводят к существенному различию химического состава газовых выбросов и летучей золы [1]. Современные методики анализа проб снега позволяют идентифицировать большое количество элементов и соединений [2], в частности 12 индивидуальных полициклических ароматических углеводородов (ПАУ). Соотношения концентраций ПАУ в технологических выбросах различных энергетических источников, а также автотранспорта обладают легко различимой индивидуальностью [3, 4] (табл. 1.).

Таблица 1
Концентрации ПАУ, нормированные по бенз(а)пирену, в выбросах различных источников [3, 4]

Источник	Фенантрен (Ф)	Антрацен (А)	Флуорантен (ФЛ)	Пирен (П)	Бенз(а)антрацен (БА)	Хризен (Х)	Бенз(б)флуорантен (БФЛ-б)	Бенз(к)флуорантен (БФЛ-к)	Бенз(г, h, i)периллен (БПЛ)	Индено (1,2,3 с, d)пирен (ИП)
Котельные, уголь	9	1,3	5,3	8,5	1	0,6	0,7	1	0,3	0,45
Котельные, мазут	6,6	1	1,2	3,3	5,8	10,8	3,1	4,8	1,0	1,2
Печи, уголь	4,1	1,2	3,8	4,8	0,7	0,9	0,7	0,5	0,3	0,4
Печи, дрова	3,3	0,48	1,9	2,2	0,6	1,6	1,1	0,9	0,6	0,9
Карбюраторный двигатель	0,0	0,0	43	7	4,2	10	4,4	4,5	5,5	0,0
Дизельный двигатель	36	0,8	23	23	2,5	1,3	0,0	1	1,2	0,0
ИркАЗ–СУАЛ	4,6	0,8	8,0	8,4	0,9	2,5	3,4	0,9	0,8	0,3

Идентификация источников аэрозолей по соотношению индивидуальных концентраций...

Результаты химического анализа проб снега, отобранных в достаточном количестве и в репрезентативных точках, в принципе позволяют идентифицировать источники в масштабах города. Поскольку в крупном промышленном центре обычно насчитываются сотни стационарных источников, идентификацию очень сложно осуществить только методом экспертных оценок.

Необходим формализованный подход, позволяющий на основе экспериментальных данных построить некую модель распределения загрязнителей по территории города с учетом балансовых соотношений для каждого компонента.

Возможные постановки задачи идентификации

Предполагается, что на некоторой заданной территории расположены n источников, причем (X_j, Y_j) – координаты j -го источника, например котельной ($j = 1, \dots, n$). Каждая котельная выбрасывает в воздушный бассейн m основных компонентов Q_{ij} (кг/ч), ($i = 1, \dots, m$). Можно составить балансовые уравнения по массе выбросов, т.е. количество (масса, кг/(м² · ч)) данной компоненты в данной точке $M_i(X_k, Y_k)$ равно сумме выбросов, умноженных на весовые коэффициенты, по всем источникам этой компоненты (с учетом поступления за счет дальнего переноса), за исключением выноса этой компоненты за пределы наблюдаемой территории:

$$M_i(X_k, Y_k) = \sum_{j=1}^n x_{jk} Q_{ij} - \sum_{j=1}^n P_j Q_{ij} + P_i Q_i', \quad (2)$$

где x_{jk} – некий коэффициент (1/м²), зависящий, в частности, от взаимного расположения j -го источника и k -го рецептора, особенностей рассеивания, рельефа местности и пр.; P_j – доля выброса j -го источника, уходящая в дальний перенос; $P_i Q_i'$ – поступление i -го компонента в точку-рецептор за счет дальнего переноса.

Поскольку как при расчете выбросов, так и при проведении химических анализов, которые выполняются для определения количества выпавших компонентов, на значения полученных величин влияют ошибки методов, приборов и т.д., справедливо определение ошибки

$$\delta_{ik} = M_i(X_k, Y_k) - \sum_{j=1}^n Q_{ij} x_{jk} + \sum_{j=1}^n Q_{ij} P_j.$$

Допустим, пробы берутся в r точках. Сумма квадратов ошибок по всем точкам наблюдений

$$\sum_{k=1}^r \delta_{ik}^2 = \left(\sum_{k=1}^r [M_i(X_k, Y_k) - \sum_{j=1}^n x_{jk} Q_{ij} + \sum_{j=1}^n Q_{ij} P_j] \right)^2$$

должна быть минимальной. Таким образом, имеем задачу на безусловный экстремум. Принимая во внимание особенности, связанные с выпуклостью конструируемой функции распределения, можно предположить, что решение задачи (2) находится по пра-

вилу множителей Лагранжа. Причем ограничения типа неравенств не нужны. Из данных многолетних наблюдений за химическим составом атмосферных осадков (АО) в Прибайкалье известно, что в промышленных центрах региона локальное загрязнение по основным компонентам на порядок превышает фоновое [5], поэтому в первом приближении поступлением загрязнителей за счет дальнего переноса можно пренебречь.

В первую очередь, в качестве неизвестных были выбраны компоненты вектора x . Если задать функцию распределения примеси от каждого источника, допустим, с помощью той или иной модели рассеивания, то задача сводится к оценке достоверности модели. Тогда в качестве оценочной характеристики выбирается минимум суммы квадратов разностей расчетных и экспериментальных данных:

$$\sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^n (x_{jk} - p_{jk})^2, \quad (3)$$

где p_{jk} – весовые коэффициенты, определяющие долю выброса источника Q_{ij} , которая выпадает в точке M_{ik} (по аналогии с методом наименьших квадратов). В качестве ограничений выступает баланс (1).

Эта постановка прежде всего примечательна простотой решения. После вычисления частных производных $L(x, \lambda)$ – функции Лагранжа по компонентам вектора Куна–Таккера (x, λ) , получается система линейных уравнений с квадратной матрицей коэффициентов.

При наличии большого количества индикаторов, соотношение выбросов которых постоянно для определенного типа источников, возможна другая постановка задачи, упоминавшаяся ранее под номером один. Как уже отмечалось, спектр выбросов ПАУ (совокупность относительных концентраций, нормированных по бенз[а]пирену) известен и существенно неодинаков для автотранспорта, котельных, домашних печей и некоторых технологических процессов. Распределение относительных концентраций ПАУ, полученное для снежного покрова в точке, можно воссоздать путем комбинации спектров, характерных для различных типов выбросов. Задача при этом существенно упрощается по сравнению с (1)–(3), поскольку, переходя к относительным концентрациям, мы избавляемся от необходимости использовать какую-либо гипотезу, описывающую перенос загрязняющих веществ. Вклад различных источников при этом определяется статистически – методом наименьших квадратов для многомерной задачи.

Необходимо отметить, что при отказе от использования теории и информации о пространственном распределении источников, точек выброса и т.п. мы существенно увеличиваем неопределенность задачи и сужаем ее информационную базу. В то же время при таком подходе исключаются ошибки, которые неизбежно сопутствуют любым гидродинамическим моделям. Поэтому такая постановка имеет существенные преимущества, но для их реализации необходима обширная и достоверная база о составе выбросов.

Для рассматриваемой задачи было получено матричное уравнение

$$\mathbf{Q}\mathbf{Q}^T\mathbf{x} = \mathbf{Q}\mathbf{M}, \quad (4)$$

где \mathbf{Q} – матрица относительного содержания индивидуальных ПАУ (или других индикаторов) в выбросах источников различных типов; \mathbf{M} – вектор относительного содержания индикаторов в пробе снега. Вектор \mathbf{x} содержит искомые весовые коэффициенты (вклады) различных типов источников в загрязнение снежного покрова в данной точке. Задача решается аналитически:

$$\mathbf{x} = (\mathbf{Q}\mathbf{Q}^T)^{-1}\mathbf{Q}\mathbf{M}.$$

Результаты апробации

Для идентификации источников выбросов в гт. Иркутск, Шелехов, Слюдянка, а также в пос. Баяндай использовались результаты химического анализа проб снежного покрова, отбирившихся в течение 1996, 1997, 1999, а также в 2002 и 2004 гг.

Постановка (1)–(3) была апробирована для источников загрязнения гт. Слюдянки. В настоящее время в черте города функционируют 18 котельных. Для решения рассматриваемой задачи оказалось целесообразно объединить попарно 4 мелких источника выбросов, расположенных буквально в нескольких метрах друг от друга. Таким образом, рассматривалось 16 источников. Пробы снега отбирались в 8 точках (в центре и на окраинах) в течение двух лет. Из всех соединений, концентрации которых определялись при химическом анализе проб снега, для идентификации были выбраны сульфаты и ионы кальция. Для определения p использовалась обратная зависимость от расстояния между источником выброса Q_{ij} и k -й точкой отбора проб (l_{jk}), а также высоты трубы источника h_j :

$$p_{jk} = \frac{1}{(l_{jk}h_j)} \cdot 1000. \quad (5)$$

После решения уравнений (1), (3) были получены доли вклада каждой котельной в каждой точке отбора проб. В качестве критерия достоверности и непротиворечивости полученного решения использовалась неотрицательность получаемых коэффициентов. Оказалось, что для корректной постановки задачи необходимо фиктивно вводить отрицательный источник выбросов, имитирующий дальний перенос (вынос загрязнителей за границы города). Некоторые результаты анализа представлены на рис. 1.

Средняя по модулю разность между p и x составила 0,04 (относительная погрешность 15%). Необходимо отметить, что именно в Слюдянке критерий (5) лучше отражает закономерности выпадения примесей, чем более сложные модели рассеивания, поскольку отдельные части города, фактически, изолированы друг от друга отрогами хребта Хамар-Дабан. Соответственно для выпадений, осредненных за достаточно большой промежуток времени (4–5 мес), расстояние от источника до точки-рецептора имеет существенно большее значение, чем направление основного переноса и другие особенности рассеивания выбросов (рис. 2).

При решении второй задачи, формализованной в виде матричного уравнения (4), использовались в качестве веществ-индикаторов 11 полициклических ароматических углеводородов. Получены лишь первые результаты, позволяющие надеяться на перспективность дальнейшей разработки подхода (табл. 2, рис. 3). Анализ выполнялся не для различных частей города, а для населенных пунктов и точек на трассе, поскольку в этом случае легче определить источники и проще проверить методику.

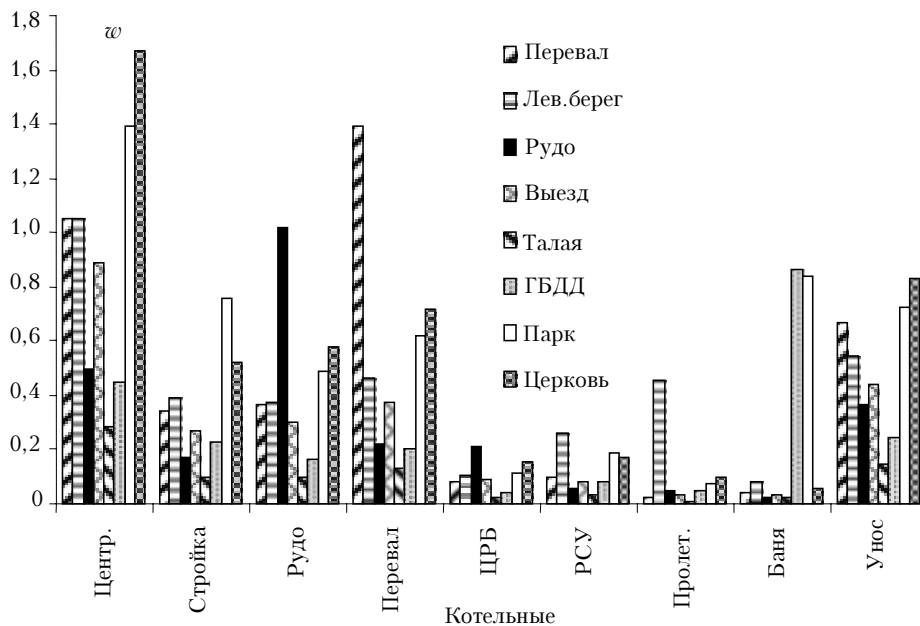


Рис. 1. Весовые коэффициенты ($w = x_{jk}$), характеризующие влияние выбросов отдельных котельных (Центральная, Стройка, Рудо, Перевал, ЦРБ, РСУ, Пролетарская, Баня), а также выноса за пределы города как отрицательного источника (Унос) на точки-рецепторы (Перевал, Левый берег, Рудо, Выезд, Талая, ГИБДД, Парк, Церковь)

Вклады источников различных типов в загрязнение точки-рецептора, %

Рецептор	Источники						
	Карбюраторные двигатели	Дизельные двигатели	Печи, дрова	Печи, уголь	Котельная, мазут	Котельная, уголь	ИрКАЗ
Точка на трассе Иркутск–Слюдянка	9,5	2,8	87,7	—	—	—	—
Слюдянка	5,7	7,9	22,8	—	—	63,6	—
Шелехов	—	3,6	33,5	—	—	—	62,9
Баяндай	—	4,0	76,5	11,2	—	8,3	—

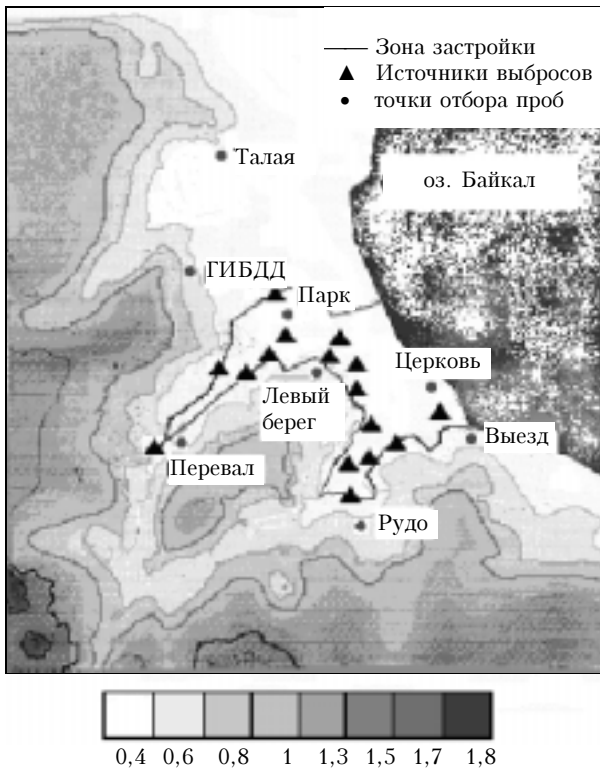


Рис. 2. Расположение источников выбросов и точек отбора проб в г. Слюдянке. (Шкала высот над уровнем моря в километрах. Система Балтийская)

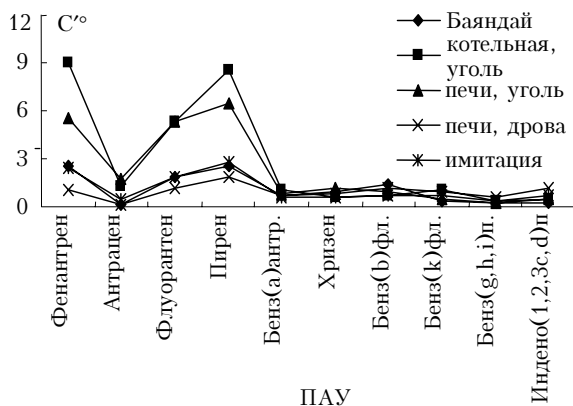


Рис. 3. Нормированные (по бенз(а)пирену) концентрации ПАУ в выбросах источников различных типов и в снежном покрове точки-рецептора (пос. Баяндай)

Однозначное соответствие между реальными выбросами и полученными вкладами выявить сложно,

потому что, во-первых, неизвестен объем выбросов автотранспорта, а, во-вторых, в тех точках-рецепторах, которые расположены вне городов и для которых проще идентифицировать локальные источники выбросов, возрастает влияние дальнего переноса.

Заключение

Из проведенных исследований видно, что необходимо комплексный подход, позволяющий одновременно учитывать и концентрации индивидуальных ПАУ, и результаты ионного анализа. Из предыдущих работ [1] известно, что концентрация серосодержащих соединений позволяет идентифицировать стационарные источники, поскольку в выбросах автотранспорта их содержание невелико. Так, удельные выбросы SO_2 для карбюраторных двигателей в 20 раз меньше, чем выбросы оксидов азота [6].

В дальнейшем для проверки методики представляется весьма актуальным использовать экспериментальные методы, такие как введение неких индикаторов при сжигании угля в котельных с целью отслеживания их дальнейшего распространения.

Среди рассматриваемых ПАУ следует выделить наиболее значимые и использовать их в качестве индикаторов при определении источников с учетом закономерностей распространения [(постановка (1)–(3)]. При этом критерий (5) необходимо уточнять с помощью как экспериментов, так и моделей рассеивания. Совместное использование статистического и детерминированного подходов позволит получить наиболее достоверные результаты.

1. Кучменко Е.В., Моложникова Е.В., Филиппов С.П. Идентификация данных о выбросах объектов теплоэнергетики на основе химического анализа состава осадков // Оптика атмосф. и океана. 2002. Т. 15. № 5–6. С. 541–545.
2. Рапуца В.Ф., Коковкин В.В. Методы интерпретации данных мониторинга загрязнения снежного покрова // Химия в интересах устойчивого развития. 2002. № 10. С. 669–682.
3. Мариняйте И.И., Горшков А.Г. Мониторинг экотоксикантов в объектах окружающей среды Прибайкалья. Часть II. Полициклические ароматические углеводороды в снежном покрове промышленных центров // Оптика атмосф. и океана. 2002. Т. 15. № 5–6. С. 450–455.
4. Суздорф А.Р., Морозов С.В., Кузубова Л.И., Анищиц Н.Н., Анищиц А.Г. Полициклические ароматические углеводороды в окружающей среде: источники, профили и маршруты превращения // Химия в интересах устойчивого развития. 1994. № 2–3. С. 511–540.

5. Моложникова Е.В., Кучменко Е.В., Нецветаева О.Г., Кобелева Н.А. Анализ механизмов формирования ионного состава атмосферных осадков юга Восточной Сибири // Оптика атмосф. и океана. 2003. Т. 16. № 5. С. 500–503.

6. Методическое пособие по расчету выбросов от неорганизованных источников в промышленности строительных материалов. Новороссийск: НПО «Союзстрой-экология», 1989. С. 45.

E.V. Kuchmenko, E.V. Molozhnikova, I.I. Marinaite, M.S. Zarodnyuk. **Identification of aerosol sources from the ratio of individual concentrations of anthropogenic pollutants.**

The paper describes a formalized approach that, on the basis of experimental data, makes it possible to determine the contribution of different sources to the pollution of snow cover of a point-receptor. The solution technique is based on the minimization of discrepancies between measured and calculated data. The methods of mathematical programming (the Lagrange multiplier method, the affine scaling method) have been applied. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) are considered as the most effective indicators. Distribution of reference PAH concentrations considerably simplifies the problem and allows the least squares method to be used. The obtained results and opportunities for further improvement of the technique have been discussed.