

© Л.Р. АСФАНДИЯРОВА, А.А. ПАНЧЕНКО,
Г.В. ЮНУСОВА, Е.А. ЯМЛИХАНОВА
asfand_lilya@mail.ru, aalina-8706@rambler.ru

УДК 504.054

**ЭКОЛОГИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СОДЕРЖАНИЯ ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ
ВЕЩЕСТВ В ВОЗДУШНОМ БАССЕЙНЕ ПРОМЫШЛЕННОГО ГОРОДА
(НА ПРИМЕРЕ ОКСИДОВ АЗОТА В Г. СТЕРЛИТАМАК РЕСПУБЛИКИ БАШКОРТОСТАН)**

АННОТАЦИЯ. Выработан научный подход к решению экологических проблем промышленных центров. Проведена интегральная оценка существующего состояния воздушного бассейна промышленного города на основе анализа данных наблюдений за загрязнением атмосферного воздуха оксидами азота; установлены источники и факторы, определяющие их содержание в атмосферном воздухе. Данный анализ показан на примере оксидов азота, так как данные вещества являются общераспространенными во всех промышленных городах.

Показан анализ динамики их содержания в воздушном бассейне города, основанный на исследовании данных системы наблюдений за состоянием атмосферного воздуха, мониторинга загрязнения снежного покрова, математической и статистической обработке большого объема фактического материала, использован метод анализа временных рядов для установления структуры ряда. Установлено наличие повышающего тренда во временном ряду оксидов азота, существенного вклада сезонной и случайной компонент, статистически значимой связи между содержанием оксидов в атмосферном воздухе и снеговом покрове города. Рассчитан коэффициент трансформации для этих веществ, по которому можно объяснить динамику их содержания в летний и зимний периоды. Полученные результаты достаточно репрезентативны и имеют широкую область применения.

SUMMARY. A scientific approach to solving environmental problems of industrial centers has been developed. An integrated assessment of existing state of the air basin of an industrial city on the basis of the analysis of observational data on air pollution with nitrogen oxides has been made; sources and factors determining their content in the air have been determined. This analysis is shown in the example of nitrogen oxides, since these substances are common in all industrialized cities.

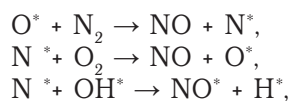
The article shows the analysis of the dynamics of their content in the air of the city, based on the research data of observations of the air pollution state, monitoring of the snow cover pollution, mathematical and statistical processing of a large amount of factual material, we have used the method of time series analysis to determine the structure of one series. The presence of the increasing trend in the time series of nitrogen oxides, significant contribution of seasonal and random components, statistically significant connection between the content of oxides in the air and the snow cover of the city have been determined. The coefficient of transformation of these substances, which can explain the dynamics of their content in the summer and winter periods has been calculated. The obtained results are sufficiently representative and have a wide application scope.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА. Корреляция, снежный мониторинг, оксиды азота, временные ряды, трансформация.

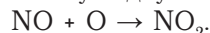
KEY WORDS. Correlation, nitrogen oxides, snow monitoring, time series, transformation.

Город Стерлитамак — крупный промышленный центр республики Башкортостан. Негативное воздействие на состояние атмосферного воздуха оказывают более 120 природопользователей, от стационарных источников которых в атмосферный воздух поступает 181 наименование загрязняющих веществ. Двуокись азота представляет собой один из приоритетных воздушных загрязнителей города Стерлитамак, образующихся в процессе горения, относится к 3 классу опасности, обладает токсическим эффектом. Оксид и диоксид азота имеют разные максимально-допустимые концентрации (ПДК): ПДК NO = 0,4 мг/м³, ПДК NO₂ = 0,085 мг/м³, т.е. диоксид азота в 4,7 раз токсичнее оксида азота. Оксиды участвуют в образовании вторичных загрязняющих веществ. В связи с этим контроль его содержания в воздушном бассейне города, анализ полученных данных и принятие мер по снижению его негативного воздействия на воздушный бассейн города являются особенно важными.

В настоящее время выбросы оксидов азота от антропогенных источников (промышленные предприятия и автотранспорт) в воздушный бассейн города составляют более 8000 т/год, из них на выбросы теплоэлектроцентралей (при сжигании топлива) приходится более 40%, на автотранспорт — около 37%. Источниками образования оксидов азота является молекулярный азот воздуха, используемый в качестве окислителя при горении, и азотсодержащие компоненты топлива [1]. Топливный монооксид азота образуется при деструкции и окислении органических азотсодержащих соединений, входящих в состав топлива:



Оксид азота всегда способствует двуокиси азота:



Сочетание NO и NO₂ принято называть оксидами азота (NO_x). В уходящих газах монооксид азота NO составляет 95-99% общего выброса NO_x, в то время как содержание более токсичного диоксида азота NO₂ не превышает 1-5%. После выброса дымовых газов в атмосферу под воздействием природных факторов большая часть NO впоследствии окисляется до NO₂ с озоном и другими окислителями [2].

Контроль за содержанием диоксида азота осуществляется на 5 стационарных постах Государственной лаборатории мониторинга загрязнения атмосферы (ЛМЗА). Наибольшие его концентрации фиксируются в непосредственной близости от северной промышленной зоны, и вблизи автодороги.

Дополнительно с целью исследования пространственного распределения оксидов азота в воздушной среде города нами проведен мониторинг снежного покрова [3]. Были отобраны пробы снега в 21 точке различных функциональных участках города и в фоновой точке в 40 км от него. Анализ показал неравномерность содержания оксидов азота, обусловленную воздействием антропогенных источников [4].

Техногенные зоны загрязнения нитрат-ионами имеют определенную взаимосвязь. Максимальное их содержание в снежном покрове отмечается на уровне 56 мг/л на территории, непосредственно прилегающей к автомагистрали. Вблизи предприятий топливно-энергетического и химического комплексов (т. № 1, 2) превышение нитрат-ионов в снежном покрове в 20-24 раз выше фона. Наличие повышенных концентраций нитратов (до 15,6 мг/л) в жилой зоне (т. № 6, 11, 12, 13) свидетельствует о широком техногенном ареале рассеивания оксидов азота в воздушном бассейне города. Минимальные концентрации нитратов наблюдаются в районах поселка Первомайский, находящемся за пределами города (2 мг/л).

Анализ парной корреляции «данные снежного мониторинга — данные стационарных постов» по данным за зимний период 2011-2012 гг. показал, что наибольшая зависимость наблюдается по оксидам азота, коэффициент корреляции для которых $r = 0,85$. Согласно критериям оценок зависимостей наблюдается сильная положительная зависимость, т.е. увеличение нитрат-ионов в снежном покрове напрямую связано с увеличением оксидов азота в атмосферном воздухе города. На рисунке 1 представлено корреляционное поле зависимости «оксиды азота в воздухе — нитрат-ионы в снежном покрове».



Рис. 1. Корреляционное поле зависимости «оксиды азота в воздухе — нитрат-ионы в снежном покрове»

Анализ суточных концентраций показывает, что в период НМУ концентрация оксида азота повышается, при отсутствии — снижается [5]. При этом также замечено, что в период повышения концентраций озона снижаются концентрации оксида азота, являющегося предшественником озона, и наоборот. Корреляционный анализ выборки временного ряда диоксида азота показал, что наибольшая зависимость (75%) концентраций диоксида азота наблюдается от скорости ветра.

Динамика содержания оксидов азота в воздушном бассейне г. Стерлитамак представлена в таблице 1 [6].

Таблица 1

Динамика накопления оксидов азота в воздушном бассейне г. Стерлитамак

Концентрация в атмосферном воздухе, мг/м ³	Год						
	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012
диоксид азота	0,055	0,051	0,054	0,048	0,049	0,038	0,036
оксид азота	0,029	0,036	0,033	0,029	0,019	0,029	0,019

Коэффициент корреляции содержания оксидов составил 0,85. Учитывая климатические особенности г. Стерлитамак, данные мониторинга загрязнения воздушного бассейна, можно сделать вывод, что в условиях данного города наблюдается озон-диффузный и радикально-смоговый механизм трансформации NO_x [7]. Оксиды азота связаны между собой посредством коэффициента трансформации (далее КТ) оксида азота в диоксид азота:

$$\text{КТ} = \frac{[\text{NO}_2]}{[\text{NO}_x]},$$

где $[\text{NO}_x] = [\text{NO}_2] + [\text{NO}]$.

Общепринятая степень трансформации NO в NO_2 составляет 80% [8]. Анализом содержания оксидов азота в воздушном бассейне г. Стерлитамак определена зависимость степени трансформации оксидов азота от времени года, на основе которого можно предложить употреблять переменный коэффициент степени трансформации оксидов азота для предприятий г. Стерлитамак, изменяющийся от 70% зимой до 86% летом.

Результаты исследования подтвердили положение о том, что полной трансформации оксида азота в диоксид фактически не наблюдается, поэтому в расчетах рассеивания оксидов азота в атмосферном воздухе нужно учесть частичную степень трансформации оксида азота в диоксид [9].

На основе значений коэффициентов трансформации можно объяснить, почему для летнего периода величина уровня загазованности значительно не различается от зимнего времени года, несмотря на существенное сокращение выбросов оксидов азота в атмосферу. Прохладное время года характеризуется перегрузкой теплоэлектростанции, близкой к номинальной, и, следовательно, максимальными выбросами исследуемых ингредиентов [10]. Однако, применительно к г. Стерлитамак установлено, что основными причинами завышенного вклада в летнее время являются более высокая, нежели зимой, степень трансформации оксидов азота, достигающая 86%, и пониженный подъем дымовых факелов, в итоге приземные концентрации растут.

Таким образом, при очень низких концентрациях оксида азота (0,002-0,004 мг/м³) значения коэффициента трансформации велики (до 86%), при высоких концентрациях оксида азота значение коэффициента трансформации снижается.

С целью определения структуры временного ряда оксидов азота нами была проведена статистическая обработка данных и анализ временных рядов содержания оксидов азота в воздушном бассейне (табл. 2).

Временной ряд оксидов азота представляет собой последовательность среднемесячных концентраций загрязняющих веществ в воздушной среде города Стерлитамак за 10-летний период. Размер выборки составляет 132 значения.

Таблица 2

Результат статистического анализа временных рядов

Показатель ряда	Значение, мг/м ³	
	Оксид азота	Диоксид азота
Среднее	0,0359	0,0578
Дисперсия	0,0007	0,0002
Минимум	0,003	0,032
Максимум	0,172	0,103
Мода	0,020	0,050
Медиана	0,026	0,056
Процентиль 25% (Q1)	0,02	0,0488
Процентиль 75% (Q2)	0,0433	0,067
ПДКс.с.	0,060	0,040
ПДКм.р.	0,400	0,200

Учитывая, что ПДКс.с. для оксида азота составляет 0,080 мг/м³, превышений нет. Для диоксида азота установлено превышение среднегодовой концентрации почти в 1,5 раза, минимальное значение близко к предельно-допустимой концентрации, следовательно, можно говорить о долговременном присутствии в воздушном бассейне диоксида азота с содержанием выше нормы: в 50% случаях содержание диоксида азота составляет от 1,2 — 1,7 ПДКс.с.

Отмечено наличие повышающей тенденции во временных рядах: для оксидов азота наиболее высоким оказался коэффициент автокорреляции первого порядка. Указанное свидетельствует о повышении фоновых концентраций оксидов азота в городе.

Структура временных рядов оксидов азота представлена в табл. 3.

Таблица 3

Структура временного ряда оксидов азота

Составляющие компоненты	Значение, %	
	NO	NO ₂
Трендовая	9,98	1,13
Сезонная	34,40	47,79
Случайная	55,61	51,08

Также установлено, что случайная составляющая имеет наибольший вклад в значение концентрации оксидов азота (55,61% для NO, 51,08% для NO₂); сезонная компонента также имеет существенный вклад (34,40% для NO, 47,79% для NO₂). Таким образом, на содержание оксидов азота существенное влияние оказывают случайные события (залповые выбросы, пусковые операции, метеорологические условия) и сезонные явления (коэффициент трансформации, более интенсивное выделение оксидов азота в зимний период времени).

Проведенный нами анализ на примере оксидов азота достаточно прост и позволяет понять динамику и поведение веществ в атмосфере, а также принимать обоснованные административные решения в области экологической безопасности, градостроительстве, разрабатывать эффективные мероприятия по снижению уровня загрязнения атмосферного воздуха.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ежегодник состояния загрязнения атмосферного воздуха на территории деятельности ГУ «Башкирское УГМС» за 2004-2009 гг. ГУ «Башкирское УГМС», 2004-2009 гг.
2. Методическое пособие по расчету, нормированию и контролю выбросов загрязняющих веществ в атмосферный воздух (введено в действие письмом Ростехнадзора от 24 декабря 2004 г. № 14-01-333).
3. Асфандиярова Л.Р., Панченко А.А., Галимова Г.В., Ямлиханова Е.А., Измest'ева М.И., Забиров Т.З. Оценка негативного воздействия на окружающую среду антропогенных факторов с использованием мониторинга снежного покрова на примере г. Стерлитамак Республики Башкортостан // Нефтегазовое дело. 2012. № 2. С. 143-147.
4. Миркин Б.М., Наумова Л.Г., Ибатуллин У.Г. Экология Башкортостана: Учебник для средних профессиональных учебных заведений. Изд. 2-е, доп. Уфа, 2005.
5. Бикбулатов И.Х., Асфандиярова Л.Р., Панченко А.А. Анализ и прогнозирование уровня загрязнения воздушного бассейна города Стерлитамак Республики Башкортостан // Нефтегазовое дело. 2012. № 2. С. 140-143.
6. Бикбулатов И.Х., Асфандиярова Л.Р., Панченко А.А. Влияние антропогенных факторов на состояние воздушного бассейна г.Стерлитамака // Экология и промышленность России. 2012. Апрель. С. 54-55.
7. Доклад о состоянии окружающей среды г. Стерлитамак за 2011 г. Стерлитамак: Стерлитамакское территориальное управление Минэкологии Республики Башкортостан, 2012.
8. Аллянова В.А. Оценка загрязненности атмосферного воздуха промышленного центра на основе статистических моделей (на примере города Ульяновска). Дисс.... канд. техн. наук. г. Ульяновск: Ульяновский государственный университет, 2003. 189 с.
9. Руководство по контролю загрязнения атмосферы. РД 52.04.186-89. М.: Госкомгидромет СССР, 1991. 693 с.
10. Робинсон Э. Распределение и превращение загрязняющих атмосферу веществ. Л.: Гидрометеиздат, 1988. 536 с.

REFERENCES

1. *Ezhegodnik sostojanija zagrijaznenija atmosfernogo vozduha na territorii dejatel'nosti GU «Bashkirskoe UGMS» za 2004-2009 gg.* [Annual report on the state of air pollution on the activity area of «Bashkir Directorate for Hydrometeorology and Environmental Monitoring» from 2004 to 2009]. Ufa, 2004-2009. (in Russian).
2. *Metodicheskoe posobie po raschetu, normirovaniju i kontrolju vybrosov zagrijaznjajushhih veshhestv v atmosfernyj vozduh (vvedeno v dejstvie pis'mom Rostehnadzora ot 24 dekabrja 2004 g. № 14-01-333)* [Guidance manual on estimation, regulation and control of pollution emissions into the atmosphere (implemented by the letter of Federal Service of Environmental, Technological and Nuclear Supervision, December 24th, 2004. № 14-01-333)]. (in Russian).
3. Asfandijarova, L.R., Panchenko, A.A., Galimova, G.V., Jamlihanova, E.A., Izmet'eva, M.I., Zabirov, T.Z. Assessment of the negative impact of anthropogenic factors on the environment by means of snow cover monitoring in the case of Sterlitamak, Bashkortostan. *Neftegazovoe delo — Oil and Gas Engineering*. 2012. №2. Pp. 143-147. (in Russian).
4. Mirkin, B.M., Naumova, L.G., Ibatullin, U.G. *Jekologija Bashkortostana: Uchebnik dlja srednih professional'nyh uchebnyh zavedenij. Izd. 2-e, dop.* [Bashkortostan Ecology: Textbook for secondary vocational schools. Ed. 2nd, complementary]. Ufa, 2005. (in Russian).
5. Bikbulatov, I.H., Asfandijarova, L.R., Panchenko, A.A. Analysis and forecasting of the level of air pollution in the city of Sterlitamak, Bashkortostan. *Neftegazovoe delo — Oil and Gas Engineering*. 2012. № 2. Pp. 140-143. (in Russian).

6. Bikbulatov, I.H., Asfandijarova, L.R., Panchenko, A.A. Anthropogenic influence on the state of the air basin of Sterlitamak. *Jekologija i promyshlennost' Rossii — Ecology and Industry of Russia*. 2012. April. Pp. 54-55. (in Russian).

7. *Doklad o sostojanii okruzhajushhej sredy g. Sterlitamak za 2011 g.* [Report on the state of Sterlitamak environment for 2011]. Sterlitamak, 2012. (in Russian).

8. Alljanova, V.A. *Ocenka zagriznennosti atmosfernogo vozduha promyshlennogo centra na osnove statisticheskikh modelej (na primere goroda Ul'janovska)* (diss. kand.) [Assessment of air pollution of an industrial center based on statistical models (the case of the city of Ulyanovsk) (Cand. Diss.). Ulyanovsk, 2003. 189 p. (in Russian).

9. *Rukovodstvo po kontrolju zagriznenija atmosfery. RD 52.04.186-89* [Guidelines for the control of air pollution. Guiding document 52.04.186-89]. Moscow, 1991. 693 p. (in Russian).

10. Robinson, Je. *Raspredelenie i prevrashhenie zagriznjajushhih atmosferu veshhestv* [Distribution and transformation of air pollutants]. Leningrad, 1988. 536 p. (in Russian).