

УДК 541.144 + 543.27.31

Исследование антропогенного загрязнения воздушной среды в Новосибирском академгородке: озон, оксиды азота, формальдегид, кислотность атмосферных осадков

Г. И. СКУБНЕВСКАЯ, Г. Г. ДУЛЬЦЕВА, С. Н. ДУБЦОВ

Институт химической кинетики и горения Сибирского отделения РАН
ул. Институтская, 3, Новосибирск 630090 (Россия)
E-mail: skubnev@ns.kinetics.nsc.ru

(Поступила 16.11.2000)

Аннотация

Мониторинг загрязнения воздуха включал измерения концентраций озона, оксидов азота, формальдегида, а также кислотности атмосферных осадков в Новосибирском академгородке в течение четырех лет (1990–1993 гг.). Диапазоны изменения концентраций составляли, млрд⁻¹: 0.5–110 (O₃), 2–60 (CH₂O), 5–50 (NO_x). В некоторых случаях отмечались смоговые ситуации с повышенными концентрациями загрязнителей. Прослежено соотношение между концентрациями озона и субмикронного аэрозоля. Показано, что одной из причин уменьшения концентрации озона в зимнее время является его гетерогенный сток на аэрозоли. Измерена кислотность атмосферных осадков (рН 5.2–8.7). Показано, что она зависит от преобладающего направления переноса воздушных масс. Проведен анализ комплексной картины загрязнения воздуха в Академгородке при помощи сценарных расчетов с использованием трехмерных динамических моделей.

ВВЕДЕНИЕ

Для оценки глобальных масштабов загрязнения воздуха необходимы надежные данные по разным регионам [1]. До недавнего времени химическое и фотохимическое загрязнение воздуха в таком обширном районе, как Сибирь, было очень слабо исследовано, несмотря на важность этой огромной среднеширотной территории с резко континентальным климатом. Проблема загрязнения воздуха усугубляется слабой рассеивающей способностью атмосферы Сибири. Содержание озона, оксидов азота и формальдегида в воздухе определяется как первичным, так и вторичным загрязнением воздуха в локальных масштабах, а влияние таких очагов загрязнения ощущается уже в глобальном масштабе. Конверсия NO в NO₂ сопровождается образованием озона и стимулируется присутствием CH₂O, который служит фотолитическим источником радикалов HO₂ [2]. В настоящей работе выполнен мониторинг содержания в атмо-

сфере O₃, NO_x, CH₂O и кислотности осадков в Новосибирском академгородке в 1990–1993 гг. Изучались суточный и сезонный ход концентраций этих загрязнителей, зависимость от гидрометеорологических факторов. Наиболее типичные сценарии были проанализированы с помощью трехмерной динамической модели с учетом фотохимических и гидрометеорологических параметров.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Места отбора проб воздуха располагались на территории Академгородка и в окружающих лесных массивах. При отборе проб фиксировались метеорологические условия – температура воздуха, влажность, атмосферные явления и направление переноса воздушных масс (по непосредственным наблюдениям и по данным Гидрометеорологического центра).

Для определения концентрации формальдегида исследуемый воздух прокачивали че-

рез поглотительные приборы, заполненные подкисленным раствором 2, 4-динитрофенилгидразина (подробное описание методики приведено в [3]). Определение концентрации формальдегида и других карбонильных соединений проводилось методом ВЭЖХ в виде гидразонов. Чувствительность методики составляла 0.6 нг формальдегида в объеме пробы, диапазон измеряемых концентраций – 0.3–170 млрд⁻¹. Относительное стандартное отклонение измерений не превышало 12 %.

Для измерения концентрации озона использовался автоматический хемилюминесцентный озонметр производства Ленинградского гидрометеорологического института. Диапазон измеряемых концентраций составлял 0.5–150 млрд⁻¹, погрешность измерений не превышала 10 %. Точка отбора проб располагалась на высоте 5 м от поверхности земли.

Для измерения концентрации NO и NO₂ исследуемый воздух прокачивали через поглотительный раствор; количество диоксида азота определяли фотоколориметрически по взаимодействию с реактивом Грисса. Для определения NO воздух пропускали через два последовательно соединенных поглотительных прибора, между которыми располагалась U-образная трубка, заполненная окислителем (смесь концентрированной серной кислоты и перманганата калия) для перевода NO в NO₂. Первый прибор позволяет определить концентрацию диоксида азота, второй – сумму оксида (II) и диоксида азота. По разности показаний определяли концентрацию NO в исследуемом воздухе. Измеряемый диапазон концентраций составлял 3 млрд⁻¹–10 млн⁻¹, точность определения 10 %.

Пробы дождя и снега отбирали в тefлоновые кюветы размером 100×75 см и хранили до измерения в плотно закрытых тefлоновых сосудах. Величину pH измеряли стандартным лабораторным иономером И-120 с точностью 0.01.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Озон

Концентрация озона изменялась в интервале 0.5–110 млрд⁻¹; среднегодовое значение составляло около 19 млрд⁻¹ и оставалось постоянным в течение 4 лет. Такое значение характерно для средних широт Северного полу-

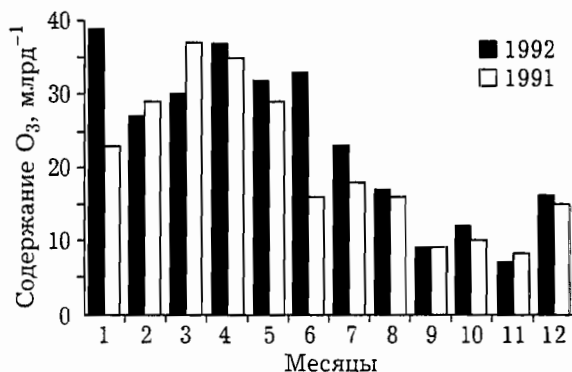


Рис. 1. Среднемесячные концентрации озона.

шария [4, 5]. Сезонные изменения концентрации озона показаны на рис. 1. Среднемесячная концентрация озона была наибольшей весной и наименьшей осенью. В январе и феврале концентрация озона несколько превышала обычно наблюдаемый уровень [6]. Такой сезонный ход концентрации озона в приземном слое воздуха связан с процессами глобальной циркуляции атмосферы и с крупномасштабным переносом озона из стратосферы.

Две типичные картины суточного хода концентрации озона – зимняя (ноябрь – февраль) и летняя (май – август) – показаны на рис. 2. Временной ход концентрации озона мало меняется от года к году: максимальные значения различаются не более чем в 2 раза. Атмосферные циклоны и антициклоны приводят к изменению концентрации озона в 2 раза в течение нескольких часов, и такие изменения могут сохраняться несколько дней. В целом суточные вариации озона сохраняют характер, типичный для данного времени года.

В конце весны и летом в жаркие безветренные дни наблюдались очень высокие концентрации озона (60–110 млрд⁻¹). Суточный ход

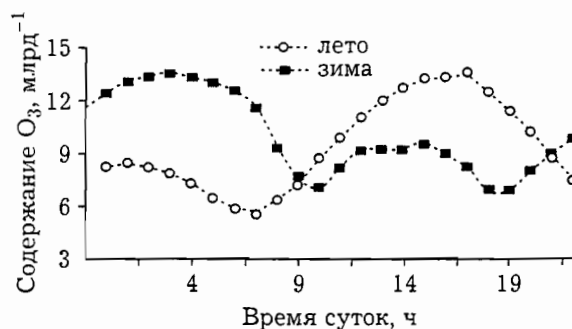


Рис. 2. Летний и зимний суточный ход концентрации озона.

[O₃] в такие дни показан на рис. 3. Такой тип суточного хода характерен для фотохимического смога. Максимальные концентрации составляли 110 млрд⁻¹ в 1990, 70 в 1991, 64 в 1992 и 56 млрд⁻¹ в 1993 г. Одной из причин такой динамики может быть уменьшение антропогенного загрязнения воздуха в Новосибирске в связи с уменьшением объемов производства в период 1992–1993 гг.

Для выявления возможных путей расходования озона в атмосфере было обращено внимание на дни с аномально низкой концентрацией O₃. Например, 23 ноября 1993 г. концентрация озона уменьшилась до 1 млрд⁻¹ (тогда как среднемесячная концентрация составляла 17 млрд⁻¹). Такое уменьшение концентрации озона нельзя объяснить его реакциями с газофазными компонентами воздуха, например с NO_x. Типичные концентрации оксидов азота в этот период составляли 25–50 млрд⁻¹ (NO) и 15–20 млрд⁻¹ (NO₂). Расчеты в соответствии с моделью фотохимической трансформации [7] показали, что при расходовании озона в реакциях с NO и NO₂ ожидаемый уровень O₃ должен примерно на порядок превышать наблюдавшееся значение. Одной из возможных причин такого расхождения может быть сток на аэрозоли. Для оценки возможности влияния атмосферного аэрозоля на концентрацию озона в ноябре 1993 г. были выполнены измерения концентрации аэрозоля. Фотохимические процессы зимой идут менее активно, что позволило выявить вклад гетерогенных процессов. Обнаружено, что аэрозоли влияют на концентрацию озона во время инверсии, когда метеорологические условия способствуют накоплению примесей в приземном слое воздуха. В такие периоды уменьшение концентрации озона в 5–10 раз

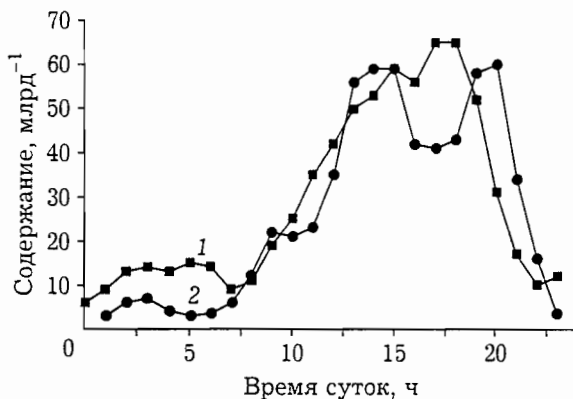


Рис. 3. Пример суточного хода концентрации озона с большим дневным максимумом.

сопровождается увеличением концентрации субмикронной фракции атмосферного аэрозоля. Проведено электронно-микроскопическое исследование образцов аэрозоля, отобранных в такой период. На поверхности аэрозольных частиц обнаружены низколетучие углеводороды. Можно предположить, что взаимодействие озона с такими аэрозольными частицами может служить эффективным каналом вывода озона из атмосферы.

Другой тип взаимоотношений озона и аэрозолей наблюдался летом во время фотосмога. В дневное время рост концентрации озона сопровождался увеличением концентрации аэрозоля (размер частиц 2–200 нм). Можно предположить, что вместе с другими загрязнителями озон индуцирует образование аэрозолей. Такое поведение озона наблюдалось при лабораторном моделировании аэрозолеобразования паров галоидбензолов в воздухе под действием УФ-излучения [8].

Формальдегид

Типичный суточный ход концентрации формальдегида в разные времена года показан на рис. 4. Эти результаты соответствуют литературным данным о концентрации формальдегида и других карбониллов в воздухе городов [9] (табл. 1).

Летом в безветренные дни концентрации формальдегида составляли 1.2–72 млрд⁻¹. Наибольшие концентрации формальдегида наблюдались вдоль автодорог с интенсивным движением транспорта, особенно на перекрестках и вблизи остановок. Помимо автотранспорта, важным источником формальдегида была местная котельная, работающая на природном газе. Сравнительные измерения концентрации формальдегида с подветренной и наветренной стороны котельной (0.338 и 0.046 млрд⁻¹ соответственно) показали, что содержание формальдегида в выбросах котельной близко к таковому в выхлопах автотранспорта. Таким образом, главными источниками загрязнения воздуха Академгородка формальдегидом являются автотранспорт и котельная.

Карту пространственного распределения формальдегида по исследуемой территории

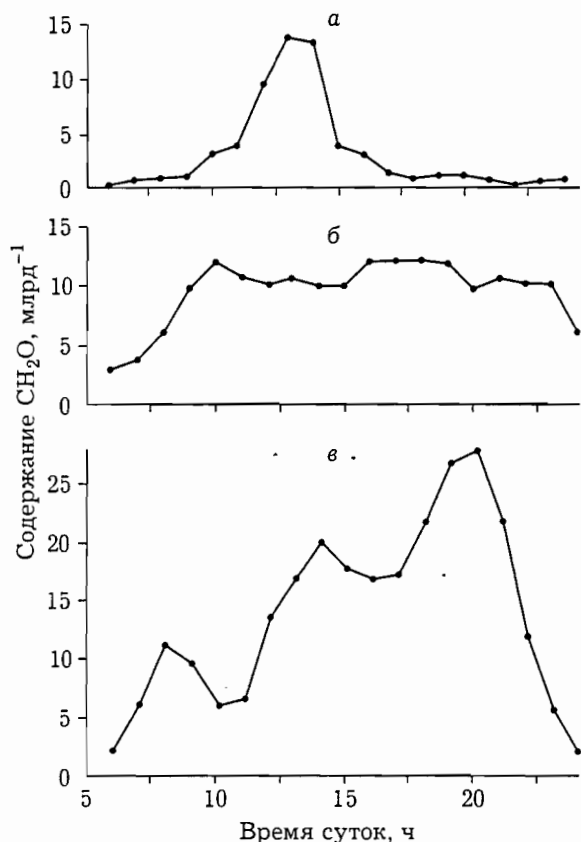


Рис. 4. Суточный ход концентрации формальдегида: а – зима, б – осень и весна, в – лето.

получали путем одновременного отбора проб в разных точках в ясную безветренную погоду. Показано, что содержание формальдегида определяется условиями накопления и рассеивания примесей. Сравнение с метеорологическими данными показало, что повышенные концентрации формальдегида наблюдались при юго-восточном ветре. Для облегчения интерпретации этих данных была построена гистограмма по направлениям ветра. Сопоставлением с результатами сценарных числен-

ТАБЛИЦА 1

Концентрация формальдегида и других карбонил в воздухе некоторых городов [9]

Город	Концентрация, млрд ⁻¹	
	CH ₂ O	Другие карбонилы
Токио	1–24	3–58
Сеул	15–48	2–5 (CH ₃ CHO)
Новосибирск	0.2–105	2–15 (CH ₃ CHO, C ₆ H ₅ CHO)
Кемерово	7–67	15–1000 (CH ₃ CHO, CH ₃ COCH ₃)
Москва	27–185	
Париж	2–14	1–11 (CH ₃ CHO)

ных расчетов распространения и трансформации примесей [7] показано, что зависимость концентрации формальдегида от направления ветра связана с динамикой перемещения примесей над территорией Новосибирска; в частности, перенос загрязненных воздушных масс из города вызывает увеличение содержания CH₂O в лесном массиве. Такой вывод был проверен экспериментально – выполнены измерения в лесных массивах, которые показали, что там в самом деле иногда наблюдаются повышенные концентрации формальдегида, причем такие повышения не удастся объяснить мощностью только местных источников. Причиной наблюдаемого увеличения концентрации CH₂O может быть его образование при атмосферном фотоокислении углеводородов, присутствующих в переносимых загрязненных воздушных массах [7].

На рис. 5 показаны концентрации формальдегида в полуденный максимум, усредненные по месяцам (среднемесячные максимумы) с апреля 1989 г. по декабрь 1992 г. Общая тенденция – снижение концентрации формальдегида от 1990 к 1992 г. Отдельные измерения, выполненные в последующие годы (1993–1996 гг.), показали, что с 1994 г. дневные максимумы концентрации формальдегида стали снова возрастать. Это наблюдение находится в соответствии с поведением озона в этот период. Таким образом, концентрации как CH₂O, так и O₃ подвержены антропогенному влиянию.

Помимо формальдегида определяли концентрации и других карбонил. В среднем концентрация ацетальдегида составляла 10–15% от уровня формальдегида, бензальдегида и акролеина – не более 1%. В специаль-

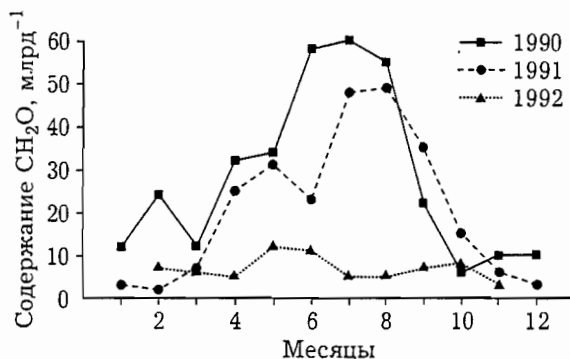


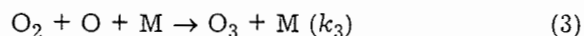
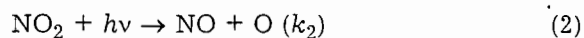
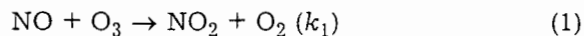
Рис. 5. Дневные максимумы концентрации CH₂O, усредненные по каждому месяцу.

ных опытах было показано, что примерно такое же соотношение карбониллов наблюдается в выхлопах автотранспорта.

Оксиды азота

Сезонные изменения концентраций оксидов азота показаны на рис. 6. Наибольшие концентрации NO_x наблюдались зимой и летом (некоторые дневные максимумы достигали 60 млрд^{-1} (NO_2) и 90 млрд^{-1} (NO)). Весной и осенью концентрации оксидов азота были меньше, чем летом и зимой. Причиной может быть неустойчивый характер погоды в межсезонье, способствующий рассеиванию примесей. Зимний максимум связан с выбросами котельных в отопительный период, тогда как летний максимум имеет четкую корреляцию с увеличением интенсивности движения автотранспорта в это время года. Что касается суточного хода концентрации оксидов азота, то ее увеличение наблюдалось при устойчивой безветренной погоде, достигая максимума в послеобеденное время.

В соответствии с подходом, предложенным в [10], оценено расстояние до источника оксидов азота в предположении фотохимического механизма трансформации примесей (реакции (1), (2)).



Приближенное уравнение, описывающее процесс окисления NO в атмосфере, можно записать следующим образом:

$$[\text{NO}_2]/([\text{NO}] + [\text{NO}_2]) = (k_2/(k_1[\text{O}_3]) + 1)^{-1} \times (1 - \exp(-k_1[\text{O}_3]x/u))$$

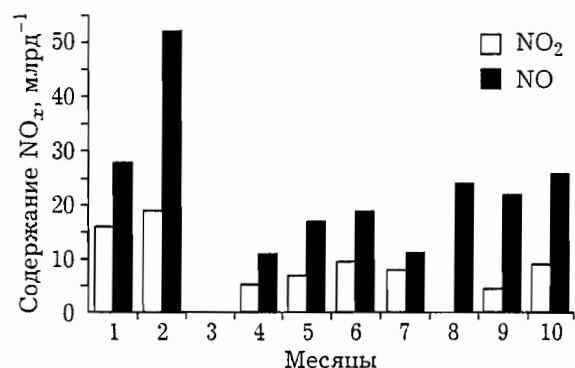


Рис. 6. Годовой ход концентрации NO_x .

где x – расстояние от источника оксидов азота, u – скорость ветра; $k_1 = 29 \text{ ppm}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$, $k_2 = 0.25 \text{ мин}^{-1}$.

Наши измерения показали, что отношение NO_2/NO_x обычно находится в пределах 0.3–0.8. Принимая во внимание концентрацию озона ($15\text{--}20 \text{ млрд}^{-1}$) и скорость ветра ($5\text{--}15 \text{ м/с}$) и предполагая, что из источника поступает в основном NO ($\sim 95\%$), получаем, что расстояние от источника оксидов азота до места отбора проб составляет 2–10 км. Этот результат показывает, что вклады местных котельных и автотранспорта сопоставимы.

Пространственное распределение NO_x более однородно, чем в случае формальдегида. Это также подтверждает, что оксиды азота переносятся из источника, удаленного на некоторое расстояние.

Кислотность атмосферных осадков

Измерения, выполненные в 1991–1992 гг., показали, что кислотные выпадения не характерны для данной территории. Данные по кислотности дождей были сгруппированы по направлениям ветра. Оказалось, что при северном и северо-западном ветре pH дождевой воды составляет в среднем 5.40 ± 0.30 , тогда как при южном – 6.99 ± 0.14 .

Для свежего падающего снега при преобладающем северном ветре среднее значение pH составляло 5.3, при южном – 6.7. Кислотность снега при лежании постепенно уменьшается: его pH в лесных массивах в среднем 7.05, а вблизи автодорог – 8.2.

На кислотность осадков влияют ближайшие источники загрязнения воздуха, в том числе щелочные выбросы (оксид кальция, карбонаты, силикаты в виде пыли) цементного производства, расположенного в Искитиме. Это было проверено при отборе проб вдоль автодороги Новосибирск – Черепаново. При удалении от Искитима в обе стороны происходит уменьшение pH осадков.

Таким образом, кислые дожди не характерны для Сибири. Учитывая тот факт, что выбросы промышленными предприятиями оксидов азота и серы (ответственных за кислые дожди по всей Западной Европе) по своим масштабам вполне сравнимы с европей-

скими [11], можно предположить, что наблюдаемые значения pH связаны с нейтрализацией NO_x и SO_x щелочными примесями.

Некоторые нетипичные ситуации

В целом суточные и сезонные изменения концентрации исследованных загрязнителей носят устойчивый характер. Наибольшие вариации связаны с переносом воздушных масс и с перемещением атмосферных фронтов. Однако бывают ситуации, когда наблюдаемые изменения нельзя объяснить метеорологическими параметрами. Так, например, 18 июля 1992 г. наблюдалась чрезвычайно малая концентрация озона и формальдегида, что не характерно для этого времени года. При этом концентрации NO_x оставались на обычном уровне. К полудню прошел дождь с pH дождевой воды около 8. Сразу после дождя концентрация озона начала возрастать и быстро достигла обычного значения. Можно предположить, что такое необычное поведение загрязнителей было связано с присутствием в воздушных массах азотсодержащих примесей (например, аминов или гидразинов), которые не характерны для атмосферы региона. Эти примеси эффективно взаимодействовали с озоном и формальдегидом, а затем были выведены из атмосферы благодаря дождю.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Вариации, тенденции изменения и взаимозависимости концентраций O_3 , CH_2O , NO_x , аэрозолей, а также кислотность осадков в Новосибирском академгородке типичны для среднеширотной территории с резко конти-

нентальным климатом. Показано, что кислые дожди для Сибири не характерны. Смоговые ситуации наблюдаются изредка, в основном в жаркую безветренную погоду летом. Временной ход концентраций исследованных ингредиентов определяется сочетанием гидрометеорологических факторов и мощностью локальных источников загрязнения, которую можно в целом охарактеризовать как среднюю. Вклады первичных и вторичных источников были оценены при помощи трехмерной динамической модели.

Авторы благодарят проф. В. В. Пененко и проф. А. Е. Алояна за предоставление созданных ими расчетных моделей, а также С. Э. Пашенко, И. А. Полухину и Н. Д. Кузнецову за участие в измерениях.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 J. G. Calvert (Ed.), *The Chemistry of the Atmosphere: Its Impact on Global Change*, Blackwell Sci. Publ., Oxford, 1994.
- 2 J. H. Seinfeld, *Atmospheric Chemistry and Physics of Air Pollution*, J. Wiley, New York, 1986, p. 129-133.
- 3 G. I. Skubnevskaya, G. G. Dultseva, *J. Ecol. Chem.*, 3, 2 (1994) 133.
- 4 S. A. Penkett (Ed.), *Atmospheric Environ.*, 25A, 9 (1991).
- 5 J. Staehelin, W. Schmidt, *Ibid.*, 25A, 9 (1991) 1739.
- 6 Е. Л. Александров, Л. Л. Кароль, Л. Р. Ракипова и др., *Атмосферный озон и глобальные изменения климата*, Гидрометеиздат, Ленинград, 1982, с. 12-14.
- 7 А. Е. Алоян, В. В. Пененко, N. M. Bazhin, G. I. Skubnevskaya, *Proc. WMO Conf. on Air Pollution Modelling and its Applications*, Leningrad, 19-24 May, 1986, Vol. 2, WMO/TD No. 187, pp. 57-66.
- 8 S. N. Dubtsov, G. I. Skubnevskaya, K. P. Kutzenogii, *J. Aerosol Sci.*, 23, 2 (1992) 181.
- 9 В. А. Исидоров, *Органическая химия атмосферы*, Химия, Санкт-Петербург, 1992.
- 10 L. H. J. M. Janssen, J. H. A. van Wakeren, H. van Duuren, A. J. Elshout, *Atmospheric Environ.*, 22, 1 (1988) 41.
- 11 *Атмосфера: Справочник*, Гидрометеиздат, Ленинград, 1991, с. 464.