

*На правах рукописи*

*Кулаков*

КУЛАКОВА ЕКАТЕРИНА СЕРГЕЕВНА

**ОЦЕНКА И ПРОГНОЗ СОДЕРЖАНИЯ ПРИОРИТЕТНЫХ  
ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ В КОМПОНЕНТАХ ОКРУЖАЮЩЕЙ  
СРЕДЫ В ЗОНЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ НЕФТЕХИМИЧЕСКИХ ПРЕДПРИЯТИЙ  
(НА ПРИМЕРЕ Г. СТЕРЛИТАМАКА)**

Специальность 03.02.08 – Экология (в химии и нефтехимии)

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Уфа-2019

Работа выполнена на кафедре «Прикладная экология»  
ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет»

Научный руководитель      доктор технических наук  
**Сафаров Айрат Муратович**

Официальные оппоненты:    **Штриплинг Лев Оттович**  
доктор технических наук, профессор,  
ФГБОУ ВО «Омский государственный  
технический университет» / кафедра  
«Промышленная экология и безопасность»,  
заведующий кафедрой

**Латыпова Венера Зиннатовна**  
доктор химических наук, профессор,  
ФГАОУ ВО «Казанский (Приволжский)  
федеральный университет» / кафедра  
прикладной экологии, профессор

Ведущая организация      ФГБОУ ВО «Самарский государственный  
технический университет» (г. Самара)

Защита состоится 25 декабря 2019 г. в 16-00 на заседании диссертационного совета Д 212.289.03 при ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет» по адресу: 450062, Республика Башкортостан, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет» и на сайте [www.rusoil.net](http://www.rusoil.net).

Автореферат диссертации разослан « \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2019 года.

Ученый секретарь  
диссертационного совета



Абдульминев Ким Гимадиевич

## **ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ**

### **Актуальность проблемы**

Человечество для улучшения уровня жизни расширяет сферы производственной деятельности, как качественно, так и количественно. Из года в год увеличивается разнообразие производимых товаров и услуг, повышаются производственные мощности. Но результатом деятельности являются не только блага, удовлетворяющие потребностям современного человека, но и динамичный рост антропогенной нагрузки на окружающую природную среду. В настоящее время потенциал самоочищения и самовосстановления компонентов природной среды значительно ниже уровня техногенного влияния человека на окружающую среду. Следствием этого являются системные изменения в экосистемах.

Для обеспечения благоприятных условий жизни населения в зоне влияния нефтехимических предприятий государственными организациями производится контроль фактического состояния объектов окружающей среды методами экологического мониторинга. На основе многолетних наблюдений накапливаются обширные массивы данных об изменении концентрации токсичных веществ в окружающей среде. Выявить закономерности, принять эффективные решения по сохранению благоприятной среды без систематизации полученных аналитических данных сложно. Обработка информации математическими методами позволяет сделать обоснованные выводы о характере изменения химического состава объекта окружающей среды, выявить источники техногенного воздействия, вовремя принять меры по снижению избыточного загрязнения.

Современный уровень знания ставит новые перспективы использования математического аппарата для экологического мониторинга. В настоящее время устанавливаются станции автоматического контроля атмосферного воздуха (АСКАВ), речной воды, которые регистрируют содержание токсикантов через малые промежутки времени и передают в режиме реального времени пользователям. Иными словами, мониторинг объектов окружающей среды носит оперативный характер. Применение математических методов обработки этой информации позволят сделать оперативный прогноз, что является актуальным и перспектив-

ным направлением природопользования.

Экологическая политика Российской Федерации направлена на улучшение качества окружающей среды. На законодательном уровне принимаются новые законы и поправки к существующим. Так, с 1 января 2018 г. согласно Федеральному закону «Об охране окружающей среды» от 21.07.2014 г. № 219-ФЗ стационарные источники выбросов промышленных предприятий I категории должны быть оснащены датчиками контроля. Экспериментальные значения концентраций контролируемых веществ в выбросе регистрируются и могут быть использованы для анализа с целью регулирования качества атмосферного воздуха близлежащих населенных пунктов.

В Республике Башкортостан (РБ) высокий уровень техногенного воздействия на экосистемы отмечается в пределах южного промышленного узла (г. Стерлитамак, г. Ишимбай, г. Салават). В Государственных докладах «О состоянии природных ресурсов и окружающей среды республики Башкортостан» в 2010-2016 гг. г. Стерлитамак отмечен, как один из городов с высоким уровнем загрязнения воздуха. Плотность выбросов загрязняющих веществ на 1 га территории города оценивается как наибольшая по республике. Предприятиями г. Стерлитамака в поверхностные водные объекты сбрасывается до 20 % стоков и 80 % загрязняющих веществ от общереспубликанского объема их сброса.

Работа выполнена при финансовой поддержке инновационного проекта на тему «Разработка системы идентификации и количественного анализа экологических рисков, возникающих при водоснабжении крупной городской агломерации» в рамках выполнения государственного задания №5.12863.2018/8.9.

В связи с этим, **актуальной** проблемой, решаемой на примере г. Стерлитамака, является оценка фактического состояния качества окружающей среды вследствие поступления загрязняющих веществ и разработка математических моделей для прогнозирования с целью оперативного принятия решений по минимизации негативного воздействия промышленных предприятий на качество объектов окружающей среды.

## **Степень разработанности темы исследования**

Вопросами моделирования и прогнозирования изменения концентрации загрязняющих веществ в атмосферном воздухе городов и в поверхностных водных объектах занимаются многие исследователи. Так, получены модели изменения концентрации загрязняющих веществ в различных городах РФ в работах Пушилиной Ю.Н., Новиковой С.В., Тунаковой Ю.А., Ерошенко Я.Б., Кушелевой Е.В., Горбатенко В.П., Старченко А.В. и др. В работах авторов используются различные методы. Однако на основе моделей можно прогнозировать либо на длительный срок, что не позволяет оперативно предупреждать чрезмерное увеличение содержания токсикантов в воздухе города, либо используют параметры, вычисление которых требует дополнительных сведений, вычислений, измерений. В работах, посвященных моделированию содержания загрязняющих веществ в речной воде, не рассматривалось влияние загрязненных грунтовых вод (Калов Х.М., Бербекова И.М. и др.).

**Целью исследования** является комплексная оценка техногенного воздействия предприятий г. Стерлитамака на качество атмосферного воздуха и состояние поверхностных и подземных вод и разработка математических моделей для прогнозирования изменения состояния компонентов окружающей среды.

Для достижения указанной цели в работе решены следующие **задачи**:

- оценка техногенного воздействия источников загрязнения р. Белой, в том числе, влияния грунтовых вод на гидрохимический режим поверхностных вод, и комплексный анализ изменения ионного стока при различной водности реки,
- исследование влияния нефтехимических предприятий на качество атмосферного воздуха жилой зоны г. Стерлитамака в период различных метеорологических условий с целью выявления приоритетных источников загрязнения;
- разработка моделей изменения компонентов окружающей среды, в частности концентрации хлорид-ионов в воде р. Белой в районе южного промышленного узла и концентрации химических веществ в атмосферном воздухе;
- создание программного продукта и его использование для прогнозирования содержания загрязняющих веществ в атмосферном воздухе жилой части города.

## **Научная новизна**

По результатам обработки статистической информации, полученной со станции контроля атмосферного воздуха г. Стерлитамака, разработана система управления качеством воздуха техногенно нагруженного города, основанная на построении моделей, учитывающих взаимосвязь между источниками загрязнения и состоянием воздуха, с целью прогнозирования и оперативного реагирования.

Впервые применена факторная регрессия, построенная на основе результатов кросскорреляционной функции, для оперативного прогнозирования гигиенического состояния атмосферного воздуха в жилой зоне города.

Впервые для г. Стерлитамака установлены приоритетные вещества ( $\text{NO}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ), фотохимические превращения которых способствуют образованию озона в различные сезоны года (зима, лето).

На основе метода временного ряда получены модели изменения ежечасных концентраций оксидов азота, позволяющие делать прогноз с точностью 70-83 %.

Построена модель изменения концентрации хлорид-ионов в воде р. Белой на участке ниже г. Стерлитамака для периода с различными гидрологическими характеристиками.

## **Положения, выносимые на защиту**

1. Результаты оценки влияния различных факторов на качество воды р. Белой и атмосферного воздуха в г. Стерлитамаке.
2. Результаты математического моделирования изменения концентрации хлорид-ионов в воде р. Белой в районе г. Стерлитамака и концентрации токсикантов в воздухе жилых районов города.
3. Принципы организации автоматизированной системы управления качеством атмосферного воздуха с использованием математических моделей.

## **Теоретическая и практическая значимость**

1. Анализ годового хода концентрации хлорид-ионов в р. Белой позволил определить изменение влияния приоритетных источников загрязнения речной воды в течение года в зоне интенсивной антропогенной нагрузки, что имеет важное значение при принятии решения о режиме сброса сточных вод предприятиями.

2. Разработан программный продукт «Прогнозирование концентрации загрязняющих веществ в воздухе» (Свидетельство о регистрации программы ЭВМ № 2019619164, опублик. 11.07.2019 г.) с целью прогнозирования изменения концентрации 1,2-дихлорэтана, этилена, оксидов азота в атмосферном воздухе жилой части города на основе данных с АСКАВ и с датчиков контроля выбрасываемой газовой смеси предприятия. Для получения прогнозных значений использованы различные модели: для оксидов азота – модели временного ряда, для этилена и 1,2-дихлорэтана – модели факторной регрессии. Программа используется Стерлитамакским территориальным подразделением государственного бюджетного учреждения Республики Башкортостан Управление государственного аналитического контроля для прогнозирования содержания маркерных соединений (1,2-дихлорэтана и этилена) и веществ глобального распространения (оксидов азота) в атмосферном воздухе жилой зоны г. Стерлитамака.

3. Разработанные рекомендации по выявлению приоритетных источников загрязнения атмосферного воздуха в период различных метеорологических условий, прогнозированию содержания маркерных веществ используются при согласовании планов мероприятий по уменьшению выбросов вредных (загрязняющих) веществ в атмосферу в периоды неблагоприятных метеорологических условий (НМУ) в Стерлитамакском территориальном управлении Министерства природопользования и экологии Республики Башкортостан.

Результаты, полученные в диссертационной работе, используются в учебном процессе филиала ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет» в г. Стерлитамаке, а именно включены в программу дисциплины «Оценка воздействия на окружающую среду нефтехимических и химических предприятий и экологическая экспертиза» при подготовке бакалавров.

#### **Методология и методы исследования**

Поставленные задачи решены на основе широко применяемых в науке методах обработки статистической информации: анализ временного ряда, ARIMA моделирование, регрессионные методы.

**Степень достоверности** полученных результатов обусловлена использова-

нием экспериментальных данных экологического мониторинга, полученных в лаборатории, аккредитованной Госстандартом России на техническую компетентность и независимость, а также сходимостью расчетных и экспериментальных данных.

### **Апробация работы**

Основные положения и результаты диссертационной работы обсуждены на научных конференциях: «Экологическая безопасность и охрана природной среды» (г. Уфа, 2014 г.), «Экологические проблемы нефтедобычи» (г. Уфа, 2013, 2014), «Актуальные проблемы науки и техники» (г. Уфа, 2013, 2014), «Современные проблемы истории естествознания в области химии, химической технологии и нефтяного дела» (г. Уфа, 2013), «Экология, рациональное природопользование и охрана окружающей среды» (г. Красноярск, 2013, 2014), «Экологические проблемы регионов» (г. Уфа, 2013), «Проблемы безопасности и защиты населения территории от чрезвычайных ситуаций» (Безопасность-2013) (г. Уфа, 2013), «Малоотходные, ресурсосберегающие химические технологии и экологическая безопасность» (г. Стерлитамак, 2018).

### **Публикации**

По теме диссертации опубликовано 17 научных работ, в том числе 3 статьи в ведущих научных журналах, рекомендованных ВАК РФ, и 1 программа для ЭВМ, зарегистрированная в Роспатенте.

### **Структура работы**

Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, списка литературы (176 наименований), списка сокращений и приложений. Материал изложен на 161 странице машинописного текста, содержит 25 таблиц, 42 рисунка. Общий объем работы составляет 227 страниц.

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

Во **Введении** обоснована актуальность диссертационной работы, обозначена цель и главные задачи, указаны практическая значимость и новизна научного исследования, а также положения, выносимые на защиту.



**В первой главе** описаны ранее проведенные исследования по вопросу влияния различных видов производства на качество атмосферного воздуха, поверхностных водных объектов, грунтовых вод. Рассмотрено влияние техногенного загрязнения на человека. Обсуждены результаты работ по применению статистических методов анализа временных рядов как инструмента для моделирования изменения качества объектов окружающей среды.

**Во второй главе** указаны объекты и методы исследования. Для математической обработки использованы массивы данных:

- среднемесячных концентраций  $\text{Cl}^-$  р. Белой в районе выше (д. Карайганово) и ниже (п. Мебельный) сброса сточных вод промышленными предприятиями г. Стерлитамака за 2005-2011 гг.,

- предвесеннего, весеннего максимального, осенне-зимнего минимального уровней грунтовых вод в г. Стерлитамаке за 2006-2011 гг.

Для определения качества атмосферного воздуха используются массивы:

- ежечасных концентраций  $\text{SO}_2$ ,  $1,2\text{-C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CH}_2=\text{CHCl}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{-C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{CO}$ ,  $m,p,o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_x$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{O}_3$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  в атмосферном воздухе г. Стерлитамака и метеорологических условий (температура ( $T$ ), влажность ( $\varphi$ ) атмосферного воздуха, скорость ( $v$ ) и направление ветра) за 2010-2012 гг. и 2015-2017 гг., полученные с АСК АВ, расположенной в жилой зоне г. Стерлитамака по ул. Фурманова,

- ежечасных концентраций  $1,2\text{-C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$ , регистрируемых на приборах контроля, расположенных на источниках организованного выброса, за 2010-2012 гг. и 2015-2017 гг.

В качестве методов исследования использованы: метод анализа временного ряда; многомерный статистический анализ.

**В третьей главе** представлены результаты анализа изменения концентрации загрязняющих веществ в воде р. Белой и атмосферном воздухе г. Стерлитамака.

В г. Стерлитамаке (Республика Башкортостан) актуальной остается проблема загрязнения воды р. Белой неорганическими компонентами, в частности, хлорид-ионами, содержание которых растет (Рисунок 1).

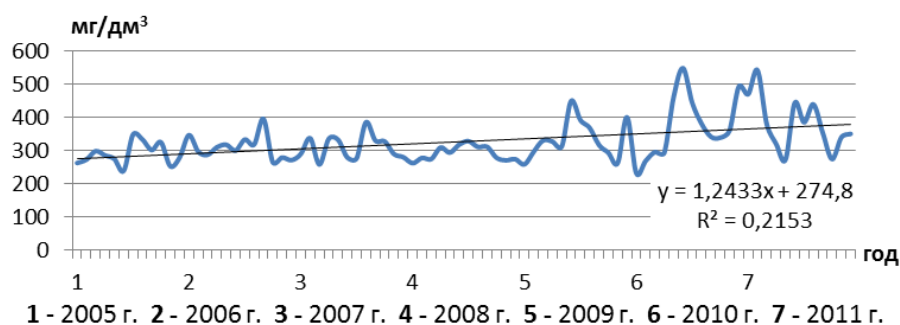


Рисунок 1 – Динамика содержания хлорид-ионов в створе р. Белой ниже сброса сточных вод г. Стерлитамака в 2005-2011 гг.

Результатом сброса в реку сточных вод с высокой концентрацией  $\text{Cl}^-$  явилось изменение гидрохимического состава воды с гидрокарбонатно-магниево-кальциевого на гидрокарбонатно-хлоридно-кальциевый. На основе анализа годового изменения концентрации  $\text{Cl}^-$  установлено, что период 2005-2008 гг. характеризуется малым разбросом концентрации  $\text{Cl}^-$  в течение года. Это обусловлено балансом  $\text{Cl}^-$ , поступающих в результате техногенного сброса и процессов разбавления сточных вод речной водой. В 2009-2011 гг. вариация высокая. Причины изменения хода концентрации  $\text{Cl}^-$  в р. Белой в 2009-2011 гг. могут быть следующие. Сброс  $\text{Cl}^-$  со шламонакопителей «Белые моря» в 2009 г. и 2010 г. снизился на 32,4 % и 71,5 % соответственно. В летний период в 2009-2010 гг. уменьшились уровень и водность р. Белой, увеличилась глубина залегания грунтовых вод вследствие снижения среднегодового количества осадков и увеличения среднемесячной температуры атмосферного воздуха.

Таблица 1 – Сопоставительный анализ среднегодовых концентраций химических веществ в атмосферном воздухе жилой зоны г. Стерлитамака за 2010 г. и 2017 г.

Химическое вещество	Средняя концентрация за 2010 г., мг/м <sup>3</sup>	Средняя концентрация за 2017 г., мг/м <sup>3</sup>	Химическое вещество	Средняя концентрация за 2010 г., мг/м <sup>3</sup>	Средняя концентрация за 2017 г., мг/м <sup>3</sup>
CO	0,4911	0,1163	o-C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	0,0017	0,0011
NO	0,0057	0,0048	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH	0,0040	0,0012
NO <sub>2</sub>	0,0214	0,0231	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0,0002	0,0004
NO <sub>x</sub>	0,0294	0,0213	CH <sub>3</sub> OH	0,9339	0,0445
SO <sub>2</sub>	0,0178	0,0011	CHCl <sub>3</sub>	0,0489	0,0069
H <sub>2</sub> S	0,0038	0,0022	m,p-C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	0,0005	0,0011
CH <sub>2</sub> =CHCl	0,0003	0,0042	O <sub>3</sub>	0,0403	0,0002
1,2-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>	0,0244	0,0044	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	0,0104	0,0162

Проведен анализ изменения концентрации загрязняющих веществ в воздухе (Таблица 1), зарегистрированных на АСКАВ за 2010-2012 гг. и 2015-2017 гг. Выявлено, что за исследуемый период отмечается снижение концентрации CO, NO, NO<sub>x</sub>, SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, 1,2-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>, o-C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>, CH<sub>3</sub>OH, CHCl<sub>3</sub>, O<sub>3</sub>, что свидетельствует об эффективности веденной системы мониторинга одновременного контроля воздуха в городе и выбросов предприятий.

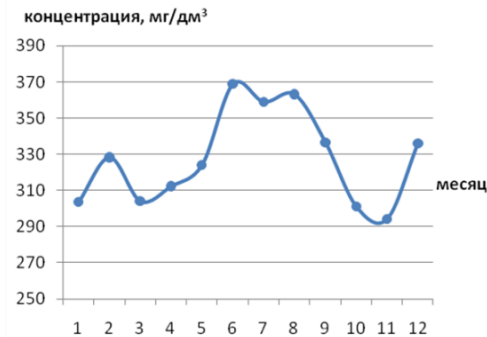
**В четвертой главе** представлены результаты моделирования изменения концентрации хлорид-ионов в воде р. Белой и загрязняющих веществ в атмосферном воздухе.

Для математической обработки изменения концентрации хлорид-ионов в воде р. Белой применен метод анализа временных рядов. В качестве типа модели выбрана аддитивная форма разложения компонентов ряда. На основе анализа автокорреляционных функций сделан вывод об отсутствии трендовой компоненты в структуре временных рядов.

**Створ выше г. Стерлитамака**



**Створ ниже г. Стерлитамака**



**Рисунок 2 - Графики сезонных индексов концентрации Cl<sup>-</sup> в р. Белой в районе г. Стерлитамака**

Графики значений сезонных индексов (Рисунок 2) отображают различный характер изменения концентрации Cl<sup>-</sup> на участках выше и ниже г. Стерлитамака. Выше города в период наибольшей водности реки (весеннего половодья в апреле - мае) концентрация Cl<sup>-</sup> уменьшается, а в меженные периоды – увеличивается. Такой годовой ход содержания Cl<sup>-</sup> в реке является природным. На участке реки ниже города в период снеготаяния, когда река характеризуется наибольшей водностью, концентрация токсиканта увеличивается.

На основе проверки на стационарность сезонных индексов выявлено, что временные ряды имеют только случайную составляющую. Для выявления причины отсутствия детерминированной составляющей выполнен анализ годового хода концентрации  $Cl^-$  за длительный период.

На основании теста на единичный корень выявлено, что временные ряды, составленные из концентраций  $Cl^-$  в р. Белой выше и ниже г. Стерлитамака являются стационарными, для которых применено ARMA моделирование. В результате проведенных расчетов определены модели концентрации  $Cl^-$  в речной воде выше города  $x_t = 0,7 \cdot x_{t-1} + (1 - 0,7) \cdot \hat{x}_{t-1}$  и ниже города  $x_t = 0,717 \cdot x_{t-1} + 0,283 \cdot x_{t-6}$ .

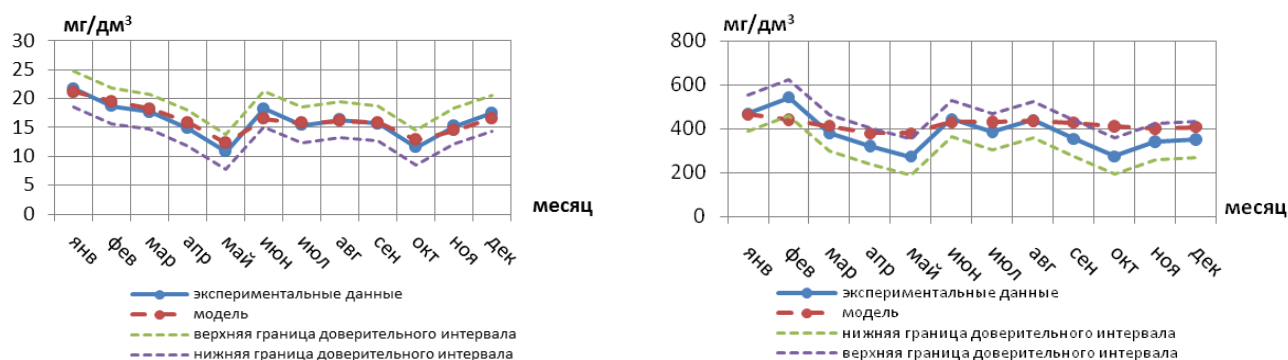


Рисунок 3 – Динамика изменения концентрации  $Cl^-$  в р. Белой выше (слева) и ниже (справа) г. Стерлитамака в 2011 г., полученные в результате прогнозирования

Полученные модели с различной степенью точности описывают изменение концентрации  $Cl^-$  в р. Белой (выше  $R^2 = 0.92$  и ниже  $R^2 = 0.38$  сброса сточных вод), что обусловлено рядом причин. На изменение концентрации  $Cl^-$  на участке ниже сброса сточных вод оказывают влияние большое количество факторов, имеющих случайный характер. Объем сбросов, концентрация  $Cl^-$  в промышленных стоках, периодичность сбросов не являются постоянными.

Проведена оценка риска угрозы здоровью людей при воздействии  $Cl^-$  при различных видах экспозиции с помощью методики, рекомендованной Агентством по защите окружающей среды США. Выявлено, что высокое содержание  $Cl^-$  на участке р. Белой ниже сброса сточных вод оказывает неблагоприятное влияние при случайном заглатывании.

Более трудной задачей является выбор математического метода, позволяющего получить модель, с наиболее высокой точностью описывающей изменения концентрации химических веществ в атмосферном воздухе города. В настоящее время используются 2 основных инструмента: 1) методы, учитывающие только предыдущие значения концентрации вещества; 2) методы, учитывающие влияние факторов, оказывающих влияние на содержание вещества в атмосферном воздухе.

Первоначально построены модели изменения концентрации токсикантов в воздухе с помощью временных рядов. В результате моделирования получены сезонные индексы годового хода, обусловленные сезонностью: 1) отопительного периода, 2) скоростью фотохимических превращений, 3) ветрового режима. На основании полученных индексов показано, что суточные изменения концентрации веществ в воздухе объясняются высотой слоя перемешивания и скоростью фотохимических превращений. В результате проверки временных рядов на стационарность установлено, что изменение концентрации химических веществ протекает в условиях неоднородности внешней среды, которые оказывают сильное влияние на ее характеристики.

Получены ARIMA модели концентрации веществ на основе экспериментальных данных за 2 периода: 2010-2012 гг., 2015-2017 гг. Проведен сопоставительный анализ адекватности различных методов построения моделей, на основе которого химические вещества условно разделили на 2 группы.

К *первой* группе относятся  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NO}_x$ . Модели веществ одинаковы и коэффициенты детерминации высоки. Вклад случайных параметров, которые в различные года отличаются, составляет 30...39 %. Таким образом, концентрация веществ в воздухе является постоянной или закономерность ее изменения не меняется со временем.

Ко *второй* группе относятся  $1,2\text{-C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ ,  $m,p\text{-C}_8\text{H}_{10}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{CH}_2=\text{CHCl}$ ,  $o\text{-C}_8\text{H}_{10}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{-C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{O}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ , ARIMA модели которых за периоды наблюдений 2010-2012 гг. и 2015-2017 гг., различны. Концентрации загрязняющих веществ в атмосферном воздухе изменяются в широком диапазоне. На изменение концентрации веществ оказывают влияние множество факторов

(множественность источников загрязнения, метеорологические факторы и др.), поэтому однозначно установить закономерность изменения концентрации в атмосферном воздухе жилой зоны г. Стерлитамака с помощью моделей авторегрессии невозможно.

На формирование общего фона загрязнения атмосферного воздуха в городе оказывает влияние совокупность параметров, характеризующих данную метеорологическую ситуацию и режим выброса. Присутствие токсиканта в атмосферном воздухе жилой зоны города есть результат влияния промышленных источников и различных климатических условий, когда воздушные массы переносятся со стороны промышленной зоны в город. При построении моделей, учитывающих различные факторы, влияющих на изменение химического состава атмосферного воздуха использовались метеорологические параметры и режим промышленных выбросов.

Построение многофакторных моделей, отражающих влияние промышленных источников г. Стерлитамака на качество атмосферного воздуха произведено для периодов с преобладанием северного ветра, дующего со стороны промышленных предприятий, и безветренной погоды. Направление ветра при моделировании рассматривалось как заранее заданный константный фактор.

Модели многофакторной регрессии первого порядка с невысокой степенью точности описывают реально наблюдаемые экспериментальные значения концентрации химических веществ в атмосферном воздухе. Коэффициент детерминации варьирует в диапазоне 0,07...0,4. Этот вид модели не учитывает взаимодействия факторов, что является его недостатком.

С более высокой точностью описывается варьирование содержания токсикантов в воздушном пространстве факторной регрессией. Прогнозирование с помощью этого метода более точное, коэффициенты детерминации моделей близки к единице (Таблица 2).

Методологию получения модели рассмотрим на примере изменения концентрации 1,2- $C_2H_4Cl_2$  в атмосферном воздухе жилой зоны г. Стерлитамака за период 24-26.04.2010 г. Выбранный промежуток времени характеризуется преобладанием

северного направления ветра с силой 1-2 м/с, средней температурой 8,8 °С, влажностью 82 %. Средняя концентрация 1,2-С<sub>2</sub>Н<sub>4</sub>Сl<sub>2</sub> в выбросе составляет 50 мг/м<sup>3</sup>.

Таблица 2 – Сопоставительный анализ моделей, полученных различными методами, и коэффициентов детерминации

Показатели	ARIMA	Многофакторное моделирование	
		учитывая выброс с источников	без учета выброса с источников
Диапазон изменения $R^2$	0,05...0,77	0,46...0,98	0...0,81
Среднее значение $R^2$	0,38	0,8	0,32

Первоначально построенная кросскорреляционная функция между содержанием 1,2-С<sub>2</sub>Н<sub>4</sub>Сl<sub>2</sub> в выбросе предприятия и в атмосферном воздухе жилой зоны показывает мгновенное влияние индустриального источника на содержание вещества в жилых кварталах (Рисунок 4, Рисунок 5). Поэтому, для моделирования в качестве факторов, оказывающих влияние на содержание 1,2-С<sub>2</sub>Н<sub>4</sub>Сl<sub>2</sub>, необходимо использовать, кроме метеорологических параметров, концентрацию вещества в выбросе в текущий момент и за предыдущие 1 и 2 часа. Получена следующая модель факторной регрессии:

$$q_{1,2-C_2H_4Cl_2} = 1.68v - 0.37T - 0.18\varphi + 0.0003I_0 + 0.04I_1 + 0.006T\varphi + 0.017vI_0 + 0.017TI_0 + 0.1vT + 0.001\varphi I_0 + 0.023v\varphi + 0.0008I_0I_1 + 0.03vI_1 + 0.002TI_1 - 0.0006\varphi I_1 + 0.001\varphi I_2 - 0.0001I_1I_2 - 0.009vTI_0 - 0.0002v\varphi I_0 - 0.0001vI_0I_1 - 0.003vTI_1 + 0.01vTI_2 + 0.000001\varphi TI_0I_1,$$

Коэффициент детерминации модели высок и составляет  $R^2 = 0.93$ .

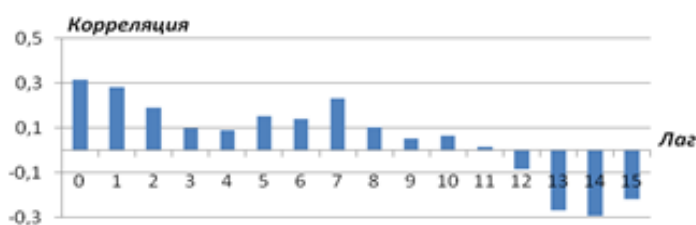


Рисунок 4 – График кросскорреляционной функции между концентрацией органических веществ на станции и на источнике

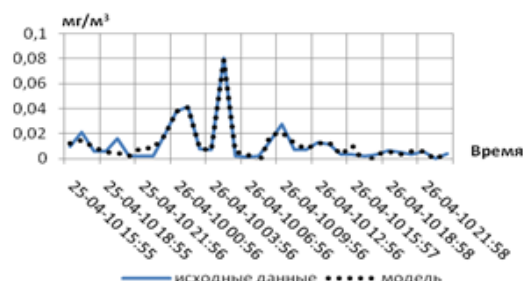


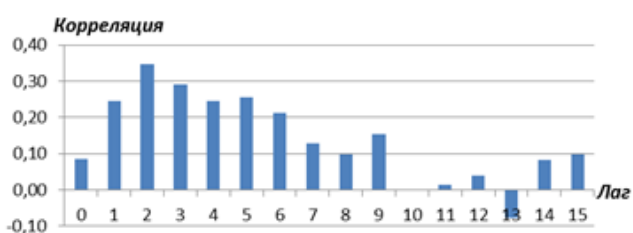
Рисунок 5 – Сопоставление полученной модели концентрации органических веществ с экспериментальными данными

Получено уравнение регрессии, составленное из большого количества чле-

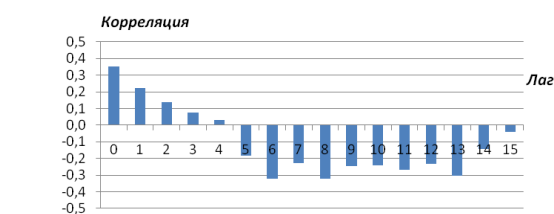
нов. Все факторы, включенные в модель (метеорологические параметры, концентрация токсиканта на источнике выброса), определяют изменение концентрации вещества в атмосферном воздухе жилых кварталов города. В случае исключения их из модели, адекватность модели уменьшится. Статистически незначимые члены регрессии отброшены.

Аналогично построены модели изменения концентрации  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$  и  $1,2\text{-C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$  для периодов времени с преобладанием северного ветра и для безветренной погоды. Полученные модели с высокой степенью точности описывают изменение содержания загрязняющих веществ ( $R^2 = 0.8$ ).

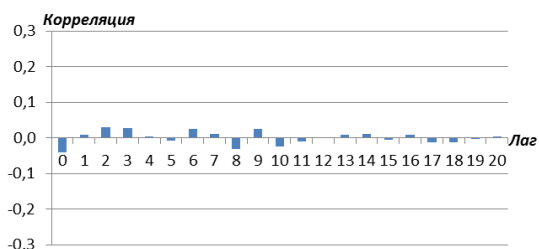
В период преимущественного направления северного ветра влияние источника загрязнения отмечается через небольшой промежуток времени: в зависимости от метеорологических параметров, через 1-2 часа или почти мгновенно (Рисунок 6). Когда наблюдается безветренная погода, время отклика увеличивается значительно, до 9-24 часов. Исследования показали, что при южном ветре содержание токсикантов снижается. Согласно кросскорреляционной функции, при южном направлении ветра влияние промышленных источников г. Стерлитамака на содержание маркерных веществ не отмечается.



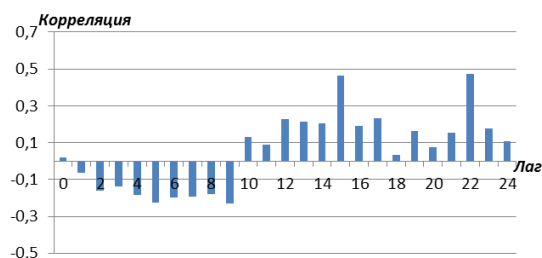
25-27.04.2010 г. – северный ветер 2-3 м/с



30.06-2.07.2011 г. – северный ветер 1-4 м/с



8-9.09.2011 г. – южный ветер 1-2 м/с



17-18.12.2011 г. – штиль

Рисунок 6 – Кросскорреляционные функции между содержанием  $\text{CH}_3\text{OH}$  на источнике организованного выброса и в жилой зоне г. Стерлитамака в период различных ветровых режимов



Построены факторные модели зависимости концентрации  $\text{SO}_2$ ,  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CH}_2=\text{CHCl}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{CO}$ ,  $m,p,o-\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_x$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{O}_3$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  от метеорологических условий. Содержание этих веществ не фиксируется на источниках выброса, поэтому полученные модели отображают влияние только метеорологических параметров. На основе проведенных исследований выявлено:

1) при южном направлении ветра в атмосферном воздухе города увеличивается содержание  $\text{SO}_2$ ,  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CO}$ ,  $m,p,o-\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_x$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{O}_3$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ , что может быть обусловлено присутствием источников загрязнения южнее станции контроля (выхлопные газы автотранспорта, предприятия г. Салавата и г. Ишимбая), а также иных факторов (изменение скорости и направления ветра с высотой, накопление токсикантов внутри зоны высокого давления, наветренные и подветренные вихри);

2) в период наибольшего преобладания северного ветра в районе АСКАВ по ул. Фурманова наблюдается увеличение концентрации всех токсикантов;

3) адекватность моделей зависимости концентрации веществ, не регистрируемых на источнике загрязнения, от метеоусловий в период безветренной погоды меньше, чем в при северном и южном ветре. Так, коэффициент детерминации моделей, построенных для периодов времени, характеризующихся ветренными погодными условиями, изменяется в диапазоне  $0,26 \dots 0,81$ . Для моделей, полученных для периодов безветренной погоды,  $R^2$  варьирует  $0 \dots 0,27$ . Следовательно, антропогенные факторы, воздействие которых обычно не учитывается при построении модели, оказывают наибольшее влияние на качество воздуха в условиях штиля.

Исследовано изменение концентрации озона, как вторичного загрязнителя, образующегося в атмосферном воздухе в результате фотохимического превращения олефинов или диоксида азота. Рассмотрены метеорологические ситуации штиля зимой, летом и осенью. Следствием полученных моделей является установление зависимостей: 1) в период зимнего штиля зависимость между концентрациями озона и  $\text{NO}_2$  сильнее, чем в летнюю ясную погоду; 2) в летний период на содержание озона в воздухе влияют, как концентрация диоксида азота, так и этилена (Рисунок 7).

Получена модель изменения концентрации озона (Рисунок 8) от метеорологических параметров и концентрации NO<sub>2</sub> с лагом 0, 1, 2 в период 6-8.01.2011 г., когда отмечалась безветренная погода и средняя температура атмосферного воздуха составила -11 °С, имеющая вид:

$$q_{O_3} = -0.03T + 0.01\varphi + 13.7I_0 + 33.5I_1 - 144.8I_2 + 1.9TI_0 - 0.44\varphi I_0 + 0.001T\varphi - 1764I_0I_1 - 0.662TI_1 - 2\varphi I_1 + 4284I_0I_2 - 7.9TI_2 + 2.2\varphi I_2 + 1652I_1I_2 - 0.04\varphi TI_0 + 15.9TI_0I_1 + 75.7\varphi I_0I_1 - 0.12\varphi TI_1 + 161.8TI_0I_2 - 78.5\varphi I_0I_2 + 0.13\varphi TI_2 - 54228I_0I_1I_2 + 68.9TI_1I_2 - 1.73\varphi I_1I_2 + 4.1\varphi TI_0I_1 - 3.9\varphi TI_0I_2 - 2099TI_0I_1I_2 + 371.1\varphi I_0I_1I_2 + 0.71\varphi TI_1I_2.$$

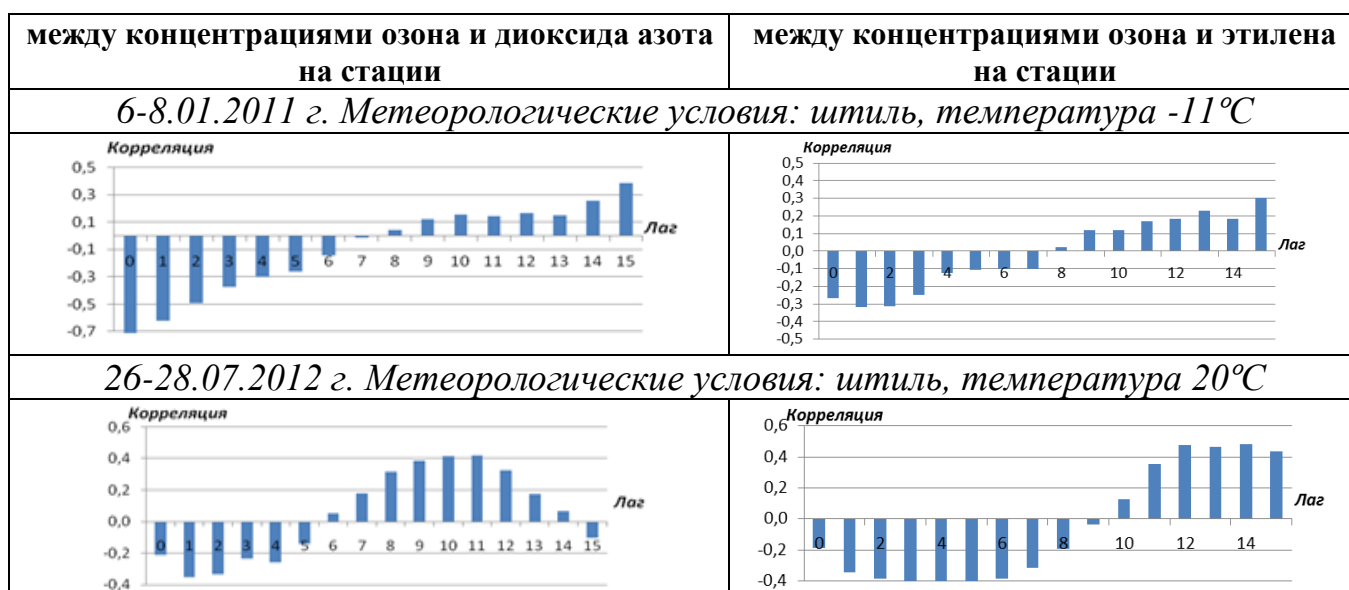


Рисунок 7 - Графики кросскорреляционных функций между концентрациями озона и диоксида азота на станции при различных метеорологических условиях



Рисунок 8 – Сопоставление полученной модели концентрации озона с экспериментальными данными,  $R^2 = 0.98$

**В пятой главе** сформулированы предложения по совершенствованию существующей системы экологического мониторинга атмосферного воздуха и поверхностных вод в г. Стерлитамаке.

1. Для предупреждения повышенного уровня загрязнения атмосферного воздуха необходимо на источниках промышленных выбросов контролировать содержание (Таблица 3): на производстве агидолов –  $C_6H_5OH$ ,  $(CH_3)_2NH$ ,  $CH_3OH$ ; на производстве поливинилхлорида –  $CH_2=CHCl$ ,  $CHCl_3$ ,  $1,2-C_2H_4Cl_2$ ; на производстве кальцинированной соды –  $NH_3$ ,  $H_2S$ ; на производстве каучуков –  $C_6H_6$ . Те же компоненты следует определить в атмосферном воздухе жилых районов города. В качестве датчика контроля концентрации органических загрязняющих веществ в атмосферном воздухе жилой зоны города и выбросах предприятия рекомендуется использовать хроматографы Syntech Spectras GC955 300.

Таблица 3 – Состав газовых выбросов предприятий г. Стерлитамака

Производства	Опасные	Претерпевают превращения	Оседают	Способствуют образованию кислотных осадков
Производство агидолов	метанол фенол	этилбензол толуол ксилолы формальдегид	бенз(а)пирен диметиламин	оксиды азота диоксид серы
Производство ПВХ	винилхлорид	этилен хлороформ	1,2-дихлорэтан	оксиды азота диоксид серы
Производство каучуков	бензол	толуол $\alpha$ -метилстирол		оксиды азота диоксид серы
Производство кальцинированной соды		аммиак сероводород угарный газ		оксиды азота диоксид серы
ТЭЦ		угарный газ		оксиды азота диоксид серы
Автотранспорт		углеводороды угарный газ	бенз(а)пирен	оксиды азота диоксид серы

2. Использовать разработанную систему мониторинга (Рисунок 9), позволяющую управлять качеством атмосферного воздуха в жилой зоне г. Стерлитамака. Она необходима для обеспечения благоприятными условиями жизни населения города. Автоматизированная система основана на принципах построения экспертных систем и состоит из систем сбора, анализа метеорологических условий и экспериментальных данных, принятия решений.

3. Использовать созданный программный продукт для прогнозирования содержания маркерных веществ (1,2-дихлорэтана и этилена) и веществ глобального

распространения (оксидов азота) в атмосферном воздухе г. Стерлитамака.

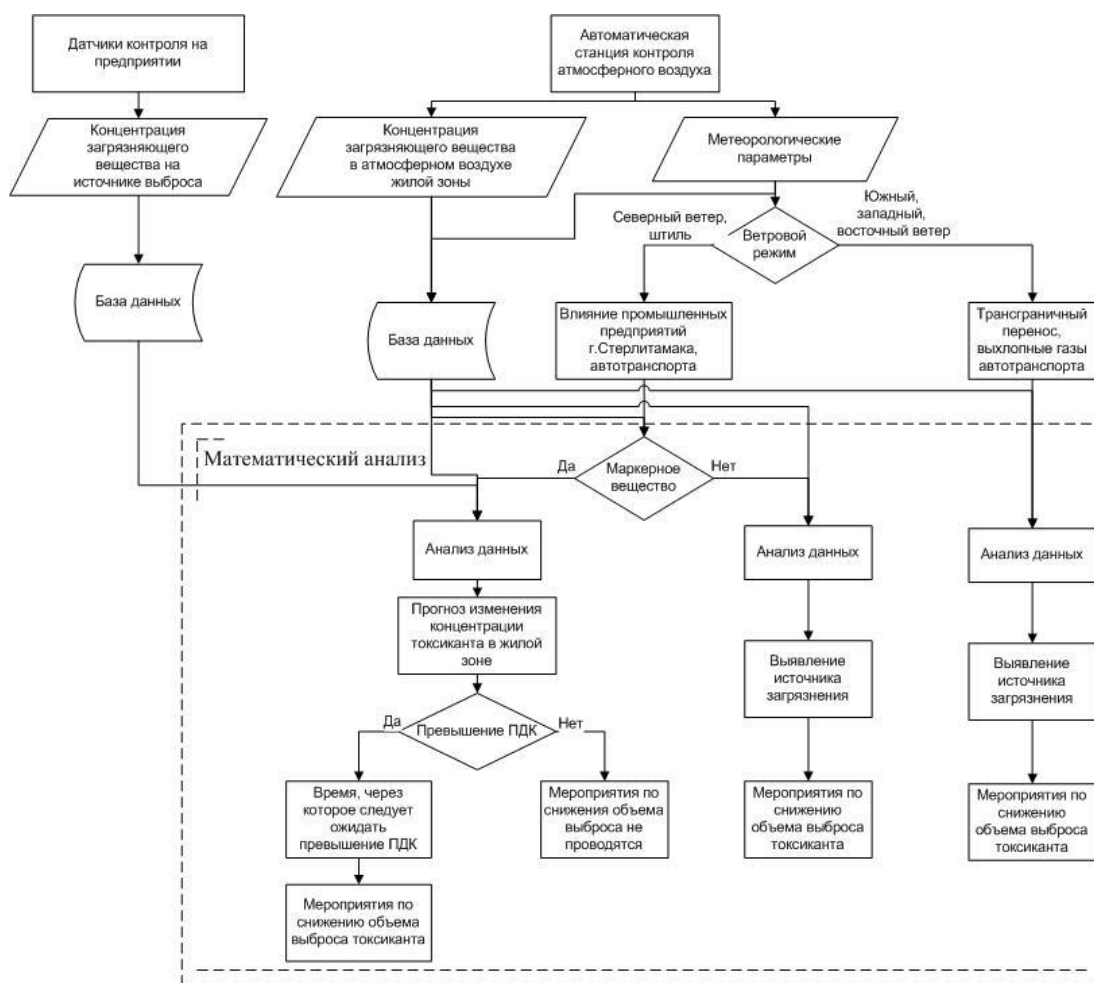


Рисунок 9 – Структурная схема автоматизированной системы контроля качества атмосферного воздуха с применением прогнозирования

4. Рекомендуется установить автоматизированную станцию контроля поверхностных вод для оперативного наблюдения за качеством воды р. Белой. В качестве датчика контроля за содержанием  $Cl^-$  и других загрязняющих веществ рекомендуется установить один их поточных анализаторов фирмы SKALAR.

С целью непрерывного контроля качества воды р. Белой рекомендуется использовать датчик контроля воды фирмы SKALAR.

## ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ И РЕЗУЛЬТАТЫ

1. На основе статистических данных мониторинга за 2005-2011 гг. построены модели изменения концентрации хлорид-ионов в р. Белой выше и ниже сброса сточных вод промышленных предприятий. На участке р. Белой ниже сброса сточ-

ных вод с «Белых морей», среднемесячная концентрация ионов может быть спрогнозирована с учетом среднемесячных концентраций за предыдущие 6 месяцев (при поступлении сточных вод в реку в штатном режиме). Среднемесячное содержание хлорид-ионов в речной воде выше сброса определяется средним значением за предыдущий месяц. Выявлено влияние загрязнённых грунтовых вод на содержание хлорид-ионов в р. Белой в период половодья. Методом оценки экологических рисков установлено, что концентрация хлорид-ионов в воде ниже сброса сточных вод является опасной во время купания при случайном заглатывании. Основной группой риска являются дети до 6 лет.

2. На основе массивов данных мониторинга атмосферного воздуха проведена оценка влияния различных факторов на качество атмосферного воздуха г. Sterлитамака. Апробированы разные модели зависимости концентрации отдельных химических веществ в воздухе от метеорологических параметров и от содержания вещества на источнике выбросов. Установлено, что содержание веществ, регистрируемых на АСКАВ в режиме реального времени, с высокой точностью описывается факторной регрессией с предварительным установлением времени переноса от источника загрязнения на основе построения кросскорреляционной функции.

3. На основе полученных моделей выявлено, что для оперативного прогнозирования содержания загрязняющих веществ в атмосферном воздухе необходимы данные (метеорологические параметры, содержание вещества на источнике и в жилой зоне), полученные за ограниченный короткий период времени до прогнозного.

4. На основе статистического анализа содержания химических веществ в атмосферном воздухе г. Sterлитамака за 2010-2012 гг. и 2015-2017 гг. по результатам мониторинга, осуществляемого на АСКАВ по ул. Фурманова, выявлено, что использование метода анализа временного ряда для 1,2- $C_2H_4Cl_2$ ,  $C_6H_5OH$ , m,p- $C_8H_{10}$ , CO,  $H_2S$ ,  $SO_2$ ,  $CH_2=CHCl$ , o- $C_8H_{10}$ ,  $C_6H_5-C_2H_5$ ,  $CH_3OH$ ,  $CHCl_3$ ,  $O_3$ ,  $C_2H_4$  неприемлемо.

5. Построены факторные регрессии в период наибольшей повторяемости

проблемных для г. Стерлитамака направлений ветра, а именно, северного, южного, а также для безветренной погоды. Выявлено:

- в период северного направления ветра наблюдается значительное влияние организованных высоких источников на качество городского воздуха, и время добегания загрязненной газовой смеси от источника до селитебной зоны мало (не более 1-2 часов),

- при южном направлении ветра проявляется влияние источников выброса предприятий г. Салавата и г. Ишимбая на экологическое состояние воздушного пространства жилой части г. Стерлитамака,

- в период безветренной погоды время переноса загрязненного газового облака от антропогенных источников г. Стерлитамака увеличивается, достигая 24 часов.

6. Изменение концентрации оксидов азота в атмосферном воздухе жилой зоны города закономерно и постоянно. Для прогнозирования изменения токсикантов целесообразно использовать ARIMA модели.

7. Сложность выбора метода для моделирования изменения концентрации токсикантов в природе обусловлена множеством влияющих факторов. Каждый из способов может быть значимым для конкретной ситуации. Так, установлено, что для прогнозирования концентрации оксидов азота в атмосферном воздухе достаточно данных их содержания за предыдущий период и применимы ARIMA модели, а для большинства загрязняющих веществ, в том числе маркерных соединений, необходимы значения более широкого спектра параметров и может быть применен метод факторного моделирования.

8. Разработана система автоматического мониторинга объектов окружающей среды с применением программного средства «Прогнозирование концентрации загрязняющих веществ в воздухе», позволяющая производить расчет прогнозных концентраций маркерных веществ на основе оперативных данных, регистрируемых АСКАВ в атмосферном воздухе жилой зоны города. Использование программного продукта позволяет принять срочные меры по уменьшению числа фактов разовых превышений концентрации веществ на источнике выбросов и, та-

ким образом, снизить концентрацию загрязняющих веществ в воздухе жилых кварталов, т.е. управлять качеством атмосферного воздуха.

## **СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ**

### **В изданиях, рекомендованных ВАК Минобрнауки РФ**

1. Афанасьева (Кулакова) Е.С. Анализ загрязненности хлоридами р.Белой в створах Стерлитамакского района / Е.С. Афанасьева, Е.А. Кантор, В.И. Сафарова, Е.В. Фатьянова // Вода: химия и экология. – 2014. - №6. – С.14-20.

2. Афанасьева (Кулакова) Е.С. Математическая оценка изменения концентрации загрязняющих веществ в атмосферном воздухе в условиях влияния нефтехимических предприятий / Е.С. Афанасьева, А.М. Сафаров, В.И. Сафарова, Г.Ф. Шайдулина // Экология урбанизированных территорий. – 2014. - №4. – С. 40-45.

3. Афанасьева (Кулакова) Е.С. Построение моделей изменения концентрации веществ в атмосферном воздухе (на примере г.Стерлитамака) / Е.С. Афанасьева, А.М. Сафаров, Г.Ф. Шайдулина // Известия высших учебных заведений. Поволжский регион. Естественные науки. Пенза. – 2018. – С. 54-65.

### **В периодическом издании**

4. Афанасьева (Кулакова) Е.С. Природные и техногенные факторы загрязнения реки Белая хлорид-ионами / Е.С. Афанасьева, В.И. Сафарова, Е.В. Фатьянова // Башкирский химический журнал. – 2014. – №4. - С. 97-103.

### **В материалах научно-практических конференций**

5. Афанасьева (Кулакова) Е.С. Разработка математической модели прогноза загрязненности р.Белой хлоридами для обеспечения безопасности / Е.С. Афанасьева, В.И. Сафарова, Е.В. Фатьянова // Проблемы безопасности и защиты населения и территории от чрезвычайных ситуаций (Безопасность-2013): сб. науч. ст. III Всерос. науч.-практ. конф. с междунар. уч. / УГАТУ. – Уфа, 2013. – С. 328-332.

6. Афанасьева (Кулакова) Е.С. Экологизация производства кальцинированной соды / Е.С. Афанасьева, В.И. Сафарова // Современные проблемы истории естествознания в области химии, химической технологии и нефтяного дела: Материалы XIII Междунар. науч. конф. (5-6 дек. 2013 г., г.Уфа). – Уфа, 2013. – С. 162-163.

7. Афанасьева (Кулакова) Е.С. Оценка воздействия отходов химического производства на загрязненность поверхностной воды р.Белой хлорид-ионами / Е.С. Афанасьева, В.И. Сафарова // Актуальные проблемы науки и техники: Сб. науч. тр. VII Междунар. науч.-практ. конф. мол. уч. / УГНТУ. – Уфа, 2014. – Т. II. – С. 51-52.

8. Афанасьева (Кулакова) Е.С. Исследование суточного хода экотоксикантов в атмосферном воздухе в г.Стерлитамаке / Е.С. Афанасьева, В.И. Сафарова // Экологические проблемы нефтедобычи-2013: III Междунар. конф. с элементами науч. шк. для молодежи / УГНТУ. – Уфа, 2013. – С. 94-96.

9. Афанасьева (Кулакова) Е.С. Статистические исследования годового хода экотоксикантов в атмосферном воздухе г.Стерлитамака / Е.С. Афанасьева, В.И. Сафарова // Актуальные проблемы науки и техники: Сб. науч. тр. VI Междунар. науч.-практ. конф. мол. уч. / УГНТУ. – Уфа, 2013. – Т. II. – С. 43-44.

10. Афанасьева (Кулакова) Е.С. Мониторинг содержания диоксида серы в атмосферном воздухе г.Стерлитамака / Е.С. Афанасьева, В.И. Сафарова // Экологические проблемы регионов: тезисы Всерос. мол. науч.-практ. конф. / БашГУ. – Уфа. 2013. – С. 90-92

11. Афанасьева (Кулакова) Е.С. Мониторинг содержания сероводорода в атмосферном воздухе г.Стерлитамака Республики Башкортостан / Е.С. Афанасьева, В.И. Сафарова // Экология, рациональное природопользование и охрана окружающей среды: сб. ст. по мат. III Всерос. науч.-практ. конф. с междунар. уч. шк., студ. асп. и мол. уч. / СибГТУ. – Красноярск, 2013. – С. 5-7

12. Афанасьева (Кулакова) Е.С. Влияние метеорологических условий на качество воздушного бассейна жилой зоны г.Стерлитамака в условиях техногенного воздействия промышленных предприятий / Е.С. Афанасьева, В.И. Сафарова // Экологическая безопасность и охрана природной среды: Сб. науч. тр. II Междунар. науч.-практ. конф. / УГУЭС. – Уфа, 2014. – С. 4-6

13. Афанасьева (Кулакова) Е.С. Влияние нефтехимических предприятий на содержание вторичного загрязнителя в атмосферном воздухе города / Е.С. Афанасьева, В.И. Сафарова // Экологические проблемы нефтедобычи-2014: III Междунар. конф. с элементами науч. шк. для молодежи / УГНТУ. – Уфа, 2014. – С. 70-71.

14. Афанасьева (Кулакова) Е.С. Оценка экологического состояния атмосферного воздуха г.Стерлитамака республики Башкортостан за 2010-2012 гг. / Е.С. Афанасьева, В.И. Сафарова // Сборник статей по материалам IV Всероссийской научно-практической конференции с международным участием учеников школ, студентов, аспирантов и молодых ученых «Экология, рациональное природопользование и охрана окружающей среды». Красноярск. – 2014. – Т.1. – С. 7-9.

15. Афанасьева (Кулакова) Е.С. Построение моделей изменения содержания 1,2-дихлорэтана в атмосферном воздухе г.Стерлитамака // Сборник материалов II Всероссийской научно-практической конференции «Малоотходные, ресурсосберегающие химические технологии и экологическая безопасность». Стерлитамак. – 2018. – С. 291-292.

16. Афанасьева (Кулакова) Е.С. Практическое применение моделей изменения концентрации 1,2-дихлорэтана в атмосферном воздухе города // Сборник материалов II Всероссийской научно-практической конференции «Малоотходные, ресурсосберегающие химические технологии и экологическая безопасность». Стерлитамак. – 2018. – С. 293-294.

#### **Программа для ЭВМ**

17. Прогнозирование концентрации загрязняющих веществ в воздухе: свидетельство № 2019619164 Рос. Федерация / Р.Р. Даминев, Е.С. Кулакова, А.М. Сафаров; заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет». - № 2019617959; заявл. 28.06.2019 г.; опубл. 11.07.2019 г.