

УДК 551.506 + 551.510.41 + 551.510.42

Определение связей органического и элементного углерода по секторам выноса атмосферных примесей

В.Ф. Рапута¹, С.А. Попова², В.И. Макаров², Т.В. Ярославцева^{3*}

¹Институт вычислительной математики и математической геофизики СО РАН

630090, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 6

²Институт химической кинетики и горения СО РАН

630090, г. Новосибирск, ул. Институтская, 3

³Новосибирский НИИ гигиены Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека

630108, г. Новосибирск, ул. Пархоменко, 7

Поступила в редакцию 24.01.2017 г.

Проведен совместный анализ данных посуточных измерений элементного и органического углерода в п. Ключи Новосибирской области и направлений ветра. Установлены тесные линейно-корреляционные связи между компонентами для определенных секторов выноса, в которых находятся значимые техногенные источники углеродсодержащих примесей. В ряде секторов выявлено наличие фоновой составляющей органического углерода.

Ключевые слова: атмосферный аэрозоль, органический и элементный углерод, линейная корреляция, сектор выноса, источник-рецептор; particulate matter, organic carbon, elemental carbon, linear correlation, removal segment, source-receptor.

Введение

Использование сети стационарных пунктов отбора проб атмосферных примесей позволяет проводить непрерывный контроль многокомпонентного загрязнения окружающих территорий, измерять характеристики дисперсного состава, определять источники эмиссии [1–3]. Важным этапом исследования является поиск количественных закономерностей между различными компонентами газового и аэрозольного состава примесей, установление взаимосвязей с локальными и региональными источниками и текущими метеорологическими условиями.

Для анализа обычно используются данные посуточных измерений основных аэрозольных компонентов в точках отбора с разной степенью антропогенной нагрузки. Вместе с тем, необходимыми являются сведения о метеорологических параметрах в приземном и пограничном слоях атмосферы с ближайших метеостанций. В первую очередь это касается информации о направлении и скорости ветра над рассматриваемыми территориями. Представляют значительный интерес и данные измерений температуры, влажности атмосферного воздуха, облачности, наличие атмосферных явлений [4].

Помимо данных мониторинга концентраций примесей и метеорологических параметров для эф-

фективного решения обратных задач переноса примеси полезна дополнительная априорная информация о размещении точечных и распределенных источников, их возможном функционировании во времени, химическом и дисперсном составе выбрасываемых примесей [5–7]. Существенную роль также играет расположение источников и пунктов наблюдения по отношению к преобладающим направлениям ветра.

Важные компоненты атмосферного аэрозоля (АА) – углеродсодержащие частицы [8–10]. Основными источниками поступления частиц элементного углерода (ЕС) в атмосферу являются неполное сгорание жидких и газовых топлив, лесные пожары и контролируемые выжигания растительности. В работах [11, 12] рассматривается каталитическая активность атмосферного элементного углерода. Кроме того, ЕС сильно поглощает солнечную радиацию и таким образом влияет на радиационный режим атмосферы. Источники органического углерода (ОС) могут быть как антропогенного, так и природного происхождения. Помимо этого, ОС может образовываться при атмосферном фотохимическом окислении газообразных углеводородов [13]. Множество органических смесей, обнаруженных в аэрозолях, содержат соединения разных классов, включая полиароматические органические соединения. Некоторые вещества из этого класса являются канцерогенами [14].

Цель работы – идентификация источников углеродсодержащих примесей по направлениям выноса их выбросов в стационарный пункт наблюдения.

* Владимир Федотович Рапута (raputa@sscc.ru); Светлана Анатольевна Попова (popova@kinetics.nsc.ru); Валерий Иванович Макаров (makarov@kinetics.nsc.ru); Татьяна Владимировна Ярославцева (tani-ta@list.ru).

Объекты и методы исследований

Образцы АА были отобраны в п. Ключи (54°50'52" с.ш., 83°16'31" в.д.), расположенном примерно в 30 км к юго-востоку от Новосибирска. Эта точка условно относится к сельской местности. Аэрозоли здесь формируются за счет как естественных процессов, так и региональных выносов от ряда крупных антропогенных источников (рис. 1).



Рис. 1. Расположение основных источников атмосферных примесей (●): Искитимский цементный завод (1); Новосибирский электродный завод (2); Бердский химический завод (3); Бердская ТЭС (4); ▲ – пункт отбора проб АА (п. Ключи); ■ – метеостанция (п. Огурцово)

С севера и северо-запада АА в основном поступают с территории г. Новосибирска. С юга и юго-запада эти выносы обеспечиваются выбросами с территорий и промплощадок г. Искитима и Бердска: Новосибирского электродного завода (НЭЗ) на 20 км южнее г. Искитима, промплощадки Чернореченского цементного завода на северной окраине г. Искитима, котельной химзавода и угольной ТЭС на территории г. Бердска. Все эти объекты являются мощными источниками выбросов углеродосодержащих частиц в атмосферу.

Отбор образцов АА производился, используя высокообъемник, на ацетилцеллюлозные фильтры (АФА-ХА-20) со скоростью 200 л/мин и на стекловолоконные фильтры (Whatman) со скоростью 30 л/мин. Массовая концентрация аэрозоля (См) определялась гравиметрически, с помощью весов Sartorius TE124S с чувствительностью 10^{-4} г, с обязательным просушиванием проб над поверхностью цеолита. Методом реакционной газовой хроматографии в образцах посуточного отбора АА были измерены концентрации органического и элементного углерода [15].

Следует отметить, что для конкретных техногенных источников атмосферных выбросов углеродосодержащих примесей характерно определенное постоянство отношения концентраций ОС и ЕС (S_{OC}/S_{EC}). В более общей ситуации при рассмотрении выноса примеси от доминирующего источника связь между концентрациями компонентов целесообразно представить в виде

$$S_{OC} = kS_{EC} + f, \quad (1)$$

где f – фоновая концентрация, возникающая за счет отдаленных источников и процессов трансформации газовых предшественников, приводящих к образованию вторичного аэрозоля.

Оценка параметров k и f уравнения (1) проводилась по обобщенной формуле линейной регрессии [16], полученной с учетом случайных погрешностей сравниваемых физических величин [17].

На больших удалениях от источника ($>7-10$ км) концентрация легкой примеси слабо меняется по вертикали (z) в слое перемешивания h_B и для ее расчета применяется формула [18, 19]:

$$q(x, y, z) = \frac{Qe^{-\frac{y^2}{2\sigma_y^2}}}{\sqrt{2\pi}Uh_B\sigma_y} \quad (2)$$

(где U – скорость ветра; ось x ориентирована по направлению среднего ветра; ось y расположена перпендикулярно; Q – мощность источника; $\sigma_y(x)$ – горизонтальная дисперсия частиц, характеризующая среднюю ширину их облака в перпендикулярном среднему ветру направлении).

Для непрерывно действующего источника в случае легкой примеси интерполяция $\sigma_y^2(x)$ имеет вид [20]:

$$\sigma_y^2(x) = \frac{\overline{v^2}(x/U)^2}{1 + x/2UT_L}. \quad (3)$$

Здесь v – пульсация скорости ветра в поперечном к оси x направлении; T_L – лагранжев временной масштаб. Из соотношения (3) вытекает, что для больших расстояний от источника $\sigma_y^2(x)$ пропорциональна x .

Из (2) следует, что примесь в пункт наблюдения попадает в шлейфе выбросов источника. Ширина шлейфа зависит от метеорологических условий и может варьироваться в достаточно больших пределах. В нашей работе мы будем рассматривать примеси, поступающие в пункт наблюдения от источников с ветрами, которые принадлежат определенным секторам.

Данные о направлениях и скоростях ветра были взяты с сайта метеорологической станции, расположенной на юго-западной окраине Новосибирска в п. Огурцово (54°90' с.ш., 82°95' в.д.) (<http://www.pogodaiklimat.ru/weather.php?id=29638>) [4]. Измерения скорости ветра на ней проводятся восемь раз в сутки с трехчасовым интервалом.

Результаты и обсуждение

В таблице представлены результаты экспериментальных исследований C_m , содержания ОС и ЕС в атмосферном воздухе п. Ключи Новосибирской области и информация о направлениях ветра в посуточном осреднении. Следует отметить, что доля углеродсодержащих частиц в общей массовой концентрации АА составляет ~20%. Основной вклад приходится на органический углерод, содержание которого в среднем по серии примерно в 2–3 раза превышает содержание элементного углерода в атмосфере.

В рассматриваемые весенние периоды 2011 и 2015 гг. преобладали ветра южного и юго-западного секторов, что предопределило выбор сроков наблюдений. Во внимание принималась и внутрисуточная устойчивость направлений ветра. Это позволило провести более детальный анализ выносов ОС и ЕС от источников, расположенных южнее и юго-западнее пункта измерения.

Результаты оценок выбросов ОС и ЕС представлены на рис. 2 и 3. На рис. 2 приведены графики линейно-корреляционной связи между ОС

и ЕС. Рисунок демонстрирует довольно высокий уровень корреляции между рассматриваемыми компонентами, а также определенную близость соответствующих коэффициентов линейных регрессий.

Связи между компонентами по секторам выноса показаны на рис. 3. Высокий коэффициент детерминации (R^2) указывает на то, что в период отсутствия экстремальных природных явлений (удаленные пожары и др.) поступление ОС и ЕС в атмосферу в секторе выноса, возможно, определяется деятельностью некоторого точечного или площадного источника.

Анализ рис. 1 и 3 позволяет выполнить определенную привязку пункта наблюдения (рецептора) к основным источникам выбросов ОС и ЕС, расположенным в юго-западном секторе выноса. Исходя из рис. 1, створ выноса от г. Бердска соответствует ~210–240°, от г. Искитима и Новосибирского электротехнического завода – ~170–180°. Следует учитывать, что на расширение створов выноса могут влиять следующие динамические факторы: внутрисуточная изменчивость направления и скорости ветра, эффекты поворота в пограничном слое атмосферы дымовых факелов от высотных источников [5].

Результаты измерений C_m , посуточных концентраций ОС и ЕС и направлений ветра с 20.04 по 19.05.2011 и 2015 гг.

Дата отбора	C_m , мкг/м ³	C_{OC} , мкг/м ³	C_{EC} , мкг/м ³	Ветер, град	C_m , мкг/м ³	C_{OC} , мкг/м ³	C_{EC} , мкг/м ³	Ветер, град
	2011 г.				2015 г.			
20 апр.	25,3	3,9	2,1	169	62,1	9,0	1,3	177
21 апр.	46,0	10,6	2,7	166	42,1	5,2	1,8	169
22 апр.	87,3	25,5	10,6	174	70,2	6,6	2,8	174
23 апр.	47,1	5,7	1,8	203	55,2	4,6	1,0	200
24 апр.	33,6	3,3	0,9	205	38,8	3,8	0,3	231
25 апр.	58,1	13,8	2,9	143	63,6	7,9	2,9	188
26 апр.	41,6	8,9	3,7	166	117,0	20,6	5,5	199
27 апр.	17,3	3,0	1,2	138	57,0	6,0	1,1	233
28 апр.	21,6	3,8	0,6	253	36,3	2,8	1,1	245
29 апр.	37,7	4,2	1,6	236	33,1	3,1	1,5	219
30 апр.	66,2	15,7	2,8	101	73,5	11,6	1,4	287
1 мая	62,0	10,3	3,3	222	103,3	19,2	6,4	225
2 мая	34,6	5,9	1,3	233	92,7	18,0	4,5	311
3 мая	36,2	5,1	1,4	245	88,3	9,5	4,8	286
4 мая	28,5	4,3	1,4	180	145,2	35,1	14,6	273
5 мая	5,1	2,4	1,0	259	169,5	28,4	14,2	244
6 мая	23,2	5,0	2,4	267	124,5	25,5	10,0	124
7 мая	53,8	6,9	2,5	278	71,6	7,6	1,4	73
8 мая	10,2	4,1	1,0	298	145,9	13,4	5,1	113
9 мая	34,3	3,3	0,8	259	196,4	18,4	7,1	160
10 мая	50,7	9,2	1,9	180	102,7	10,9	4,2	225
11 мая	77,0	9,7	3,8	186	44,4	4,1	0,5	248
12 мая	70,9	9,1	2,9	169	68,1	12,2	6,0	257
13 мая	116,7	18,4	6,8	200	–	–	–	255
14 мая	78,5	7,0	1,8	177	–	10,7	4,3	165
15 мая	42,5	7,8	2,8	205	134,7	12,0	2,4	212
16 мая	45,5	6,0	1,4	281	–	7,5	3,1	58
17 мая	54,6	6,0	1,2	290	80,4	7,5	2,1	177
18 мая	70,1	11,1	3,1	152	59,3	7,0	3,0	205
19 мая	134,6	13,8	3,9	127	50,5	–	–	174
Ср. арифм. ± станд. откл.	50,4 ± 29,0	6,8 ± 5,1	2,5 ± 2,0	–	93,3 ± 47,2	11,7 ± 8,1	4,1 ± 3,7	–

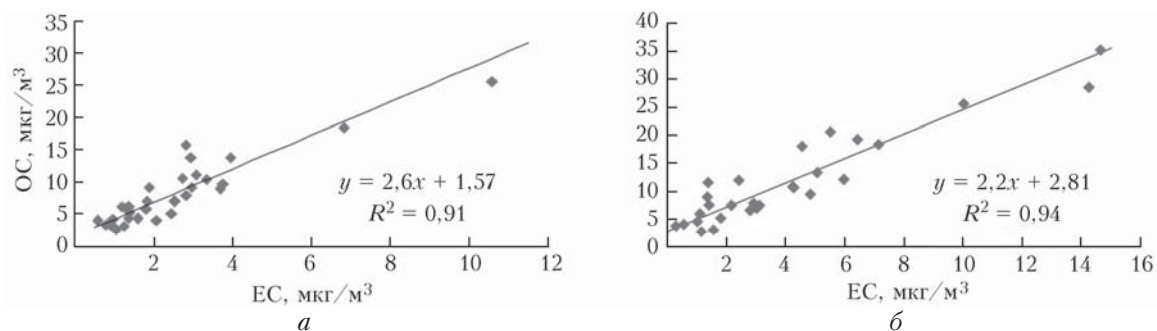


Рис. 2. Линейно-корреляционные зависимости между посуточными концентрациями ЕС и ОС в п. Ключи: с 20.04 по 19.05 2011 (а) и 2015 гг. (б)

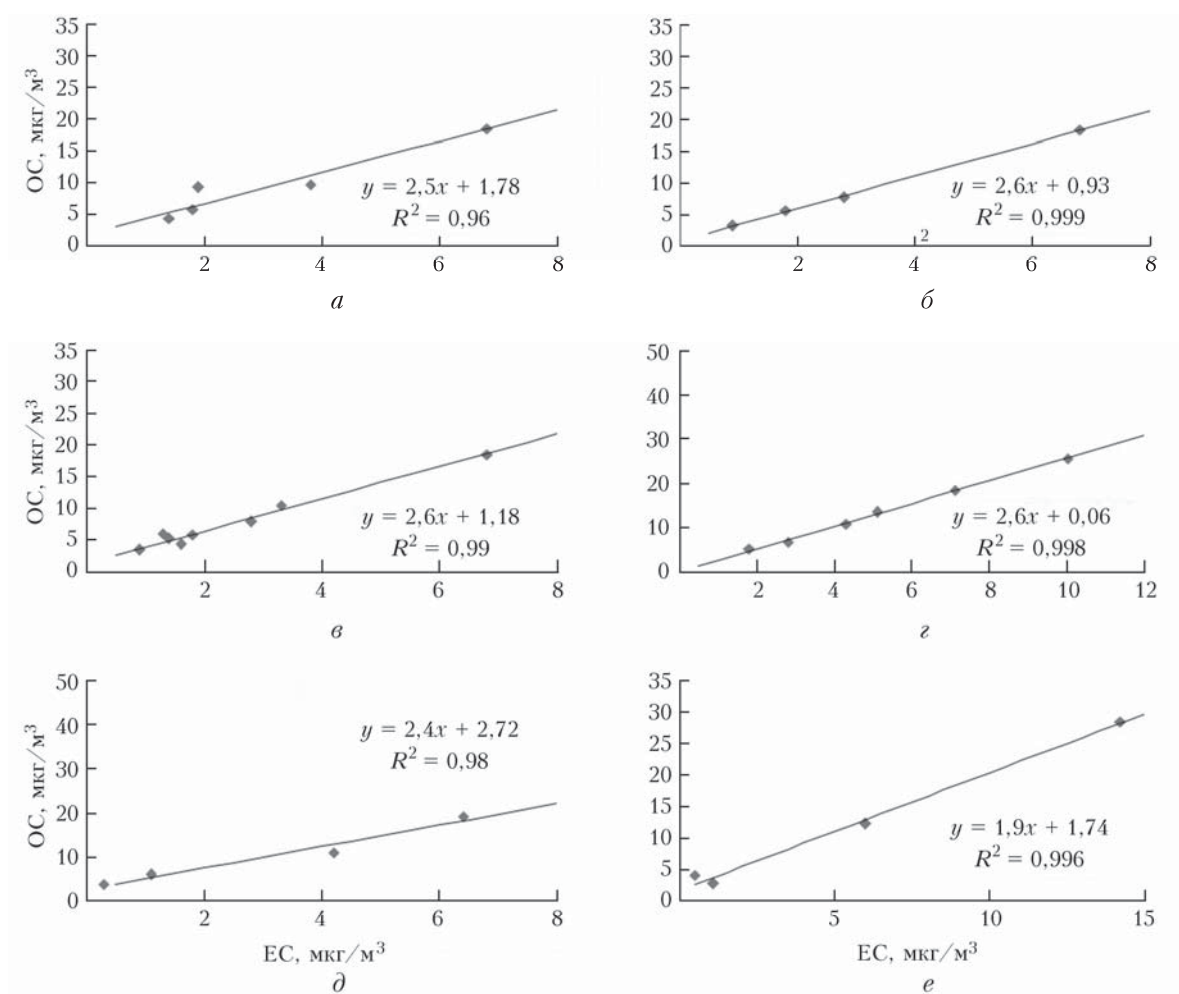


Рис. 3. Линейно-корреляционные связи между концентрациями ЕС и ОС в п. Ключи весной 2011 г. по направлениям выноса 180–200° (а); 200–205° (б); 200–245° (в) и весной 2015 г. по направлениям выноса 110–175° (z); 225–233° (д), 244–257° (е)

На распространение примеси от низких источников заметное влияние оказывает рельеф местности. С учетом этих соображений и результатов оценивания сектора выноса на рис. 3, а, з были взяты более широкими. Конечно, в этом случае не исключается вклад выбросов от мелких источников за пределами г. Искитима и Бердска. Рис. 3 показывает в целом высокий уровень стабильности соотношений между углеродсодержащими компонентами. Особо следует отметить акцентированные случаи выноса

углеродных компонентов от крупных точечных источников: котельной химзавода (см. рис. 3, б) и ТЭЦ (см. рис. 3, д) г. Бердска. Рис. 3, е характеризует поступление ОС и ЕС от источников, расположенных западнее пункта наблюдения. Присутствие в ряде рассматриваемых эпизодов выноса некоторой фоновой составляющей ОС может быть обусловлено как наличием дополнительного источника (газовые предшественники), так и деятельностью отдаленных источников.

Заключение

Проведен анализ данных посуточных измерений элементного и органического углерода в весенние периоды 2011 и 2015 гг. в п. Ключи. Установлены тесные линейно-корреляционные связи между этими компонентами для определенных секторов выноса. Показано, что полученные зависимости могут быть обусловлены значимыми техногенными источниками углеродсодержащих примесей, находящимися в указанных секторах. В частности, по измерениям в п. Ключи выявлена связь с источниками г. Искитима, НЭЗ, котельной химзавода и ТЭЦ г. Бердска. В рамках уравнения (1) в ряде эпизодов подтверждено присутствие некоторой фоновой составляющей ОС, выяснение природы которой требует дополнительных исследований.

Актуальной в совместном анализе данных наблюдений является проблема использования информации о текущих метеорологических условиях, включая средние значения и внутрисуточную динамику направления и скорости ветра в приземном и пограничном слоях атмосферы, толщину слоя перемешивания, температуру, влажность и другие параметры. В перспективе на основе этой информации возможна постановка обратных задач для оценки характеристик источников газового и аэрозольного состава примесей.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы фундаментальных исследований Президиума РАН, проект 18, а также РФФИ (грант № 17-47-540342).

1. Безуглая Э.Ю. Мониторинг загрязнения атмосферы в городах. Л.: Гидрометеоздат, 1986. 200 с.
2. Безуглая Э.Ю., Чичерин С.С., Шарикова О.П. Состояние и перспективы сети мониторинга атмосферы в городах // Труды ГГО. СПб.: Гидрометеоздат, 1998. Вып. 549. С. 3–10.
3. Черногаева Г.М., Гинзбург В.А., Парамонов С.Г., Пастухов Б.В., Лысак О.Б. Комплексный фоновый мониторинг загрязнения окружающей природной среды в России // Метеорол. и гидрол. 2009. № 5. С. 56–65.
4. Луцицкая И.О., Белая Н.И., Арбузов С.А. Климат Новосибирска и его изменения. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2014. 224 с.
5. Рапута В.Ф., Шлычков В.А., Леженин А.А., Романов А.Н., Ярославцева Т.В. Численный анализ данных аэрозольных выпадений примесей от высотного источника // Оптика атмосфер. и океана. 2014. Т. 27, № 8. С. 713–718.
6. Седунов Ю.С., Борзилов В.А., Клетикова Н.В., Чернокожин Е.В., Троянова Н.И. Физико-математическое моделирование регионального переноса в атмосфере радиоактивных веществ в результате аварии на Черно-

- быльской АЭС // Метеорол. и гидрол. 1989. № 9. С. 5–10.
7. Балтер Б.М., Балтер Д.Б., Егоров В.В., Стальная М.В. Использование данных ИСЗ Landsat для определения концентрации загрязнителей в шлейфах от продувки газовых скважин на основании модели источника // Исслед. Земли из космоса. 2014. № 2. С. 55–66.
8. Горчаков Г.И., Карпов А.В., Васильев А.В., Горчакова И.А. Коричневый и черный углерод в смогах мегаполисов // Оптика атмосфер. и океана. 2017. Т. 30, № 1. С. 5–11; Gorchakov G.I., Karпов A.V., Vasiliev A.V., Gorchakova I.A. Brown and black carbons in megacity smogs // Atmos. Ocean. Opt. 2017. V. 30, N 3. P. 248–254.
9. Виноградова А.А., Смирнов Н.С., Коротков В.Н. Аномальные пожары 2010 и 2012 гг. на территории России и поступление черного углерода в Арктику // Оптика атмосфер. и океана. 2016. Т. 29, № 6. С. 482–487; Vinogradova A.A., Smirnov N.S., Korotkov V.N. Anomalous wildfires in 2010 and 2012 on the territory of Russia and supply of black carbon to the Arctic // Atmos. Ocean. Opt. 2016. V. 29, N 6. P. 545–550.
10. Виноградова А.А. Эмиссии антропогенного черного углерода в атмосферу: распределение по территории России // Оптика атмосфер. и океана. 2014. Т. 27, № 12. С. 1059–1065. Vinogradova A.A. Anthropogenic black carbon emissions to the atmosphere: Surface distribution through Russian territory // Atmos. Ocean. Opt. 2015. V. 28, N 2. P. 158–164.
11. Particulate Carbon: Atmospheric Lifecycle / G.T. Wolff, R.L. Klimisch (eds.) New York; London: Plenum Press, 1982. 159 p.
12. Dlugi R., Gusfen H. The catalytic and photocatalytic activity of coal fly ashes // Atmos. Environ. 1983. V. 17, N 9. P. 1765–1771.
13. Исидоров В.А. Органическая химия атмосферы. Л.: Химия, 1985. 265 с.
14. Seinfeld J.H., Pandis S.N. Atmospheric chemistry and physics. New York: John Wiley & Sons, 1998. 1326 p.
15. Makarov V.I., Koutsenogii K.P., Koutsenogii P.K. Daily and seasonal changes of organic and inorganic carbon content in atmospheric aerosol Novosibirsk Region // J. Aer. Sci. 1999. V. 30, suppl. 1. P. S255–S256.
16. Щелканов Н.Н. Обобщенный метод построения линейной регрессии и его применение для построения однопараметрических моделей аэрозольного ослабления // Оптика атмосфер. и океана. 2005. Т. 18, № 1–2. С. 86–90.
17. Щелканов Н.Н. Методы вычисления случайных погрешностей параметров окружающей среды из экспериментальных данных // Оптика атмосфер. и океана. 2012. Т. 25, № 9. С. 815–821.
18. Бызова Н.Л., Гаргер Е.К., Иванов В.Н. Экспериментальные исследования атмосферной диффузии и расчеты рассеяния примеси. Л.: Гидрометеоздат, 1991. 278 с.
19. Берлянд М.Е. Прогноз и регулирование загрязнения атмосферы. Л.: Гидрометеоздат, 1985. 273 с.
20. Динамическая метеорология / под ред. Д.Л. Лайхмана. Л.: Гидрометеоздат, 1976. 608 с.

V.F. Raputa, S.A. Popova, V.I. Makarov, T.V. Yaroslavtseva. **Determination of organic and elemental carbon connections on removal segments of atmospheric impurities.**

A joint analysis of elemental and organic carbon daily measurements and wind directions in settlement Klyutchi of the Novosibirsk region is conducted. The close linear correlations between the components for the certain removal segments are determined. There are significant anthropogenic sources of carbon-containing impurities in these segments. The background component of organic carbon was detected in some sectors.