
Розділ 2. Основи природокористування та безпека життєдіяльності

УДК 504.38

МОНІТОРИНГ АТМОСФЕРНОГО ПОВІТРЯ. ПРОБЛЕМИ МОДЕЛЮВАННЯ І ПРОГНОЗУВАННЯ

В.В. Трофімович, канд. техн. наук, проф.

О.С. Волошкіна, д-р техн. наук, проф.

М.М. Фандікова

І.В. Клімова, канд. техн. наук, доц.

Н.Є. Журавська

(Київський національний університет будівництва та архітектури)

У складі речовин, які визначають високій рівень забруднення багатьох міст України, присутні формальдегід, діоксин азоту та аерозолі (пил). При цьому формальдегід відсутній у викидах пересувних джерел і в незначній кількості присутній у викидах стаціонарних джерел. У деяких містах (Донецьк, Київ, Луцьк) концентрація формальдегіду змінюється закономірно протягом року з найбільшим вмістом у теплий період року. Така закономірність співпадає із зміною середньомісячних температур і відповідає кількості сонячних і похмурих днів. Спостереження дає можливість зробити припущення про фотохімічне походження формальдегіду, розглядати його як індикатор забруднення, з можливістю прогнозування стану екологічної безпеки атмосферного повітря.

В составе веществ, определяющих уровень загрязнения атмосферы многих городов Украины, присутствует формальдегид, диоксид азота и пыль. При этом формальдегид отсутствует в выбросах подвижных источников и в незначительном количестве присутствует в выбросах стационарных источников. В некоторых городах (Донецк, Киев, Луцк) концентрация формальдегида изменяется закономерно в течение года с наибольшим значением в теплый период. Такая закономерность совпадает со сменой среднемесячных температур и соответствует количеству солнечных и пасмурных дней. Наблюдения дают возможность сделать предположение о

© В.В. Трофімович, О.С. Волошкіна, М.М. Фандікова, І.В. Клімова, Н.Є. Журавська, 2012

Розділ 2. Основи природокористування та безпека життєдіяльності

фотохимическом происхождении формальдегида и рассматривать его как индикатор загрязнения с возможностью прогнозирования состояния экологической безопасности атмосферного воздуха.

High level of chemicals such as formaldehyde, nitrogen oxide and all kind of dust are present in the atmosphere of most of the cities of Ukraine. However there is no formaldehyde found in general sources of air pollution like stationary sources (power plants) and mobile sources (motor vehicles) emissions. Studies in large cities like Kiev, Donetsk or Luchk show that formation and concentration of formaldehyde in atmosphere changing from low to high depends of weather, amount of sunny and cloudy days and time of the year as a result of photochemical reaction. The presence of formaldehyde in the atmosphere can be assumed as a safety indicator of air pollution and can be used prognose function.

Система управління антропогенним впливом на метеорологічні і екологічні показники атмосфери вимагає здійснення моніторингу необхідних геохімічних характеристик. Роль і місце моніторингу в системі майже 30 років тому було визначено Ю.А. Ізраєлем (1975р. – 1984р.) [8].

Концептуально в ході моніторингу відстежуються зміни показників якості навколишнього середовища за попередній період до теперішнього часу, досліджується можливість моделювання процесів і їх прогнозування.

Спостереження за забрудненням атмосфери в Україні здійснюється кількома суб'єктами діяльності. Державним комітетом статистики (Держкомстатом) узагальнюється звітність суб'єктів господарювання про відходи, які викидаються в атмосферу.

На стаціонарних постах Державної гідрометеорологічної служби (150...160 постів) Міністерством надзвичайних ситуацій (МНС) та вибірково на джерелах викидів Державною екологічною інспекцією Міністерства екології та природних ресурсів України (Мінекології) здійснюється контроль за вмістом найбільш поширених і найбільш небезпечних речовин в атмосферному повітрі.

На селітебних територіях якість атмосферного повітря контролює санітарно – епідемічна служба Міністерства охорони здоров'я (МОЗ).

Узагальнюються результати спостережень у вигляді Національних доповідей Мінекології і Статистичних щорічників Держкомстату. Динаміка вибірково по останнім рокам і склад викидів забруднюючих речовин в атмосферне повітря представлені в таблиці 1 [5,6,7].

Валові обсяги викидів можуть стати підставою для кількох напрямків аналізу. По-перше, як характеристика існуючих технологій, в т.ч. питомих відходів на одиницю продукції. По-друге, як характеристика стану основних фондів і деяких складових показників конкурентоздатності, які впливають на стан економіки. По-третє, про рівень підготовки кадрів для сучасних технологій [11,13].

Викиди забруднюючих речовин (тис. т)

	1990	1995	2000	2005	2009	2010
Викиди забруднюючих речовин у повітря - всього	15549,4	7483,5	5908,6	6615,6	6442,9	6678,0
У тому числі стаціонарними джерелами забруднення	9439,1	5687,0	3959,4	4464,1	3928,1	4131,6
З них діоксиду сірки	2782,3	1639,1	976,6	1119,5	1235,2	1206,3
Діоксид азоту	760,8	423,8	320,0	343,7	279,2	310,5
Метан з іншими вуглеводнями	261,6	235,2	179,7	811,1	840,7	844,8
Неметанові леткі органічні сполуки	200,4	313,0	263,8	91,1	66,9	66,0
Пересувними джерелами забруднення	6110,3	1796,5	1949,2	2151,5	2514,8	2546,4
З них діоксиду сірки			8,2	13,3	27,5	28,9
Діоксид азоту		...106,5	120,6	180,2	282,9	293,2
Оксид вуглецю		...1426,8	1546,2	1654,7	1872,0	1888,1
Неметанові леткі органічні сполуки				5,4	291,6	293,3
сажа			7,2	13,4	30,4	32,4

Аналіз та оцінювання поточних змін забруднення атмосфери

У джерелах [5,6] представлені зведення спостережень по містах Північного, Східного, Центрального, Південного та Західного регіонів України. Розглянуті середні концентрації пилу, діоксиду азоту, формальдегіду, фенолу, фтористого водню, оксиду вуглецю, хлористого водню.

Перші три забруднювачі виявилися найбільш поширеними і найбільш значними і тому визнані як пріоритетні в усіх регіонах. На рис.1, 2, 3, 4, 5 вибірково представлені середньомісячні концентрації формальдегіду і оксиду азоту за 2008-2009 рр.

Звертає увагу те, що концентрації формальдегіду (рис. 1) в містах Донецьк, Київ, Луцьк мають характер регулярної періодичності, в містах Сєверодонецьк, Рубіжне, Лисичанськ (рис. 2) мають лінійний характер, в містах Одеса, Херсон, Хмельницький (рис. 3, 4) скоріше мають випадковий характер.

Концентрації діоксиду азоту стабільно перевищують ГДК, а середньомісячна динаміка має лінійний або випадковий характер.

Розділ 2. Основи природокористування та безпека життєдіяльності

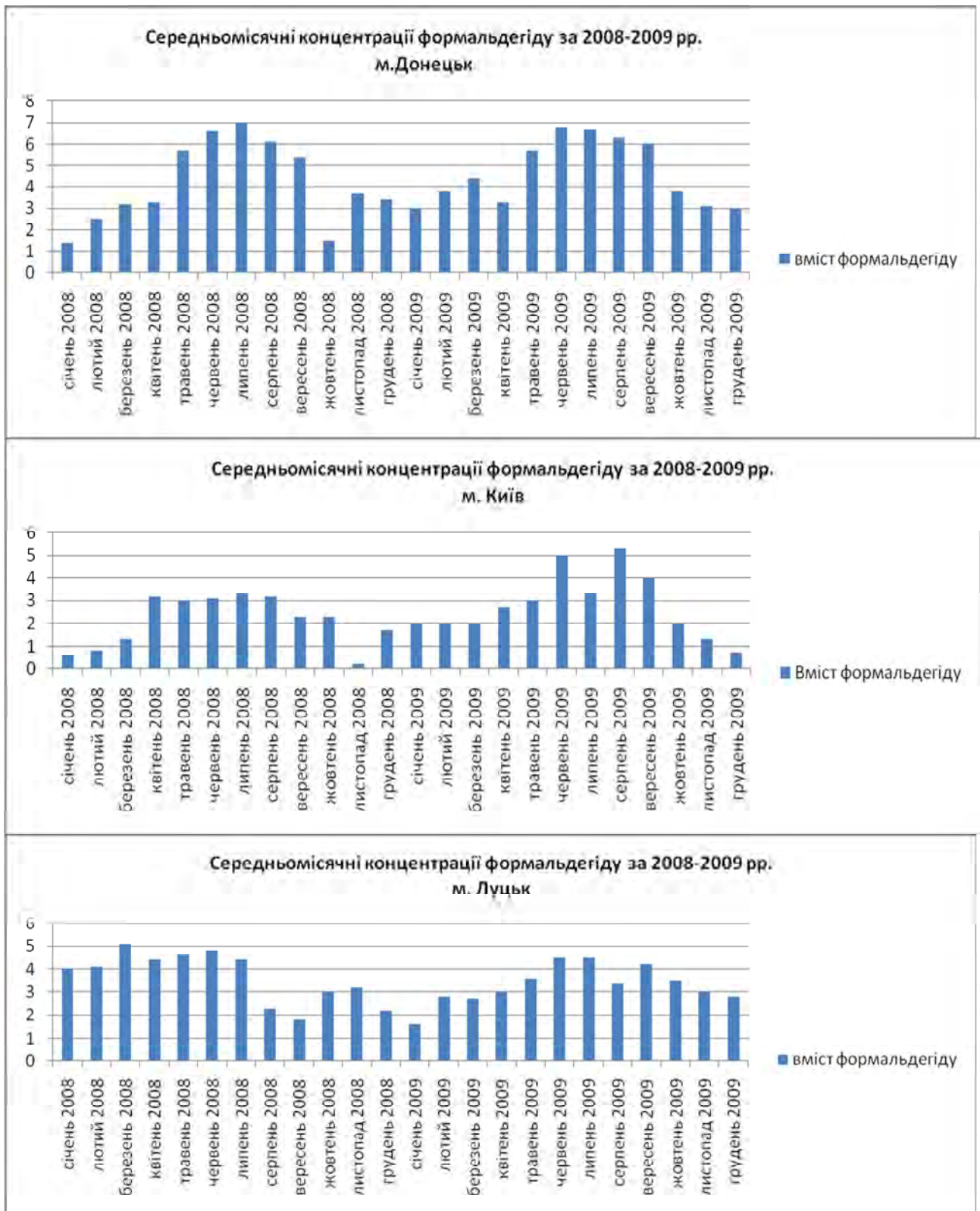


Рис. 1. Середньомісячні концентрації в 2008 – 2009 роках, у вигляді $\frac{C_n}{ГДК_{с.д.}}$, де

C_n – концентрація при дослідженні,
 $ГДК_{с.д.}$ – середньодобова нормативна концентрація

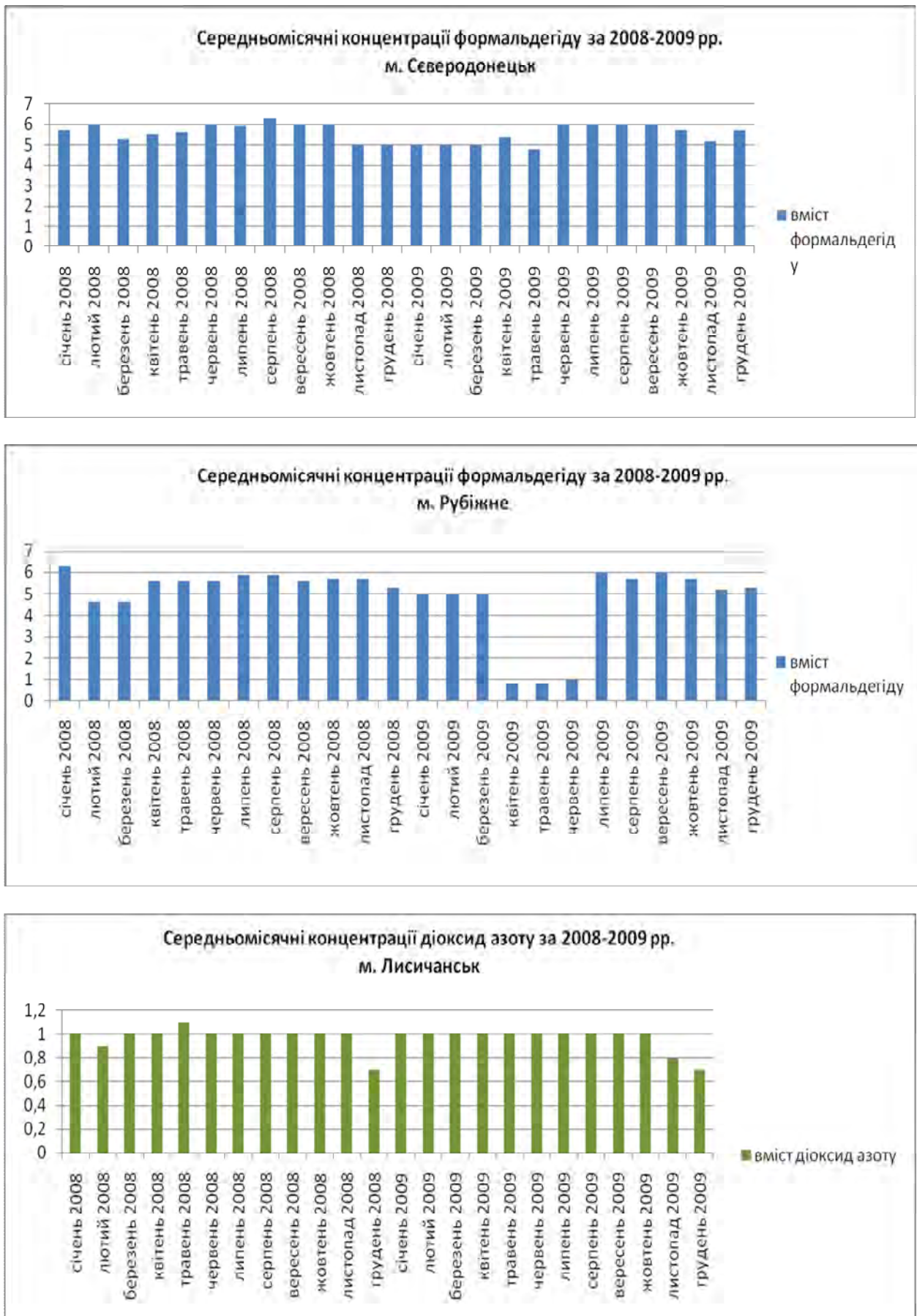


Рис. 2

Розділ 2. Основи природокористування та безпека життєдіяльності

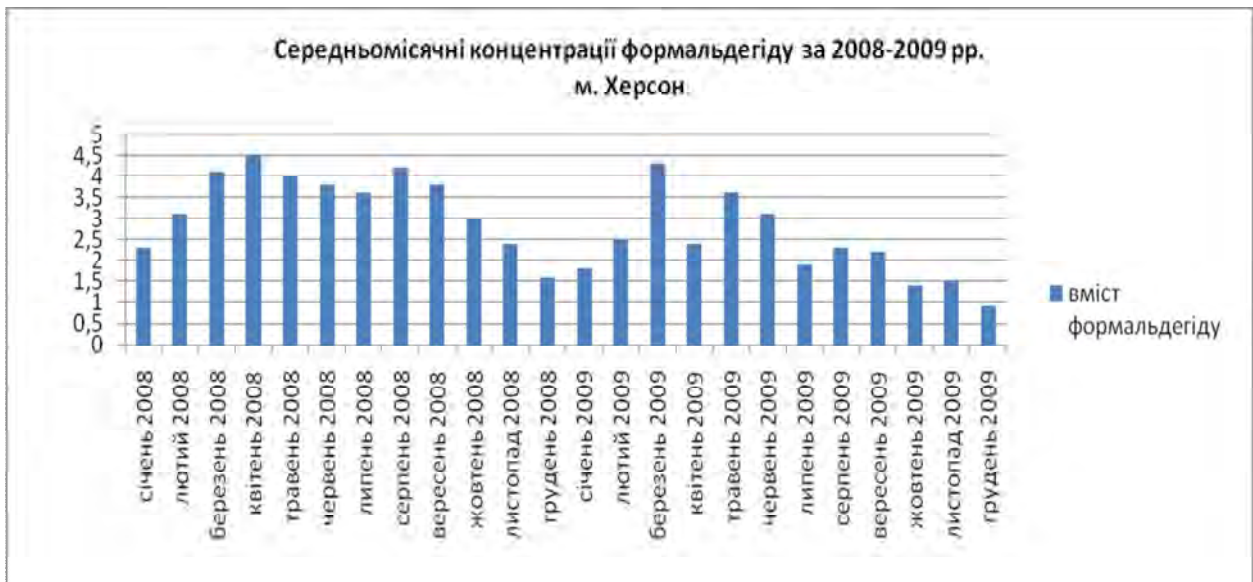
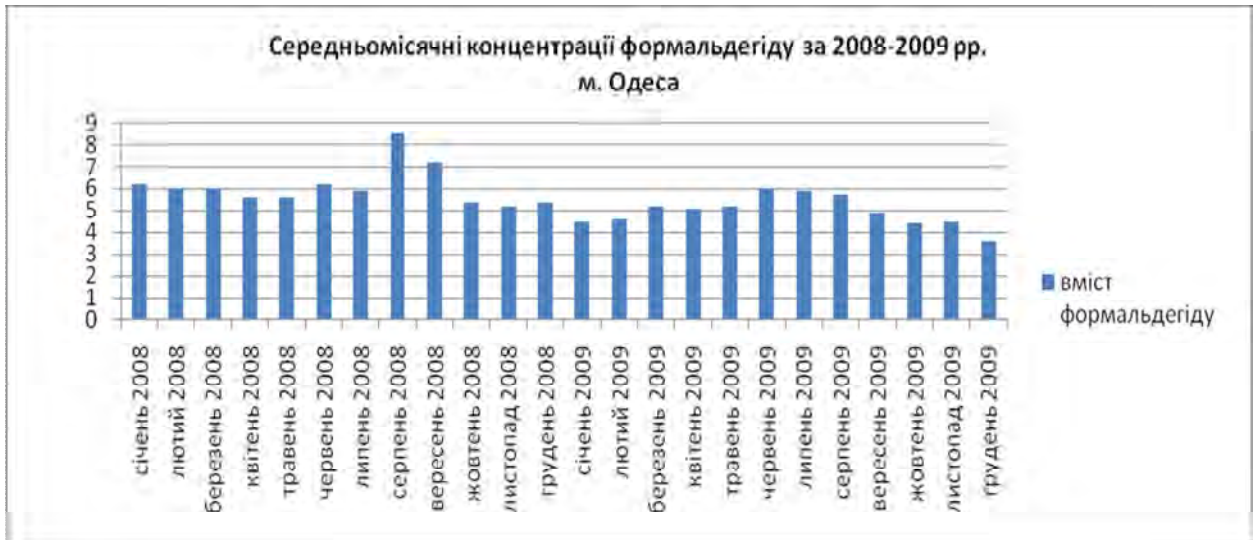


Рис. 3



Рис. 4

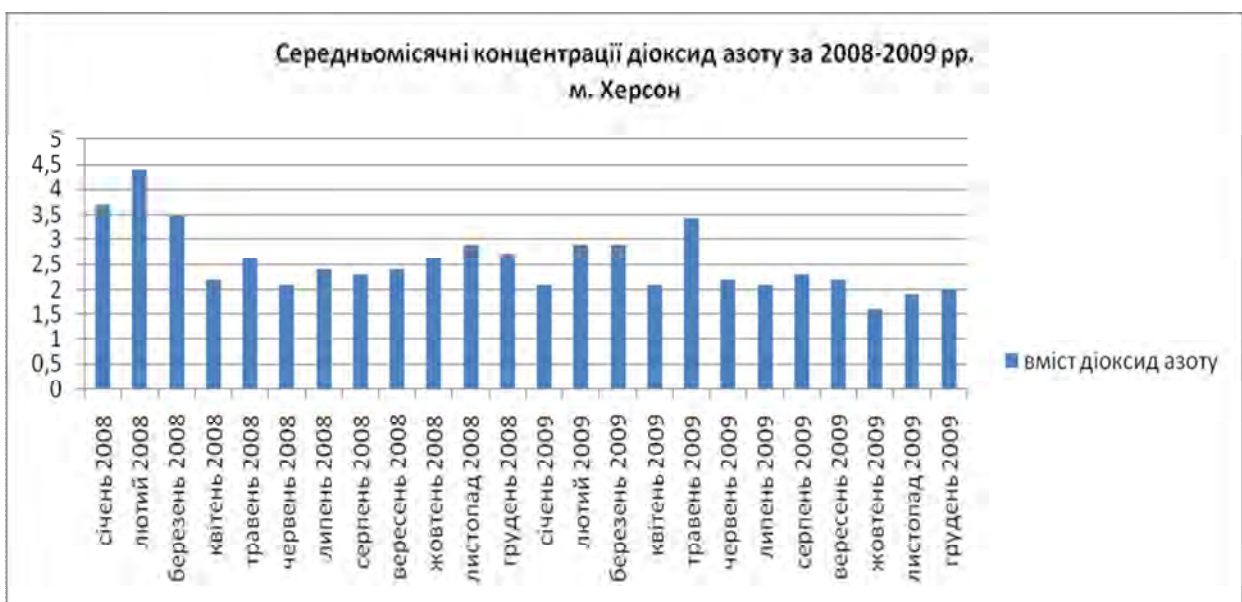
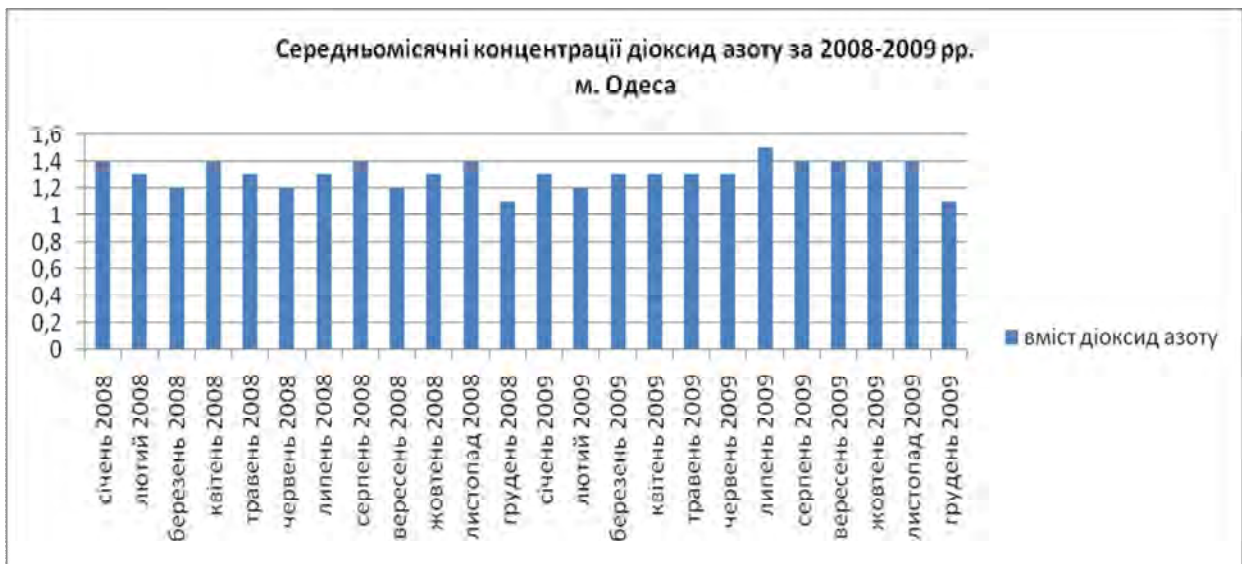
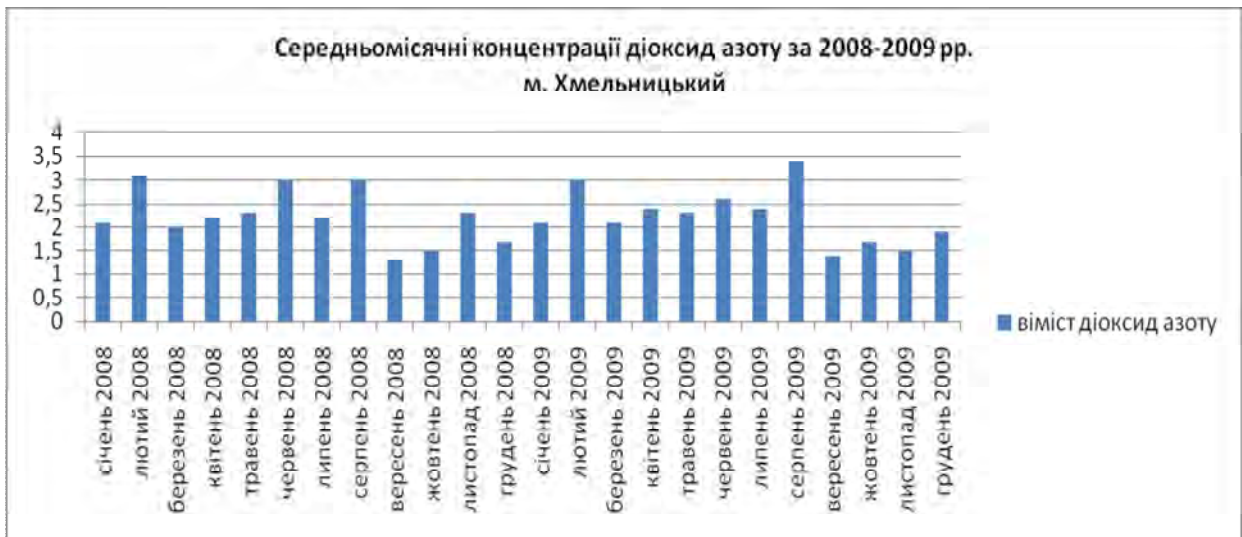


Рис. 5. Середні концентрації діоксиду азоту

Розділ 2. Основи природокористування та безпека життєдіяльності

Для аналізу визначеної динаміки середніх концентрацій пропонується структурована модель основних шляхів перенесень і перетворень емісій в атмосфері (рис. 6).

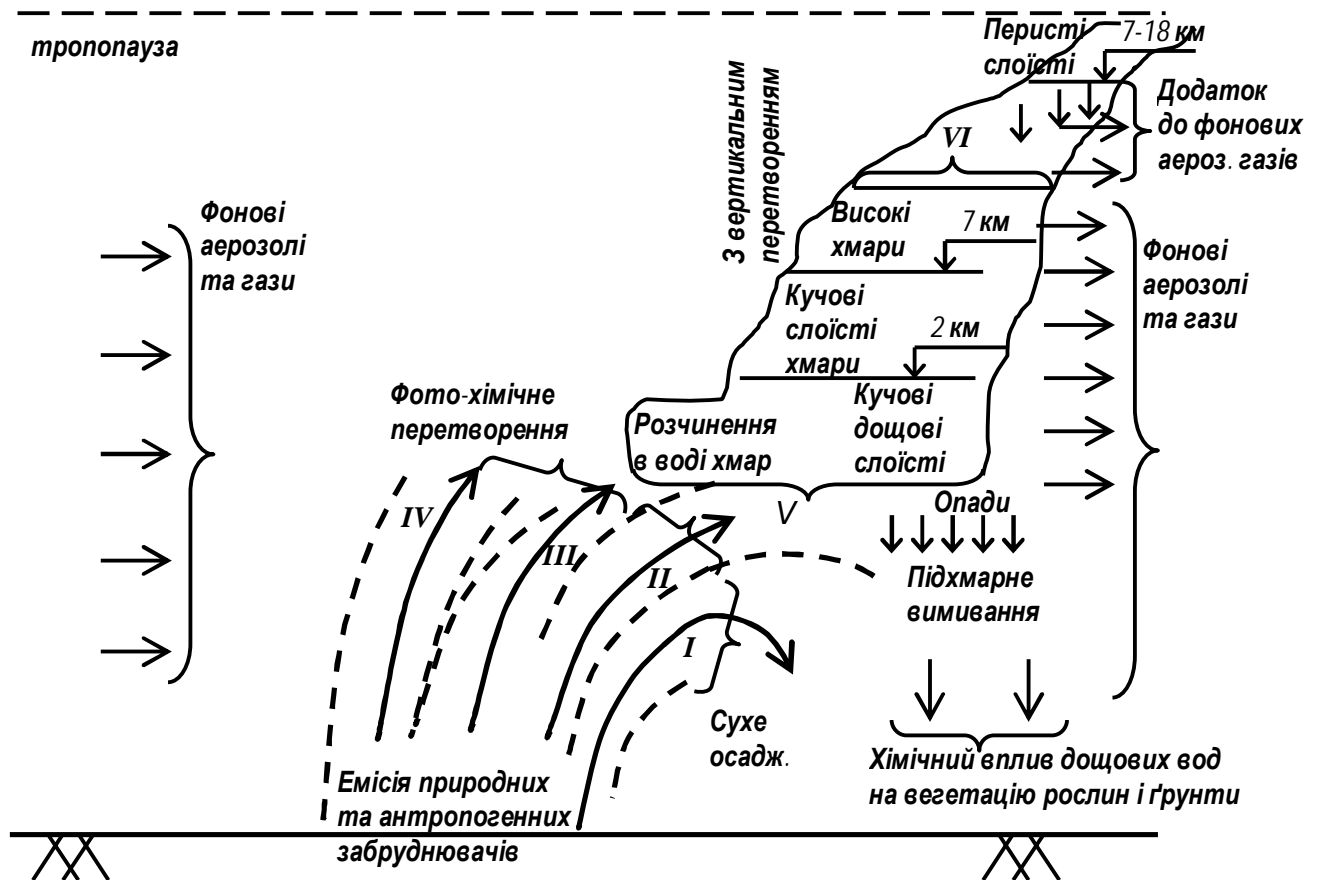


Рис. 6. Шляхи перенесень та перетворень природних та антропогенних емісій:
I – осадження при метеоумовах нестабільних за показником турбулентності атмосфери та градієнта розподілення температури по висоті;
II – емісія в зону підмарного вимивання опадами;
III – емісія в хмаринний покрив;
IV – емісія у відкриту сонячному опроміненню атмосферу;
V – випадіння опадів із закислених (забруднених) хмар;
VI – піднімання з перетворенням крапель.

Особливості складових структурованої моделі

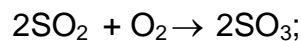
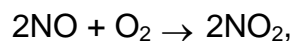
Розсіювання шкідливих речовин шляхом (I) аналітично оцінюється за допомогою методики ОНД-86 [4], в якій очікувана концентрація в атмосферному повітрі пов'язана з кількістю речовини, яка викидається в одиницю часу і обумовлена несприятливими метеоумовами. Процес швидкий і охоплює територію радіусом кілька сотень метрів від джерела.

Шлях (II) з підхмарним вимиванням характерний для стабільних умов (інверсія та слабка турбулентність) при тривалих опадах протягом годин. Розчинення у воді хмар (III) відноситься до нейтральних метеоумов, супроводжується більш тривалим періодом перебування в атмосфері і завершується або випадінням опадів (V), або підніманням у верхні шари тропосфери (VI), перетворенням крапель в льодинки та їх вимерзанням з вивільненням дрібних часток типу SO_4^{2-} , NH_4^+ , NO_3^- і включенням їх у глобальні перенесення.

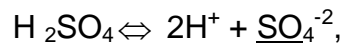
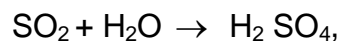
Фотохімічні перетворення (IV) під впливом сонячного світла, при стабільних або нейтральних умовах за відсутності хмар, створюють досить специфічне забруднення атмосфери протягом світлого періоду доби.

До переліку основних атмосферних процесів (фізичних і хімічних) відносять:

- доокислення –

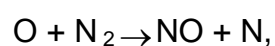
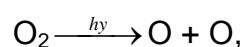


- конверсію –

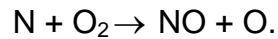


в ході якої газоподібні речовини перетворюються в тверді частки;

- конденсацію, в ході якої відбувається фазовий перехід: пари \rightarrow краплі;
- фотохімічні перетворення при грозовій діяльності – відома ланцюгова реакція фіксації азоту.



Розділ 2. Основи природокористування та безпека життєдіяльності



Під впливом сонячного світла відбуваються перетворення, в результаті яких формуються компоненти фотохімічного смогу.

Модель процесу включає сукупність первинних і кінцевих компонентів (рис.7)[3].

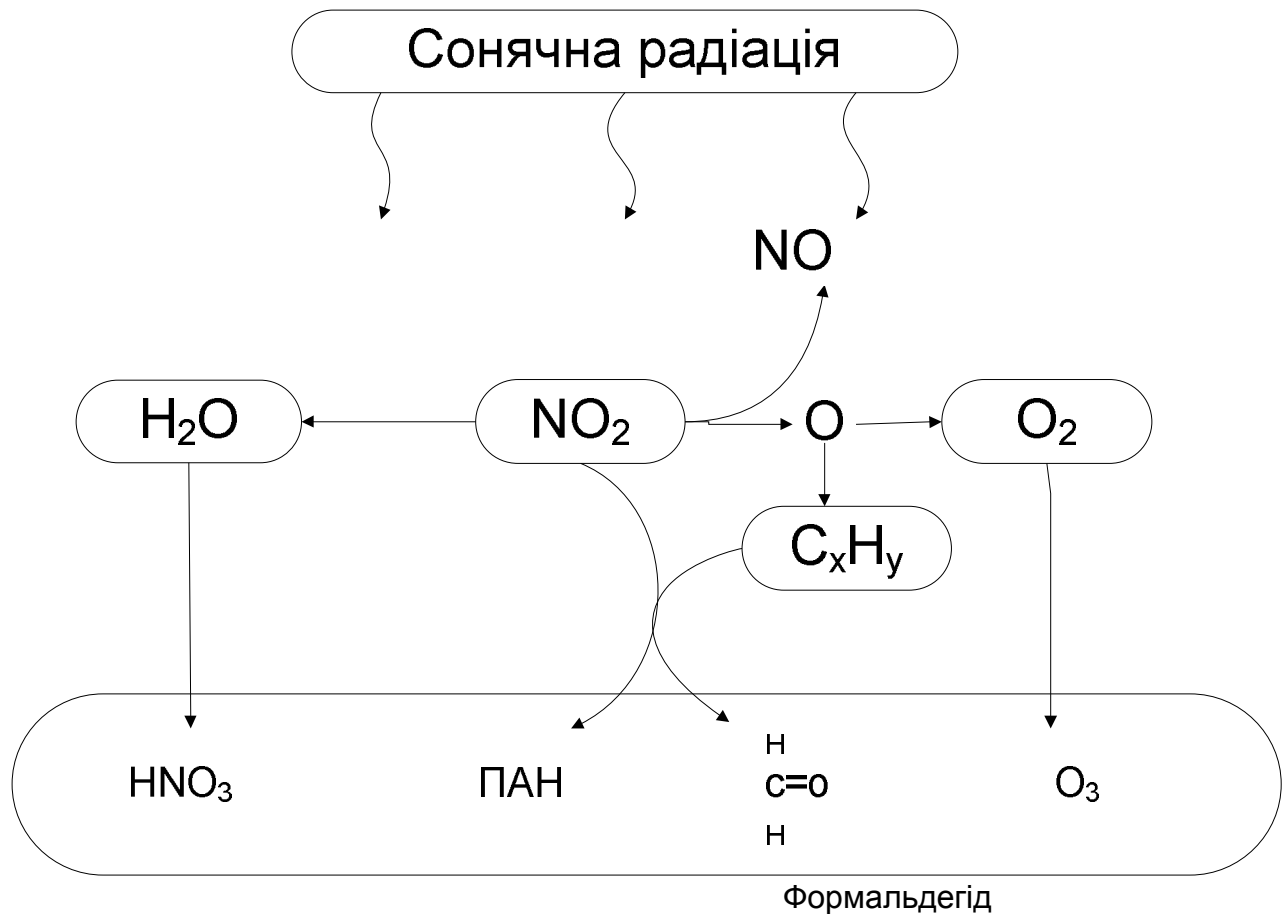
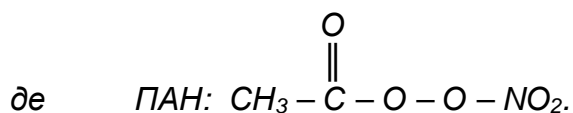


Рис. 7. Модель процесу утворення фотохімічного смогу,



Динаміка утворення смогу досліджується вже тривалий час. На рис.8 представлено відображення процесів утворення озону в складі фотохімічного смогу за дослідженнями в Лос-Анджелесі в 1965 р.

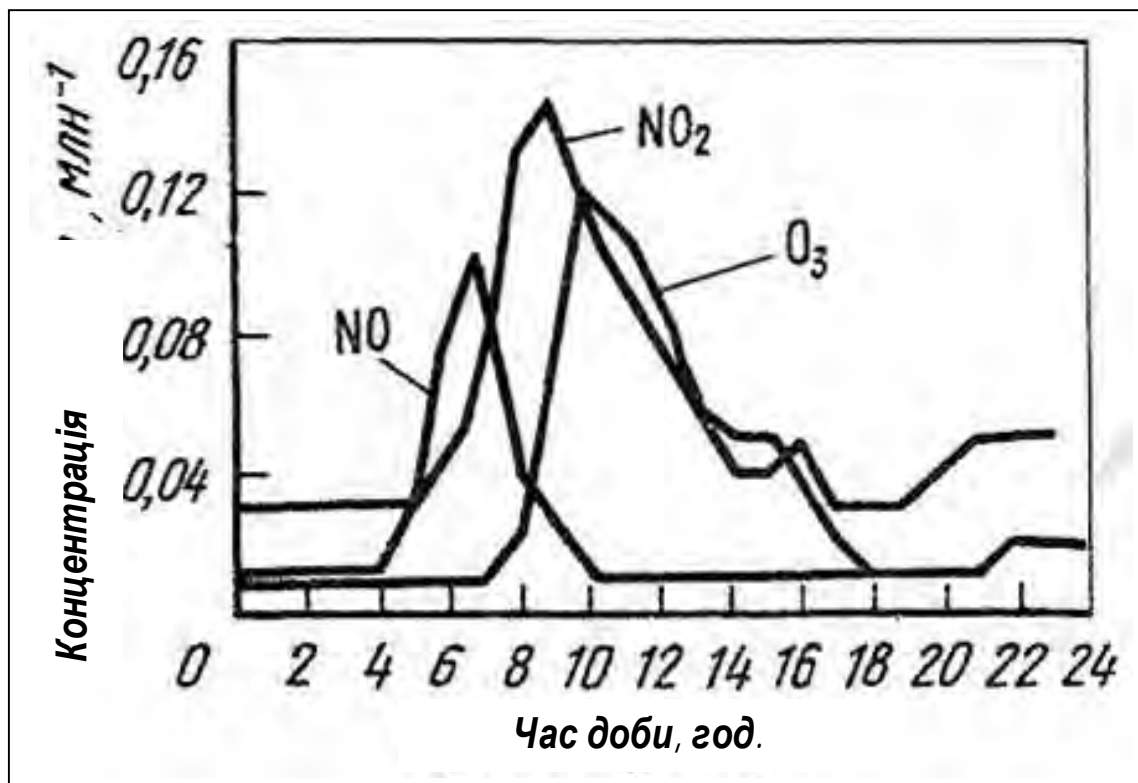
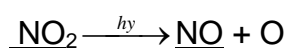


Рис. 8. Утворення фотохімічного смогу в Лос-Анджелесі, Каліфорнія: зміна концентрацій оксиду та діоксиду азоту і озону впродовж доби 19 червня 1965р.[13]

Реакція має вигляд:



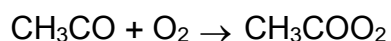
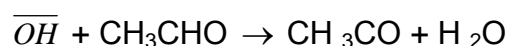
де M - каталізатор (в аерозолях).

Стационарна концентрація озону представляється кінетичним рівнянням

$$[\text{O}_3] = \frac{\kappa_1 [\text{NO}_2]}{\kappa_3 [\text{NO}]}$$

Пероксіяцетилнітрат та озон протягом доби за матеріалами досліджень в Австралії (Сідней) в березні 1984р. представлені на рис. 9.

Хімічні реакції, як основа формування пероксіяцетилнітрату



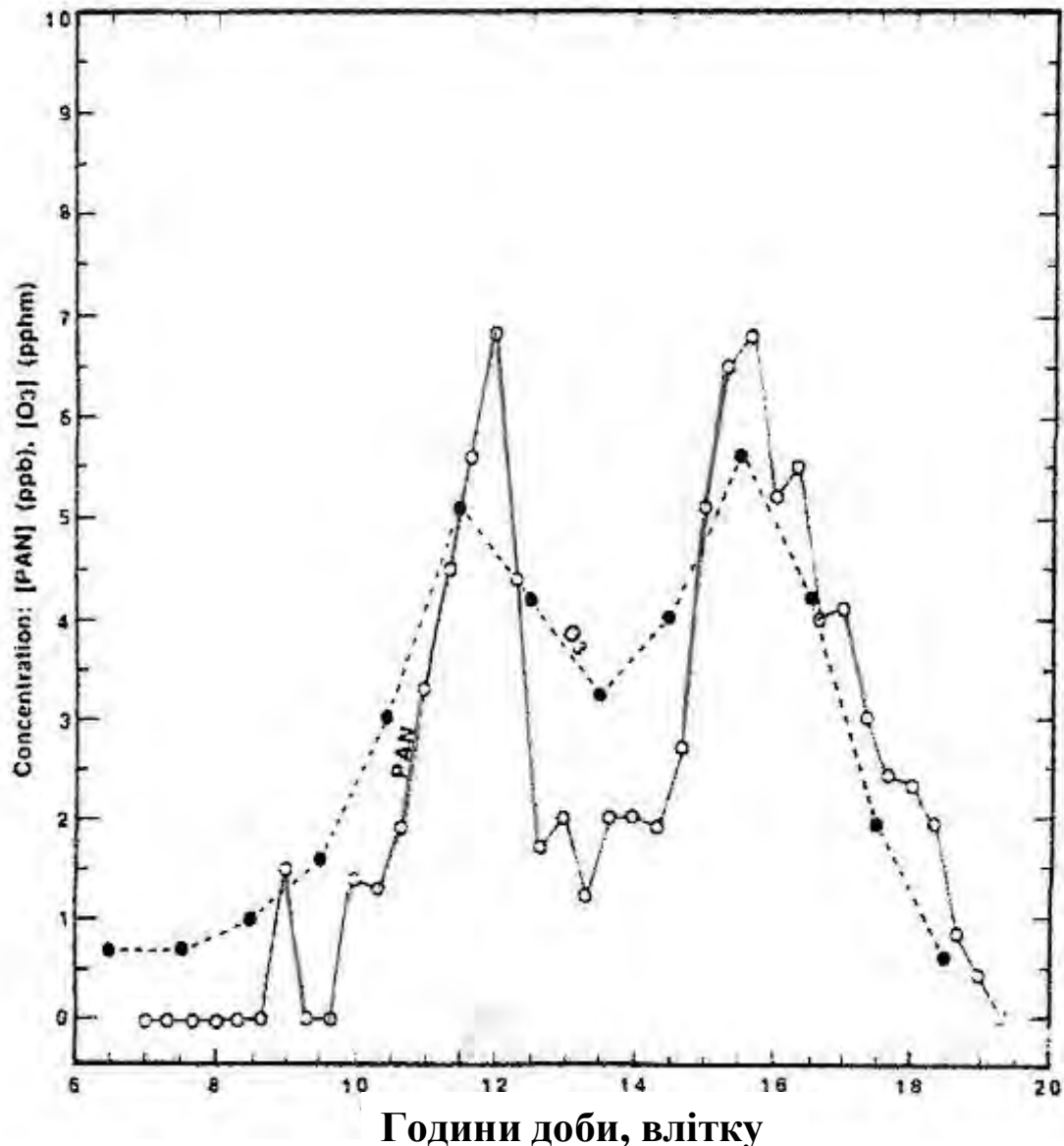
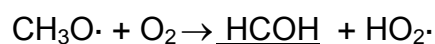


Рис. 9. Зв'язок між ПАН і O₃ в березні 1984 р. Сідней, Австралія

ПАН вважається [1] кращим індикатором міського фотохімічного забруднення атмосфери, тому що його фонові концентрації дуже низькі. Після денного (годинного) піку поглинається поверхневими речовинами і рослинами. Корелюється з концентраціями озону. Час існування ПАН залежить від температури і складає ~ 30 хвилин при $t = 298^{\circ}\text{K}$ до ~8 годин при 273°K . Тому у верхній тропосфері ПАН утримується місяцями.

При нічних температурах і значних концентраціях $\text{NO} \rightarrow \text{NO}_2$ і утворення метилпероксіяцетил радикала $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}\cdot$ резервуються речовини хімічно активні і підготовлені до сходу сонця. В ході описаних перетворень мають місце умови для продукування формальдегіду:

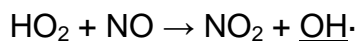
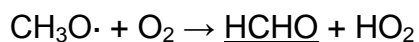
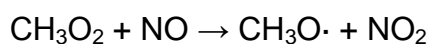
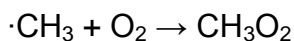
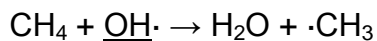


Екологічна безпека та природокористування

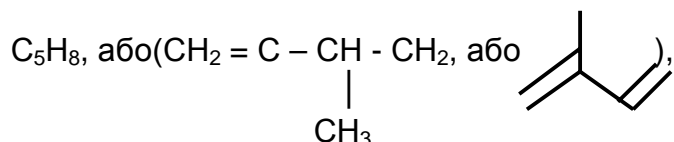
Формальдегід, ще один з компонентів фотохімічного смогу, активний в атмосферному хімічному процесі при тому, що вимивається частково дощами.

Формальдегід утворюється в атмосфері в ході кількох процесів як продукт окислення вуглеводнів [12].

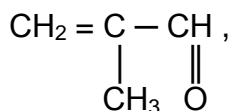
Метан перетворюється в метил радикал і далі:



Вуглеводні рослинного походження повсюдно присутні, в їх числі найбільш відомий ізопрен:

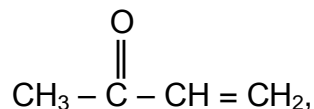


в ході окислення якого утворюються метакролеїн,



або

вініл - кетон

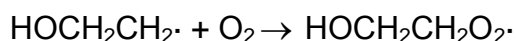
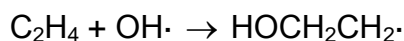


і далі HO_2 та формальдегід HCHO.

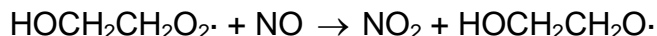
Як і в попередньому, $\text{HO}_2 + \text{NO} \rightarrow \text{NO}_2 + \underline{\text{OH}}\cdot$.

До джерел антропогенного походження вуглеводнів відносяться емісії відпрацьованих газів різних видів двигунів. Найбільшу частину у викидах складають алкени (або олефіни) [2]:

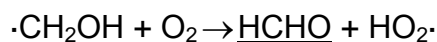
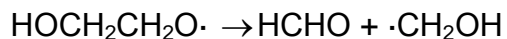
Етилен в реакціях з OH і NO :



Розділ 2. Основи природокористування та безпека життєдіяльності



і далі радикал $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{O}\cdot$ розкладається і реагує з киснем з отриманням формальдегіду HCHO і радикалу перекису водню $\text{HO}_2\cdot$:



Таким чином, можуть бути представлені фотохімічні перетворення вуглеводнів (C_xH_y) різного походження; серед них, як приклади, метан, вуглеводні біогенного походження - ізопрен і алкени, які входять в емісії двигунів внутрішнього згорання.

Ізопрен в реакціях з $\overline{\text{OH}}$ має життєвий час 1,7 годин, в реакціях з озоном – 1,3 дня, з NO – 0,8 години. Життєвий час від 1,5 дня ($\overline{\text{OH}}$) до 8 днів (NO) [2].

Складові фотохімічного смогу є вторинними забруднювачами, попередниками яких є летючі вуглеводні різного походження та оксиди азоту.

Віднесення емісій в атмосферу до тої чи іншої структурної складової вимагає залучення географічної характеристики і пов'язаних кліматичних, рельєфних, ґрунтових та хімічних факторів.

Що стосується формальдегіду, то імовірно, що він може бути використаний як озон та пероксиацетилнітрат (ПАН) в якості індикатора забруднення при розвитку подій з емісіями по IV шляху.

Проникнення емісій в дощові хмари (III) може бути оцінене за питомою складовою часу захмареності в географічній місцевості і за розвитком метеорологічних умов: можуть призвести до тривалих опадів (можливо кислих) – шлях V або до переміщення у верхню тропосферу – шлях VI.

Комплекс умов для оціночних висновків по територіям з регулярним поліноміальним або синусоїдальним характером зміни концентрацій повинен бути доповнений метеорологічними та кліматичними даними і характеристикою джерел емісій.

Дослідження фотохімічних реакцій, які супроводжуються утворенням озону, пероксиацетилнітрату і формальдегіду дають підставу зробити висновок з приводу факту найбільшої присутності формальдегіду в моніторингових дослідженнях в Україні.

Закономірно періодичний характер присутності формальдегіду узгоджується з даними кліматичного і метеорологічного характеру.

На рис. 10, 11, 12 представлені позиційно суміщені середньомісячні концентрації формальдегіду, графіки середніх температур і кількості ясних і похмурих днів для міст Києва, Донецька, Луцька. Концентрації

формальдегіду узгоджуються з факторами клімату і метеоумовами.



$k_n = a_n + b_n \sin(\pi n / 12)$, де $a_n = 1,3$; $b_n = 3,7$
 $k_n = 8E-06n^6 - 0,0006n^5 + 0,0178n^4 - 0,2257n^3 + 1,2454n^2 - 2,1373n + 1,6623$; $R^2 = 0,8099$



Хмарність

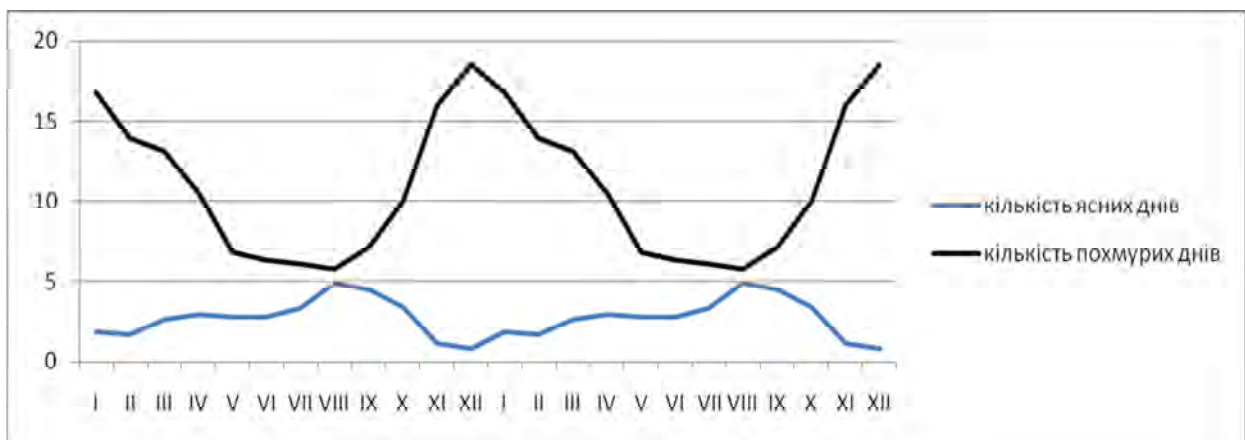
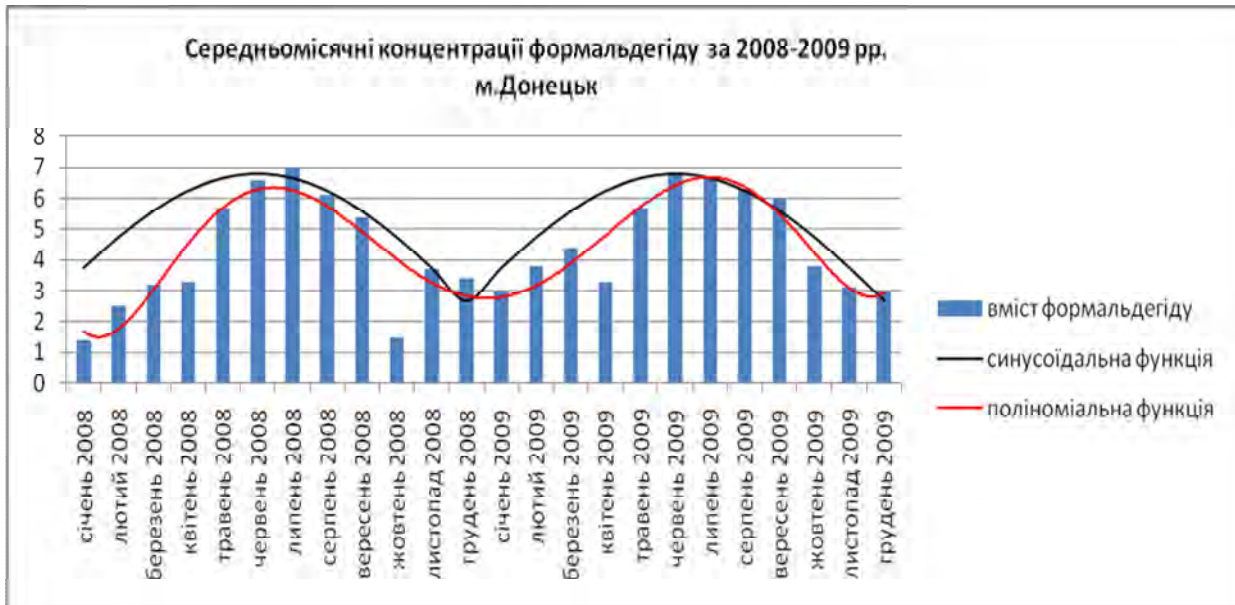


Рис. 10. Комплекс характеристик по м. Києву

Розділ 2. Основи природокористування та безпека життєдіяльності



$$k_n = a_n + b_n \sin(\pi n / 12), \text{ де } a_n = 2,7; b_n = 6,8$$

$$k_n = 1E-05n^6 - 0,0011n^5 + 0,0314n^4 - 0,4079n^3 + 2,3537n^2 - 4,5684n + 4,2863; R^2 = 0,8018$$



Хмарність

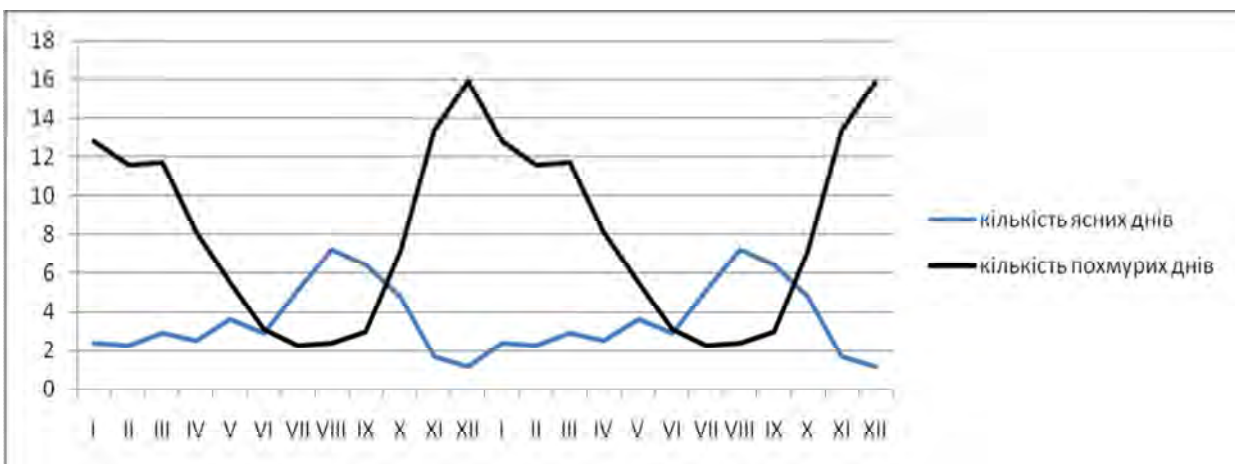
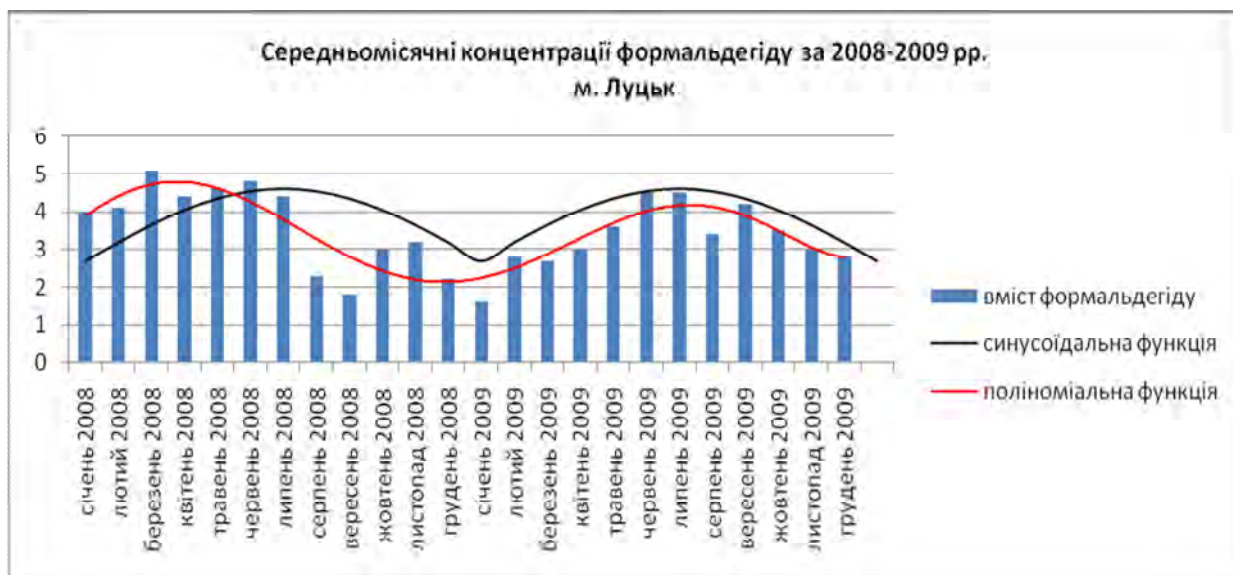


Рис. 11. Комплекс характеристик по м. Донецьку



$k_n = a_n + b_n \sin(\pi n / 12)$, де $a_n = 2,7$; $b_n = 4,6$
 $k_n = 3E-06n^6 - 0,0002n^5 + 0,0047n^4 - 0,0419n^3 + 0,0459n^2 + 0,6092n + 3,2765$; $R^2 = 0,7313$



Хмарність

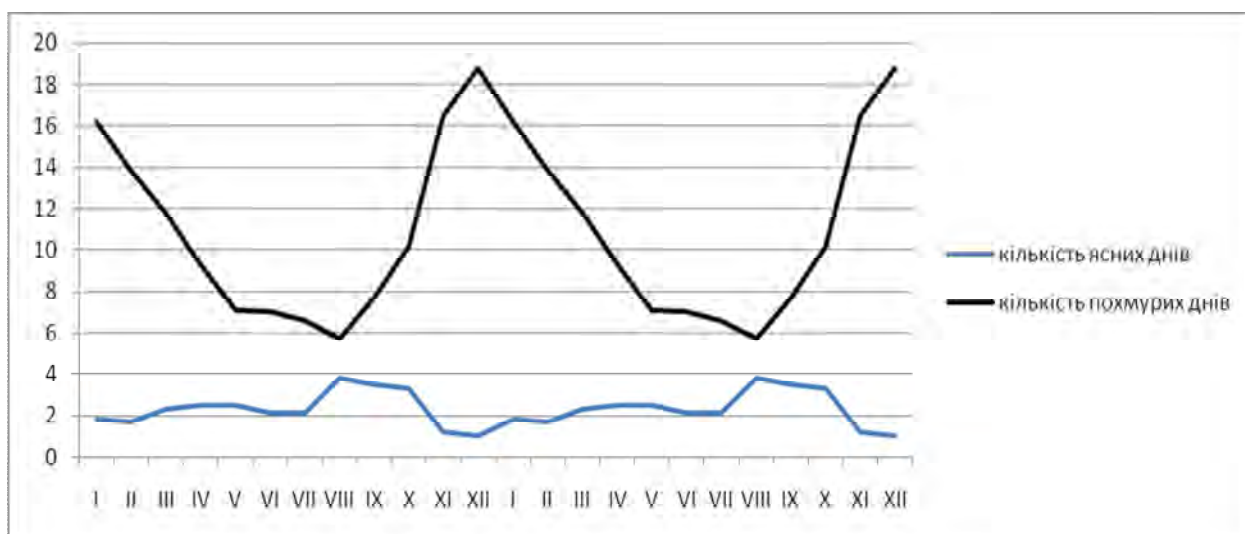


Рис. 12. Комплекс характеристик по м. Луцьку

Розділ 2. Основи природокористування та безпека життєдіяльності

Формальдегід як вторинний забруднювач і наступник вуглеводнів кількісно змінюється без значних перепадів у часі за умови, що джерела вуглеводнів рівномірно розташовані по площині (метан – ґрунти, водні об'єкти; ізопрен – рослинність; етилен – автотранспортна мережа).

Криві зміни концентрацій можуть бути апроксимовані за допомогою тригонометричної функції або поліноміальних рядів. Параметри функцій наведені на відповідних частинах графіків.

У функціях: k_n – перевищення ГДК по формальдегіду, n – порядковий номер місяця за дворічний період, a_n – фонове перевищення, b_n – амплітуда перевищення, E – число e , R – похибка полінома.

Для прогнозування можуть бути запропоновані тригонометричні функції апроксимації при екстраполяції їх значень на наступний період. При цьому опрацювання даних за більш тривалий попередній період дасть можливість уточнювати значення a_n і b_n .

Що стосується розуміння інших випадків розподілення середніх концентрацій формальдегіду, то можливе припущення щодо ефекту накладання зосереджених джерел формальдегіду на рівномірно розподілені джерела первинних вуглеводнів.

Висновки

Від моменту, коли емісії з джерел потрапляють в атмосферу, починаються фізико – хімічні перетворення і визначення шляхів руху цих емісій в атмосфері. Головними факторами є клімат, метеорологічні умови, показники сталості атмосферного процесу.

Огляд результатів моніторингових досліджень дозволив виявити в деяких випадках закономірні процеси щодо розподілення на територіях забруднювачів. Причому найбільш потужним із забруднювачів виявився формальдегід. Це викликало необхідність виділити фотохімічні перетворення та визначити структуру можливих варіантів перенесень. Формування як переважаючого забруднювача формальдегіду мало необхідні умови: наявність попередників (летючих вуглеводнів різного походження), температури атмосфери (річний хід температур і температури теплого періоду) і сонячного опромінення (періоди ясних і хмарних днів).

Для більш повного уявлення про те, що відбувається в атмосфері навколо обраного географічного пункту, необхідно включити в обсяг досліджень і інші періоди перенесення – в першу чергу такі, які супроводжуються закисленням хмар і підхмарним вимиванням.

* * *

1. Bridgman Howard. Global air pollution // Howard Bridgman - Belhaven Press.

London. 1990. – 262 p.

2. John H. Seinfeld. Spyros N. Pandis. Atmospheric chemistry and physics // Н. John Seinfeld. N. Spyros, Pandis. - John Wiley. 1998. – 1327 p.

3. Miller. Living in the environment / Miller, G. Tyler Belmont, California. 1998. -669 p.

4. ОНД – 86. Методика расчета концентраций в атмосферном воздухе вредных веществ, содержащихся в выбросах предприятий. Ленинград: Гидрометеоздат, 1987. – 93 с. - (Госкомгидромет).

5. Національна доповідь про стан навколишнього природного середовища в Україні у 2010 році. – К.: Центр екологічної освіти та інформації, 2011. – 254 с.

6. Стан довкілля в Україні 2008–2009pp. [www@menr.gov.ua](http://www.menr.gov.ua)

7. Статистичний щорічник / Міністерство статистики України. – К.: Техніка, 2005. – 468с.

8. Израэль Ю.А. Экология и контроль состояния природной среды / Ю.А. Израэль, А.В. Цыбань. Изд. 2-е. – М.: Гидрометеоздат, 1984. – 24 с.

9. Владимиров А.М. Охрана окружающей среды / А.М. Владимиров, Ю. И.Ляхин, Л. Т., Матвеев, В. Г. Орлов - Л.: Гидрометеоздат, 1991. – 424с.

10. ДСТУ – НБВ.1.1 – 27: 2011. Будівельна кліматологія. Національний стандарт України. – К.: 2011р. – 131 с.

11. Баженов В.А. Инженерна екологія / В.А. Баженов, В.М. Ісаєнко, Ю.М. Саталкін, В.В. Трофімович та інші. // Под ред. чл. кор. НАНУ В.П. Бабака. – К.: Книжкове видавництво НАУ, 2006. – 492 с.

12. Защита атмосферы от промышленных загрязнений: Справочник в 2-х частях / Под ред. С. Калверта и Г. М. Инглунда. - М.: Металлургия, 1988. – 760 с.

13. Трофімович В.В. Гармонізація відносин / В.В. Трофімович, В.М. Удод // Збірник праць Інституту проблем національної безпеки. – К.: ІПНБ, 2006. – Вип. 13. – С. 136–142.

Отримано: 12.04.2012 р.