

ОПТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ И БАЗЫ ДАННЫХ ОПТИЧЕСКОЙ ИНФОРМАЦИИ
ОБ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЕ

УДК 551.510.42

**Динамика серосодержащих примесей в атмосфере
вокруг точечного источника – Байкальского целлюлозно-
бумажного комбината (юго-восточное побережье
оз. Байкал)**

**В.А. Оболкин¹, В.Л. Потемкин¹, Т.В. Ходжер¹,
Л.П. Голобокова¹, У.Г. Филиппова¹, В.Л. Макухин¹,
К. Тода², М. Такеучи³, Т. Обата², К. Хирота^{3*}**

¹*Лимнологический институт СО РАН
669033, г. Иркутск, ул. Улан-Баторская, 3, Россия*

²*Университет г. Кумамото, Япония*

³*Университет г. Токушима, Япония*

Поступила в редакцию 16.03.2009 г.

Впервые в реальной атмосфере вокруг точечного антропогенного источника – Байкальского ЦБК (восточное побережье Южного Байкала) проведены измерения целого комплекса органических и неорганических соединений серы, оценены их пространственное распределение и возможная химическая трансформация в зависимости от метеорологических условий и времени суток. Показано, что различная высота источников выбросов сернистых соединений в атмосферу цехами завода и угольной ТЭЦ обуславливает разное поведение соответствующих примесей в атмосфере вокруг комбината и на окружающей территории.

Ключевые слова: Байкальский целлюлозно-бумажный комбинат, примеси, атмосфера.

Введение

Байкальский ЦБК (БЦБК) является одним из основных источников выбросов различных сернистых примесей в атмосферу Южного Байкала. Исследования пространственно-временного распределения большого набора серосодержащих веществ в атмосфере вокруг этого точечного источника помимо практического значения – оценка уровней загрязнения атмосферы, представляют интерес также и для изучения процессов химической трансформации и взаимодействия различных газовых и аэрозольных соединений серы в реальной атмосфере. Особый интерес, в частности, представляют диметилсульфид и метилмеркаптан – эти соединения выделяются планктоном Мирового океана и, преобразуясь в атмосфере в сульфатный аэрозоль, играют важную роль в глобальных климатических процессах [1–3]. Предполагается, что и антропогенные газообразные примеси серы в процессе химических реакций в атмосфере в конечном итоге также преобразуются в сульфатный аэрозоль, который может

оказывать влияние на облакообразование в регионе, а также подкислять атмосферные осадки. Уединенность этого антропогенного источника, низкочастотная среда вокруг него создают преимущества в изучении этих химических реакций именно в данном районе. Особые природные условия: котловинность рельефа, локальные бризовые и горно-долинные ветровые циркуляции не способствуют быстрому очищению атмосферы от выбросов комбината, что, с одной стороны, облегчает экспериментальные исследования рассеяния примесей, а с другой – ставит задачи изучения экологических последствий загрязнения района сернистыми соединениями. В период с 14 по 18 августа 2008 г. в рамках совместного Российско-Японского проекта были проведены полевые измерения этих примесей вокруг Байкальского ЦБК с применением наиболее современных высокоразрешающих методов.

Методы исследования

Непосредственно в атмосфере вокруг БЦБК измерялись следующие газообразные сернистые соединения: метилмеркаптан (ММ) – CH_3SH , диметилсульфид (ДМС) – $(\text{CH}_3)_2\text{S}$, сероводород – H_2S , диоксид серы – SO_2 ; измерялся также озон – O_3 как один из важнейших атмосферных окислителей. Аэрозольные соединения серы: SO_4^{2-} (а также все основные ионы),

* Владимир Аркадьевич Оболкин; Владимир Львович Потемкин; Тамара Викторовна Ходжер; Людмила Петровна Голобокова; Ульяна Геннадьевна Филиппова; Владимир Леонидович Макухин (aerosol@lin.irk.ru); Кей Тода; Масаки Такеучи; Томоаки Обата; Казутоши Хирота.

метансульфокислота — CH_3HSO_3 , определялись позднее, в лабораторных условиях. ММ и ДМС измерялись с помощью портативного автоматического хемиллюминесцентного газоанализатора [4, 5], разработанного участниками проекта из университета г. Кумамото (Япония).

Принцип работы прибора основан на разной температурной десорбции ММ и ДМС (с сорбента) и последующей хемиллюминесценции при их контакте с озоном в специальной измерительной ячейке. Процессы сорбции, десорбции и измерения интенсивности хемиллюминесценции автоматизированы, результаты измерений регистрировались цифровым логгером. Разрешение по концентрации (при 15-минутном цикле сорбции/десорбции) — около 1 ppb.

Сероводород измерялся также портативным газоанализатором (университет Кумамото), принцип работы которого основан на измерении интенсивности флуоресценции при контакте сероводорода с ацетатом ртути [6, 7]. Разрешение по концентрации 1 ppb, по времен — 5 мин. Озон и диоксид серы регистрировались серийно производимыми автоматическими газоанализаторами соответственно с оптической («Dylec», Model 1007-АНJ, Япония) и хемиллюминесцентной («Оптэк», Россия (www.optec.ru)) детекцией, с разрешением по концентрации 1 мкг/м³ и по времени 2 мин. Газоанализаторы размещались на научно-исследовательском судне «Папанин», где велась непрерывная запись концентраций исследуемых газов. Для оценки пространственного распределения исследуемых примесей над сушей применялся отбор проб воздуха в пластиковые мешки (с автомобиля) с последующим анализом на борту судна. Аэрозольные примеси отбирались на фильтры типа «Whatman», анализ которых проводился в лабораториях университета Токушимо (Япония) и Лимнологического института СО РАН (Иркутск) с использованием ионной хроматографии [8–10].

Обсуждение результатов

Комбинат имеет два типа источников атмосферных выбросов: высокие (около 100 м) трубы угольной ТЭЦ, основными выбросами которых являются диоксиды серы и азота, а также сульфаты. Более низкие источники — цеха завода выбрасывают в атмосферу специфические для сульфатного производства целлюлозы соединения серы: H_2S , метилсернистые соединения (в том числе ДМС и ММ), а также аэрозольные сернистые примеси — сульфаты и сульфиды натрия. Разная высота выбросов обуславливает разное поведение различных соединений серы. Более 90% эмиссии SO_2 приходится на энергетические котлы ТЭЦ с трубами высотой 100 м. Кроме того, в атмосфере постоянно регистрируются фоновые концентрации SO_2 , которые для Южного Байкала составляют 1–2 мкг/м³ [10], поэтому диоксид серы всегда присутствует в атмосфере вокруг комбината и концентрации его, благодаря высоким источникам, распределяются более или менее равномерно на значительных расстояниях от источни-

ка. Выбросы сернистых соединений от низких источников (цехов завода) имеют место только во время варки целлюлозы и распределяются в пределах нескольких километров от завода в направлении ветрового переноса.

В первый день эксперимента (14.08.08) работала только ТЭЦ, варка целлюлозы не производилась, поэтому выбросы цехов практически отсутствовали и концентрации органических сернистых примесей вокруг завода были близки к нулю — менее 1 ppb (табл. 1).

Таблица 1

Пространственное распределение исследуемых примесей над сушей днем (измерения с автомашины) и над водной поверхностью (с катера)

Измерения	H_2S , ppb	CH_3SH , ppb	ДМС, ppb	SO_2 , мкг/м ³
На суше: 14.08.08				
<i>Завод не работал, работала только ТЭЦ</i>				
2 км на юг от завода	0,60	0,52	0,43	3
3 км на запад от завода	0,20	0,87	0,57	2
6 км на юго-запад (склон горы)	0,30	0,67	0,73	20
15.08.08				
<i>На заводе пробные пуски производства целлюлозы</i>				
5 км на восток	1,20	0,81	0,43	5
8 км на юго-восток (отстойники)	0,81	0,49	0,24	12
10 км на восток	5,42	0,36	0,25	7
12 км на восток	0,47	1,26	0,54	15
16.08.08				
<i>На заводе запуск полного цикла производства целлюлозы</i>				
1,5 км на юг	0,66	0,66	0,26	5
Повторная проба	1,24	0,97	0,50	7
Повторная проба	0,33			
Возле завода	9,54	65,19	16,51	7
Повторная проба, после смены направления ветра	0,37	0,86	0,67	4
На катере: 17.08.08 (6–7 ч утра)				
<i>Вдоль шлейфа от комбината, в тумане</i>				
У берега напротив завода	4,00	7,69	1,38	5,00
У берега напротив завода	4,92	9,80	1,37	3,67
1,5 км от берега	4,03	7,14	1,39	2,50
3,5 км от берега	4,06	3,32	0,33	3,80
4,5 км от берега (конец тумана)	0,47	0,36	0,32	3,25
Возвращение (3,5 км), туман рассеивается	2,85	1,34	0,38	3,20
2,5 км от берега	1,93	0,79	0,40	4,25
1,5 км	2,32	1,01	0,50	3,67
У берега	1,76	0,76	0,69	2,17
У берега	1,60	0,73	0,57	2,00

На следующий день (15.08.08) начался пробный (частичный) запуск производства целлюлозы и концентрации ММ и ДМС оставались незначительными. Концентрации SO_2 в эти дни составляли вблизи завода от 3 до 10 мкг/м³, но максимальная концентрация (20 мкг/м³) была зафиксирована на удалении от завода на склоне одной из окружающих гор, в сторону которой распространялся факел из труб ТЭЦ (табл. 1).

Над акваторией озера диоксид серы и озон за весь период наблюдений (по результатам непрерывной регистрации их на борту судна) имели хорошо выраженный суточный ход: максимум – днем, минимум – ночью, и уровень концентраций их не зависел от работы цехов завода (рис. 1).

Для озона это типичный суточный ход. Что касается SO_2 , то ожидалось, что с ростом озона должно было усиливаться фотоокисление этого газа и падение его концентрации, однако наблюдалась обратная картина – рост SO_2 днем. Одной из причин этого может являться дневное фотоокисление метилсернистых выбросов цехов до диоксида серы. Другой причиной могло быть влияние суточных изменений направления ветра в процессе озерной бризовой циркуляции.

На полную мощность цеха завода заработали утром 16.08.08 г. В этот же день были зафиксированы максимальные концентрации ММ, ДМС и H_2S вблизи завода на суше – 65, 16 и 9 ppb соответственно. Концентрация SO_2 при этом практически не изменилась, т.е. количество этого газа в выбросах цехов завода слишком мало по сравнению с выбросами ТЭЦ (см. табл. 1).

Утром 17.08.08 судно стало на суточную станцию в максимальной близости от завода (примерно в 200 м от берега и около 1 км от цехов завода) с тем, чтобы произвести непрерывную запись временной изменчивости концентраций исследуемых

примесей в прибрежной зоне. Фрагмент такой записи приведен на рис. 2.

В дневное время выбросы цехов не достигали стоянки судна, поэтому концентрации ММ, ДМС и H_2S в течение дня были близки к нулю, и лишь после 18 ч, когда начался ветровой перенос на озеро, концентрации этих примесей резко возросли и были очень изменчивы в связи с изменчивостью направления ветра (от 3–5 до 30–40 ppb). Изменения концентраций диоксида серы и озона, как видно из рис. 2, происходили плавно, постепенно понижаясь в суточном ходе, и не показали связи с выбросами цехов. Зато одновременно с появлением ММ, ДМС и H_2S резко возросла концентрация сульфатионов в аэрозолях. Судя по эквивалентным концентрациям всех ионов (табл. 2), сульфаты в выбросах цехов присутствуют практически целиком в виде Na_2SO_4 , что объясняется использованием при варке целлюлозы смеси сульфата и сульфида натрия, а также $NaOH$. В чистой атмосфере над акваторией оз. Байкал преобладал сульфат аммония.

Ожидалось, что по аналогии с морями ДМС и ММ должны трансформироваться в аэрозоли метансульфокислоты или серной кислоты, а также могут сорбироваться на аэрозолях. Основными окислителями этих газов днем считаются радикалы OH и в ночное время NO_3 [3]. В частности, нулевые концентрации NO_3 в ночное время отмечены и в нашем эксперименте (см. табл. 2).

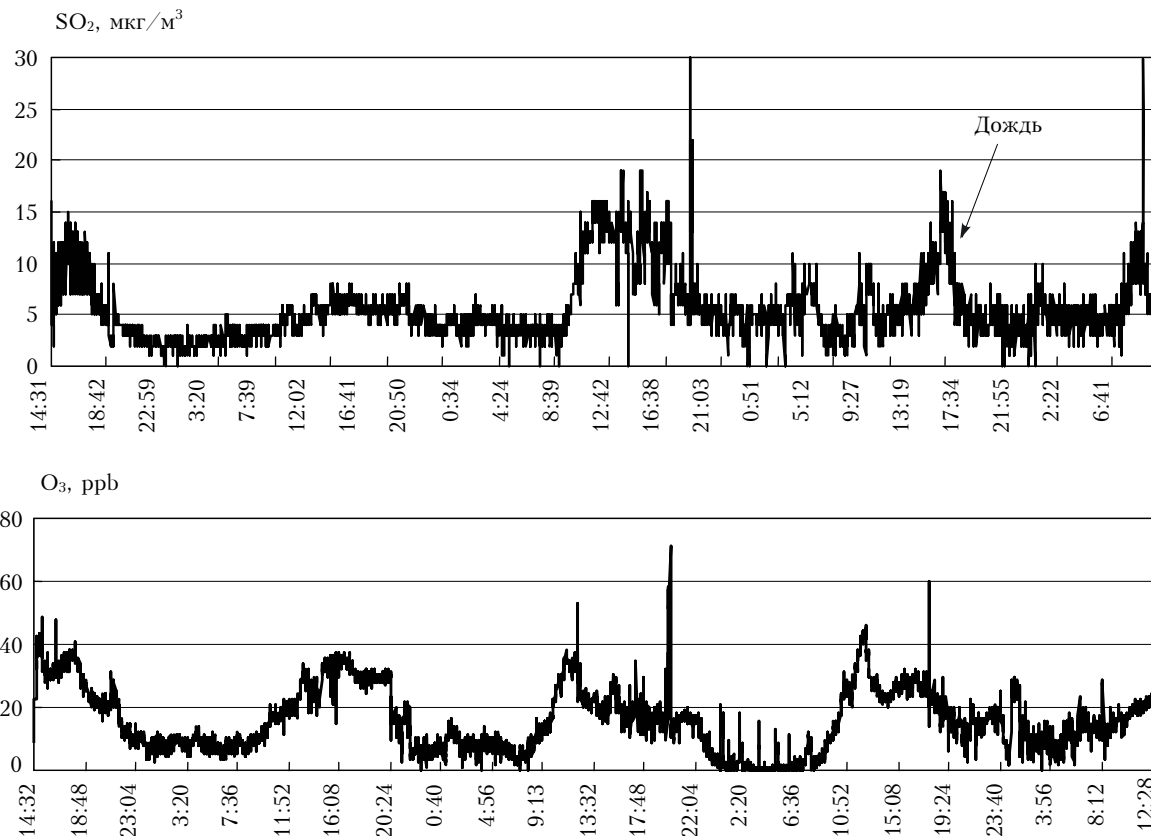


Рис. 1. Суточный ход концентраций диоксида серы и озона по наблюдениям с борта судна (14–18.08.08)

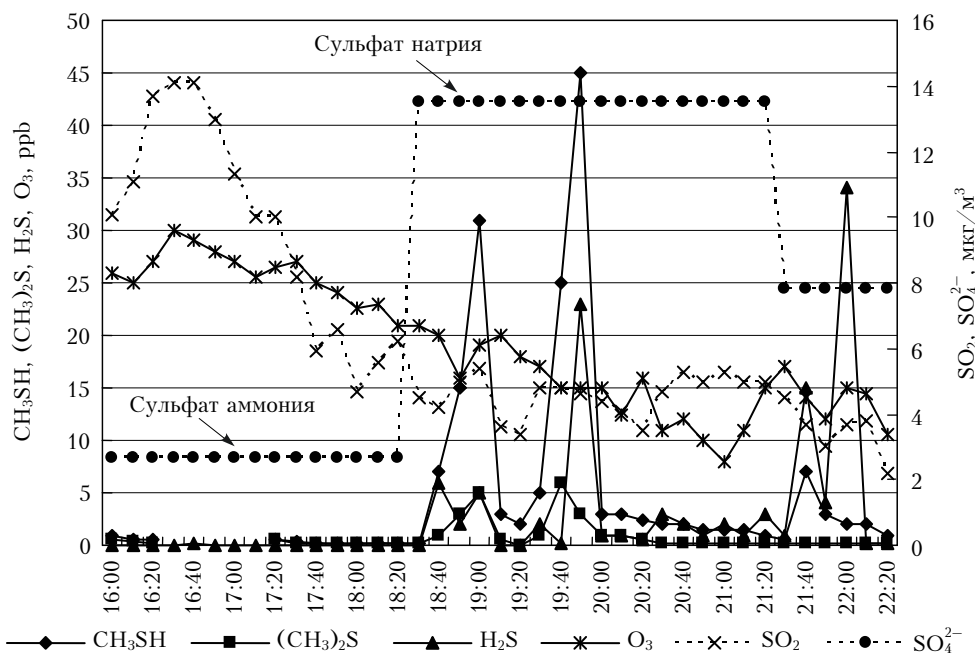


Рис. 2. Концентрации газообразных и аэрозольных соединений серы над водной поверхностью вблизи завода (17.08.08)

Таблица 2
Концентрации (нэкв./м³) основных ионов над акваторией вблизи БЦБК (17.08.08)

Время	Условия	H ⁺	NH ₄ ⁺	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	HCO ₃ ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻
6:00–9:00	Туман, шлейф от комбината	4,9	99,9	119,5	7,8	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	200,3
9:00–12:30	Туман рассеивается	62,7	64,3	28,9	1,5	11,5	1,0	0,0	0,0	20,8	145,3
12:30–15:30	Чистая атмосфера	19,7	70,1	18,7	1,6	7,7	0,8	0,0	0,0	20,9	101,5
15:30–18:30	Чистая атмосфера	7,8	40,8	9,5	1,6	3,1	0,0	0,0	0,0	11,3	55,4
18:30–21:30	Шлейф от комбината	3,7	74,4	210,7	6,2	22,5	2,2	0,0	0,0	12,5	281,1
21:30–23:30	Шлейф от комбината	16,0	54,6	111,9	4,8	9,4	1,0	0,0	0,0	8,6	162,4

Однако при анализе аэрозольных фильтров в лаборатории (через 3–5 дней после экспедиции) детектировать ДМС и ММ на аэрозолях не удалось. Одна из возможных причин этого – потеря их в течение нескольких дней хранения проб до анализа из-за неустойчивости этих соединений. Чрезвычайно низкими оказались и концентрации метансульфокислоты – от 10 до 30 pptv. Количество серной кислоты в выбросах цехов завода также было минимальным, даже по сравнению с чистой атмосферой (см. табл. 2). Скорее всего, причиной таких низких концентраций кислот в выбросах цехов завода является быстрая нейтрализация их щелочными компонентами выбросов цехов, в частности NaOH.

Значительно большее количество аэрозольной серной кислоты (40–60 нэкв. Н⁺/м³) было зафиксировано в пробах, взятых после тумана над озером в утренние часы 17 августа (см. табл. 2). Однако появление ее скорее всего связано с окислением диоксида серы озоном при высокой влажности воздуха, что подтверждается рис. 3, на котором представле-

на запись концентраций этих газов в тумане в течение ночи и утра 16.17.08.

Большую часть ночи преобладали нулевые концентрации O₃ (видимо, был полностью израсходован на окисление), на этом фоне были зарегистрированы несколько внезапных кратковременных пиков озона (от 0 до 15 ppb), которые вызывали в последующие примерно 3 мин резкое падение концентраций SO₂ до нуля. На высокие скорости образования серной кислоты в результате окисления диоксида серы указывается и в других работах, например в [11]. Вероятно, капельки тумана являются хорошей средой для быстрой реакции этих, а возможно, и других газов. В отсутствие тумана такой зависимости между SO₂ и озоном не наблюдалось.

Как уже отмечалось выше, диоксид серы в атмосфере вокруг БЦБК практически полностью связан с выбросами высоких труб ТЭЦ, в связи с чем большая часть SO₂ разносится на высотах на значительное удаление от завода, прежде чем окислиться до сульфатов. Поэтому наиболее высокие атмосферные

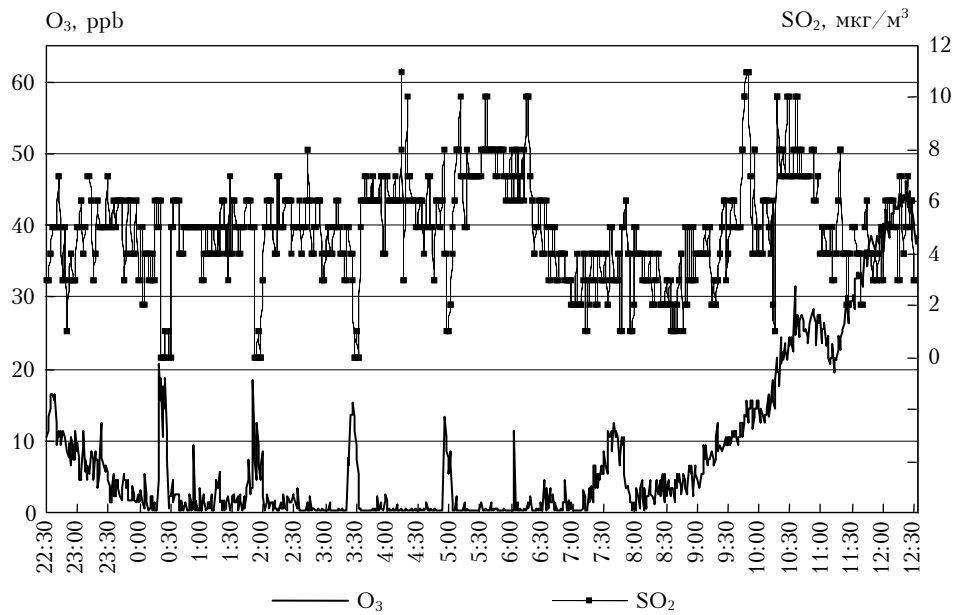


Рис. 3. Пример реакций окисления SO_2 озоном в условиях тумана над озером (17.08.08)

концентрации серной кислоты можно ожидать на склонах окружающих завод гор, куда происходит основной перенос SO_2 и где чаще отмечается образование облачности и туманов.

Визуально было отмечено, что большую роль в пространственном распределении примесей играет рельеф местности. Экспериментально оценить это затруднительно ввиду труднодоступности горных склонов, поэтому было проведено математическое моделирование рассеяния выбросов завода. Использовалась математическая модель, основанная на численном решении нелинейного нестационарного пространственного полуэмпирического уравнения тур-

булентной диффузии примеси [12]. Расчеты проводились в области интегрирования площадью $15 \times 15 \text{ км}^2$ и высотой 4 км над поверхностью оз. Байкал. Шаги по времени и горизонтали составляли соответственно 150 с и 500 м; шаг по вертикали задавался следующим образом: до высоты 350 м он равнялся 50 м, далее — 150, 500, 1000 и 2000 м. Коэффициенты турбулентной диффузии рассчитывались с использованием соотношений полуэмпирической теории турбулентности. Интенсивность источника выбросов метилмеркаптана составляла 4 г/с. На рис. 4 приведены результаты расчетов полей концентраций ММ ($\text{мкг}/\text{м}^3$) для двух направлений ветра: дневного

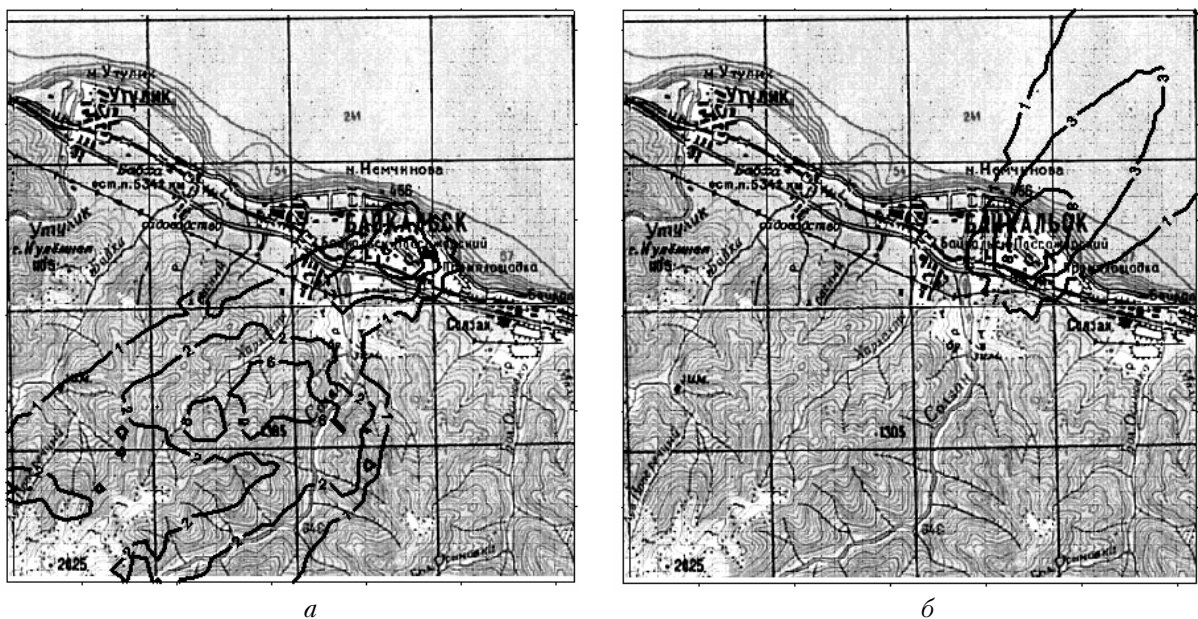


Рис. 4. Результаты моделирования распределения ММ при направлениях ветра: северо-восточном (а) и юго-западном (б)

и ночного бризов. Представленные модельные оценки подтверждают возможность застоя и накопления выбросов завода на склонах окружающих гор и в орographic замкнутых долинах.

Заклучение

Впервые в реальной атмосфере вокруг точечного антропогенного источника – Байкальского ЦБК – определены концентрации основных органических и неорганических соединений серы, исследована их химическая трансформация в зависимости от метеорологических условий и времени суток.

Различная высота источников выбросов в атмосферу сернистых соединений Байкальским ЦБК и ТЭЦ обуславливает разное поведение этих примесей в атмосфере вокруг комбината и на окружающей территории. Метилмеркаптан, диметилсульфид и сероводород регистрируются только непосредственно в зоне воздействия шлейфа выбросов комбината и поэтому концентрации их очень изменчивы и связаны с изменчивостью направления ветра. Выбросы SO₂ из высоких труб ТЭЦ завода рассеиваются более равномерно вокруг источника, изменяясь в пределах от 2–15 мкг/м³ вблизи завода. Более высокие концентрации SO₂ (15–20 мкг/м³) от этого источника могут регистрироваться на значительном удалении от завода, на склонах возвышенностей, окружающих г. Байкальск.

Среди промежуточных продуктов разложения метилмеркаптана и диметилсульфида содержание кислот, таких как серная и метансульфокислота, минимально, что связано со щелочной средой выбросов цехов комбината. Основным же источником образования серной кислоты в атмосфере прилегающей территории могут являться реакции окисления диоксида серы озоном при большой влажности воздуха (туман, облачность), которые рассеиваются на значительных удалениях от завода. Поэтому наибольшие выпадения кислот следует ожидать на горных склонах, окружающих г. Байкальск, особенно при облачности и туманах.

Работа поддержана Фондом РФФИ – Япония (грант № 08-05-91203-ЯФ_а).

V.A. Obolkin, V.L. Potemkin, T.V. Khodzher, L.P. Golobokova, U.G. Filippova, V.L. Makukhin, K. Toda, M. Takeuchi, T. Obata, K. Khirota. Dynamics of sulfur-containing admixtures in the atmosphere around the point source – the Baikal Pulp and Paper Plant (south-east of Baikal Lake).

Concentrations of major organic and inorganic sulfur compounds were measured for the first time in real atmosphere around the point source – Baikal Pulp and Paper Plant (BPPP) on the east coast of Southern Baikal. Spatial distribution and chemical transformation of these compounds depend on meteorological conditions and time of the day. Different height of sources of sulfur compound emission into atmosphere by BPPP and by power station caused different behavior of these compounds in the atmosphere near the plant and in the surrounding environment.

1. *Vallina S.M., Simy R.* Strong Relationship Between DMS and the Solar Radiation Dose over the Global Surface Ocean // *Science*. 2007. V. 315. N 5811. P. 506–508.
2. *Berresheim H.* Biogenic sulfur emissions from the sub-Antarctic and Antarctic oceans // *J. Geophys. Res. D*. 1987. V. 92. N 11. P. 13245–13262.
3. *Kolaltis L.N., Bruyseels F.J., Van Grieken R.E.* Determination of methanesulfonic acid and no-sea-salt sulfates in single marine aerosol particles // *Environ. Sci. and Technol.* 1989. V. 23. N 2. P. 236–240.
4. *Azad M.A.K., Ohira S., Toda K.* Single Column Trapping/Separation and Chemiluminescence Detection for On-Site Measurement of Methyl Mercaptan and Dimethyl Sulfide // *Anal. Chem.* 2006. V. 78. N 17. P. 6252–6259.
5. *Toda K., Ohira S., Azad M.A.K.* Portable Instrument for On-Site Measurement of Odorous Sulfur Gases // *Proc. of 2nd Int. Conf. on Environ. Sci. and Technol.* 2006. P. 342–345.
6. *Toda K., Ohira S., Tanaka T., Dasgupta P.K.* Field Instrument for Simultaneous Large Dynamic Range Measurement of Atmospheric Hydrogen Sulfide, Methyl Mercaptan and Sulfur Dioxide // *Environ. Sci. and Technol.* 2004. V. 38. N 5. P. 1529–1536.
7. *Toda K., Ohira S., Ikeda M.* Micro Gas Analysis System, μ GAS, Comprising a Microchannel Scrubber and a Micro-Fluorescence-Detector for Measurement of Hydrogen Sulfide // *Anal. Chem. Acta*. 2004. V. 511. N 1. P. 3–10.
8. *Ullah S.M.R., Takeuchi M., Dasgupta P.K.* A Versatile Gas Particle Ion Chromatograph // *Environ. Sci. and Technol.* 2006. V. 40. N 3. P. 962–968.
9. *Takeuchi M., Ullah S.M.R., Dasgupta P.K., Collins D.R., Williams A.* Continuous Collection of Soluble Atmospheric Particles with a Wetted Hydrophilic Filter // *Anal. Chem.* 2005. V. 77. N 24. P. 8031–8040.
10. *Потемкин В.Л., Латышева И.В., Макухин В.Л., Ходжер Т.В.* Исследование процессов распространения диоксида серы и озона на юге Восточной Сибири // *Оптика атмосф. и океана*. 2006. Т. 19. № 7. С. 632–634.
11. *Kitto A.N., Harrison R.M.* Processes affecting concentrations of aerosol strong acidity at sites in Eastern England // *Atmos. Environ.* 1992. V. 264. N 13. P. 2389–2399.
12. *Arguchintsev V.K., Makukhin V.L.* Simulation of the spreading and transformation of sulphur and nitrogen compounds in the atmosphere of the southern region around Lake Baikal // *Proc. SPIE*. 2000. V. 4341. P. 593–599.