

УДК 551.510.42

РЕЗУЛЬТАТЫ СТАТИСТИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ КОНЦЕНТРАЦИЙ ТРОПОСФЕРНОГО ОЗОНА В МОСКОВСКОМ РЕГИОНЕ

**В. Г. Систер, А. Н. Цедилин,
Н. В. Воробьева, Ю. В. Воробьев**

*ФГБОУ ВПО «Московский государственный
машиностроительный университет (МАМИ)», г. Москва;
ФГБОУ ВПО «Тамбовский государственный технический
университет», г. Тамбов*

Рецензент д-р техн. наук, профессор Н. С. Попов

Ключевые слова и фразы: вероятность превышения ПДК; загрязнение воздуха; концентрация озона; приземный озон; функция распределения.

Аннотация: Приведены результаты статистической обработки наблюдений концентраций озона в пяти районах Московского региона в зимний период 2012–2013 годов. Построены графики функции распределения и проведен их сравнительный анализ.

Одной из значимых проблем урбанизированных промышленно-развитых регионов в последние десятилетия является существенное повышение концентраций озона в приземном воздушном слое, наибольшие наблюдавшиеся концентрации которого на территории РФ составляют 600 мкг/м^3 , что значительно превышает природные концентрации.

Центральный федеральный округ РФ является территорией с высокой экологической напряженностью и, следовательно, изучение его экологических характеристик и тенденций их изменения требует особенного внимания. Представлены результаты статистической обработки концентраций тропосферного озона в различных районах Московского региона, но на-

Систер Владимир Григорьевич – член-корреспондент РАН, доктор технических наук, заведующий кафедрой «Инженерная экология городского хозяйства»; Цедилин Андрей Николаевич – кандидат технических наук, доцент кафедры «Инженерная экология городского хозяйства»; Воробьева Нина Валентиновна – кандидат технических наук, доцент кафедры «Математический анализ», e-mail: ninavvgorobeva@yandex.ru, ФГБОУ ВПО «Московский государственный машиностроительный университет (МАМИ)», г. Москва; Воробьев Юрий Валентинович – доктор технических наук, профессор кафедры «Техническая механика и детали машин», ТамбГТУ, г. Тамбов.

блюдающиеся особенности присущи и другим урбанизированным территориям РФ.

Озон является составной частью атмосферы Земли. Его содержание составляет менее $2,0 \times 10^{-6}$ об. %. Толщина слоя озона, приведенного к нормальным условиям давления и температуры (760 мм рт. ст., 0 °С), в среднем для всей Земли составляет 2,5...3,0 мм, в экваториальных областях – около 2,0 мм, а в высоких широтах – до 4,0 мм. Основная масса озона расположена в виде слоя – озоносферы – на высоте от 10 до 50 км с наибольшими концентрациями на высоте 20...25 км [1]. В тропосфере содержание озона изменчиво во времени и по высоте. В незагрязненном воздухе его концентрация составляет в среднем 16 мкг/м^3 [2].

Озон O_3 – трехатомная аллотропная модификация кислорода. Обе связи (O—O—O) в молекуле озона имеют одинаковую длину 1,272 Å. Угол между связями составляет 116,78°. Центральный атом кислорода sp^2 -гибридизован, имеет одну неподеленную пару электронов. Порядок каждой связи – 1,5; резонансные структуры – с локализованной одинарной связью с одним атомом, двойной – с другим, и наоборот. Молекула полярна, дипольный момент – 0,5337 D [3]. Характерными химическими свойствами озона следует считать его нестойкость, способность быстро разлагаться и высокую окислительную активность.

Образование озона и его разложение в приземной атмосфере происходит в результате многочисленных фотохимических и химических реакций газовых компонентов, число которых в современных моделях химии атмосферы превышает сотню [4]. Такое количество реакций говорит о чрезвычайной сложности процессов, протекающих в тропосфере, которые зависят также от целого ряда метеорологических параметров, таких как температура, влажность, инсоляция, «роза ветров», загрязненность воздуха аэрозолями различных типов и т.п.

Озон относится к веществам первого класса опасности [5]:

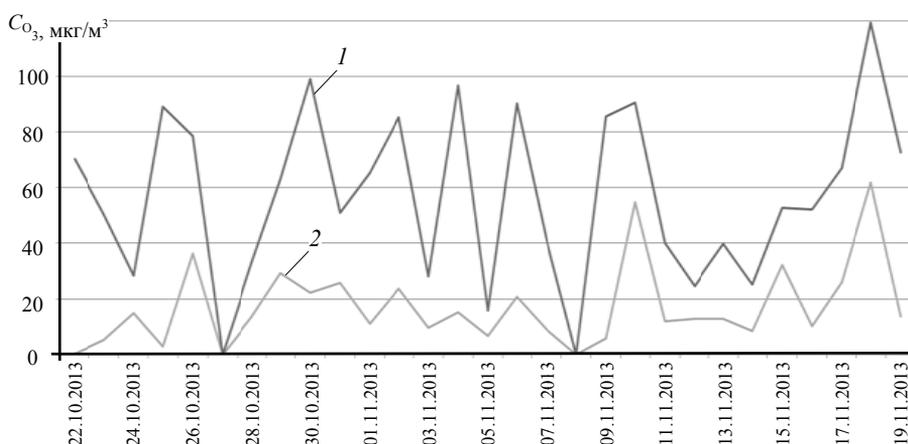
– максимальная разовая предельно допустимая концентрация ПДК_{м.р} в атмосферном воздухе 160 мкг/м^3 ;

– средняя суточная предельно допустимая концентрация ПДК_{с.с} в атмосферном воздухе 30 мкг/м^3 ;

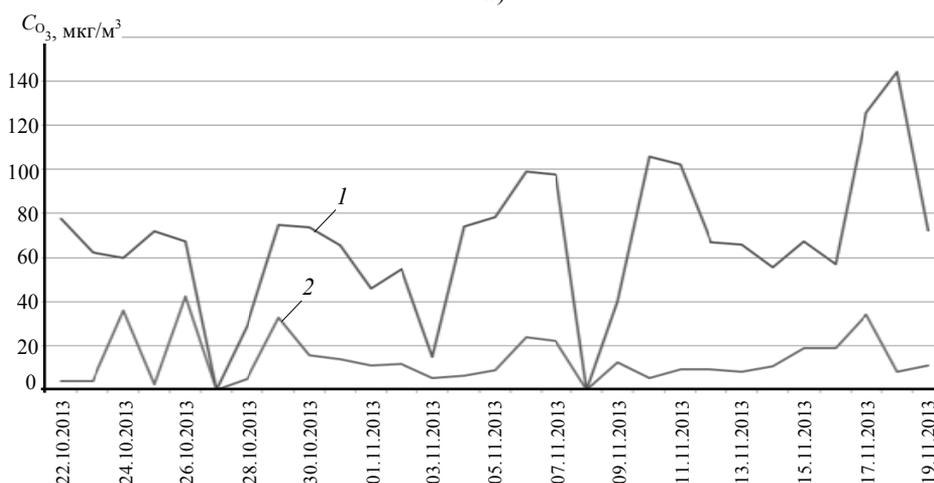
– предельно допустимая концентрация ПДК_{р.з} в воздухе рабочей зоны 100 мкг/м^3 ;

– порог человеческого обоняния $\sim 10 \text{ мкг/м}^3$.

Проведенные ранее исследования показали возможность повышения концентраций тропосферного озона в Московском регионе [6 – 10]. Полученные результаты обусловили целесообразность постоянного мониторинга концентраций приземного озона по данным Государственного природоохранного бюджетного учреждения «Мосэкомониторинг». При этом фиксировались наибольшие и наименьшие дневные и ночные значения концентрации O_3 (для оценки воздействия на здоровье человека и экологических расчетов, как характеристики процессов образования и разложения озона в приземной атмосфере). Типичные графики временного хода наибольших и наименьших значений концентрации озона представлены на рис. 1.



a)



б)

**Рис. 1. Временной ход дневных (а) и ночных (б) средних за 1 ч концентраций приземного озона:
1 – наибольшая; 2 – наименьшая**

Графики иллюстрируют сложный колебательный процесс, что значительно затрудняет математическую обработку результатов наблюдений и моделирование.

Анализ наибольших и наименьших суточных значений концентрации O_3 , полученных за период 2010 – 2012 гг., показал, что имеет место превышение концентрации O_3 до 30 мкг/м^3 ПДК_{с.с.}, при которых наблюдается корреляция между содержанием озона в тропосфере и количеством вызовов скорой помощи. Кроме того, по данным Всемирной организации здравоохранения [11]:

- увеличение средней за 8 ч концентрации озона с 70 мкг/м^3 на каждые 10 мкг/м^3 повышает смертность на 0,4 %;
- средняя за 8 ч концентрация озона 100 мкг/м^3 повышает смертность на 1–2 % по отношению к концентрации озона 70 мкг/м^3 ;
- средняя за 8 ч концентрация озона 160 мкг/м^3 повышает смертность на 1–2 % по отношению к концентрации озона 100 мкг/м^3 .

Учитывая вредное воздействие повышенных концентраций озона на здоровье человека и численность населения Московского региона (свыше 20 млн человек), по результатам мониторинга наибольших и наименьших дневных и ночных значений концентрации O_3 проведена статистическая обработка результатов наблюдений за 2012–2013 гг. по пяти районам Москвы и Московской области: Южное Медведково, Раменки, Косино, Зеленоград, Звенигород (рис. 2).

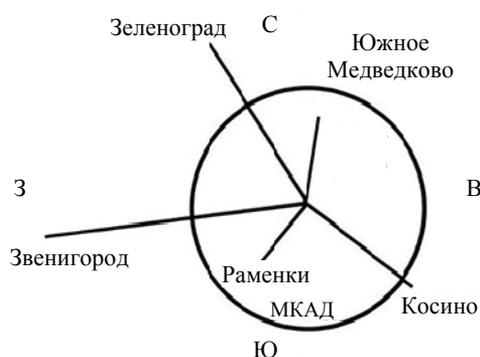


Рис. 2. Расположение изучаемых районов относительно Московской кольцевой автомобильной дороги (МКАД)

В 2012 году в Московском регионе доминировали ветры юго-восточного направления, а в 2013 году – северного.

В качестве наблюдаемой случайной величины (СВ) X выбиралась наибольшая дневная или ночная концентрация приземного озона, принимающая значения x_1, x_2, \dots, x_n . Методом сплошного обследования по результатам наблюдений в зимний период 2012–2013 гг. по каждому району для дневного и ночного времени суток формировались вариационные ряды и интервальные статистические ряды, на базе которых строились графики эмпирической функции распределения $F_n(x)$ выбранной случайной величины X , носящие, как известно, кусочно-постоянный характер с точками разрыва первого рода,

$$F_n(x) = \frac{n(x)}{n},$$

где $n(x)$ – число наблюдений, при которых СВ X приняла значения меньше x ($X < x$); n – общее число наблюдений.

Функция $F_n(x)$ является статистическим аналогом теоретической функции распределения $F(x)$. В соответствии с законом больших чисел в форме Бернулли

$$F_n(x) \xrightarrow{p} P\{X < x\} = F(x), \quad n \rightarrow \infty.$$

Данные графики представлены непрерывными кривыми (рис. 3) с точностью, достаточной для проводимого сравнительного исследования.

Формы кривых изменяются от выпуклых вверх для более благополучных по исследуемой СВ X районов, до приближающихся к прямой линии – для менее благополучных. Вследствие этого на протяжении зимнего периода в более благополучных районах чаще имели место более низкие значения концентраций озона из промежутка возможных значений, входящих в вариационный ряд. В менее благополучных районах относительные частоты появления как более низких, так и более высоких значений концентраций озона, входящих в вариационный ряд, имели более близкие значения.

Зависимости функций распределения от концентраций озона по районам для дневного и ночного времени суток показаны на рис. 4.

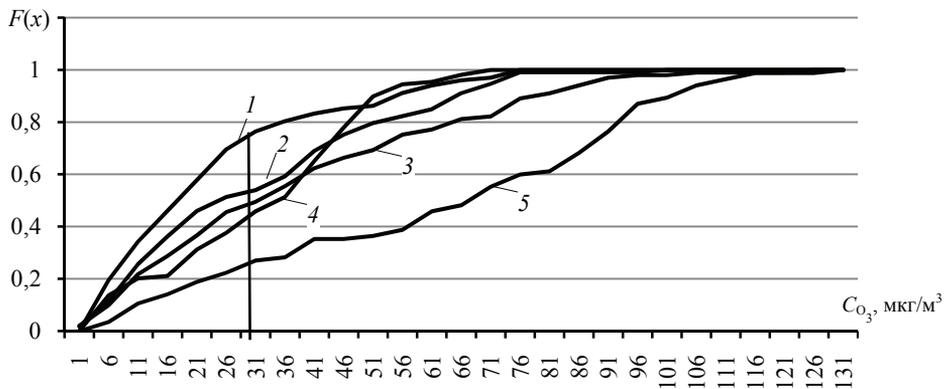


Рис. 3. Функции распределения наибольших концентраций озона в дневное время суток для различных районов Московского региона:
 1 – Южное Медведково; 2 – Раменки; 3 – Косино; 4 – Зеленоград; 5 – Звенигород

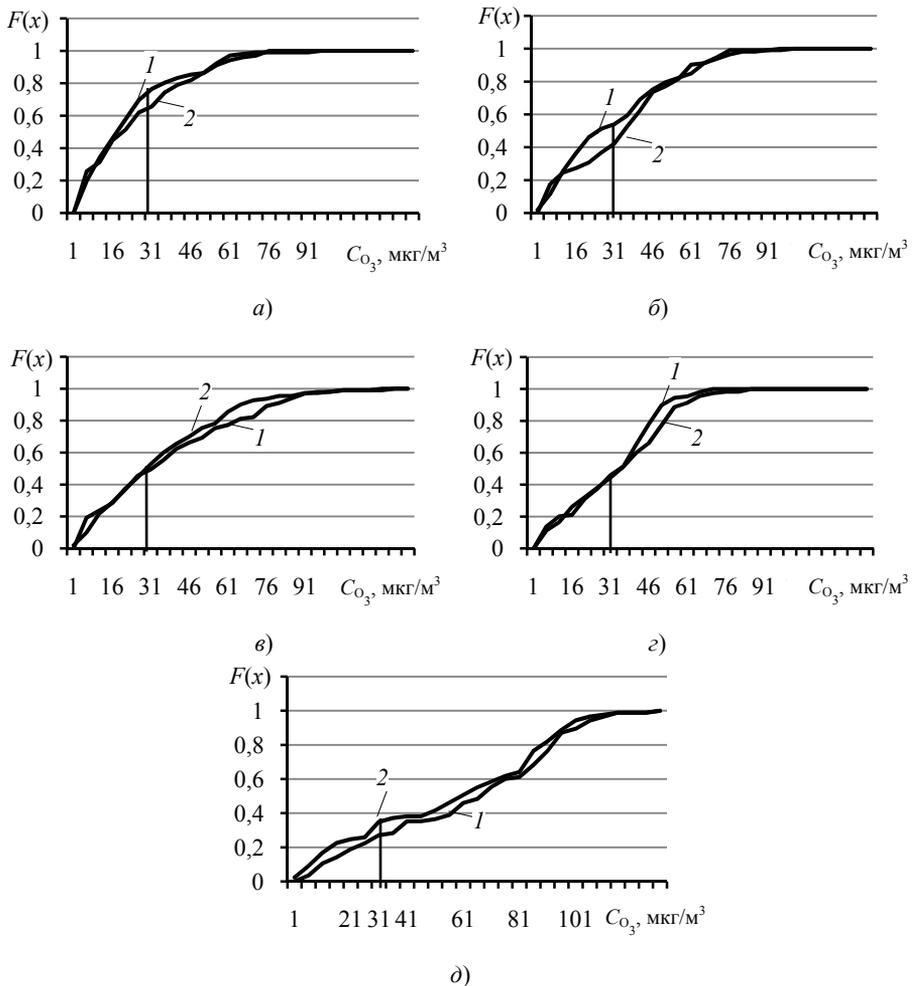


Рис. 4. Зависимости функций распределения от концентрации озона (мкг/м³):
 1 – день; 2 – ночь; а – Южное Медведково; б – Раменки;
 в – Косино; г – Зеленоград; д – Звенигород

Основные статистические характеристики наибольших концентраций озона за зимний период 2012–2013 гг. (мкг/м³)

Район	Среднее значение \bar{x}		Среднее квадратичное отклонение σ	
	день	ночь	день	ночь
Южное Медведково	23,0	24,3	19,1	20,1
Раменки	31,1	34,1	22,4	22,5
Косино	37,6	33,8	27,6	25,9
Зеленоград	31,7	34,1	17,9	20,5
Звенигород	61,1	56,1	33,8	35,4

Из графиков следует, что наибольшие различия между вероятностями превышения ПДК в дневное и ночное время суток лежат в пределах примерно 10 %, причем взаимное расположение графиков для дневных и ночных концентраций в исследуемых районах различно.

Вероятность превышения ПДК в Южном Медведково выше в ночное время, чем в дневное, а в Звенигороде – выше в дневное время суток.

Средние значения \bar{x} наибольших дневных концентраций озона за зимний период и средние квадратичные отклонения σ рассматриваемой совокупности значений СВ X , характеризующие степень разброса значений случайной величины X относительно среднего значения, представленные в таблице, рассчитывались по формулам:

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^m n_i \tilde{x}_{(i)};$$

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^m n_i (\tilde{x}_{(i)} - \bar{x})^2},$$

где m – число промежутков разбиения интервального статистического ряда с длиной каждого промежутка равной h ; n_i – число значений СВ X , попадающих на i -й промежуток ($i = 1, 2, \dots, m$); $\tilde{x}_{(i)} = \tilde{x}_{(1)} + (i-1)h$ – середина i -го промежутка разбиения.

Выводы. По результатам статистической обработки наблюдений концентраций озона в пяти районах Московского региона в зимний период 2012–2013 гг. построены графики функции распределения и проведен их сравнительный анализ. Из графиков прослеживается взаимосвязь концентрации озона и географического расположения района: вероятности превышения ПДК в районах, расположенных внутри МКАД, – Южном Медведково и Раменки, самые низкие и увеличиваются с удалением района от МКАД. Вероятность превышения ПДК в самом удаленном районе – Звенигороде – примерно в 3 раза больше, чем в самом благополучном

по исследуемой случайной величине X из рассматриваемых районов – Южном Медведково. Размах варьирования (разность между наибольшим и наименьшим значениями СВ X вариационного ряда) имеет меньшие значения для районов, расположенных в северной части региона – Южное Медведково и Зеленоград. Разность между вероятностями превышения ПДК в дневное и ночное время суток по районам составляет не более 10 %.

Список литературы

1. Прокофьева, И. А. Атмосферный озон / И. А. Прокофьева. – М.-Л. : Изд-во Акад. наук СССР, 1951. – 231 с.
2. Митра, С. К. Верхняя атмосфера / С. К. Митра. – М. : Изд-во иностр. лит., 1955. – 640 с.
3. Роун, Ш. Озоновый кризис: Пятнадцатилетняя эволюция неожиданной глобальной опасности : пер. с англ. / Ш. Роун. – М. : Мир, 1993. – 321 с.
4. Kenneth, M. M. Stark and Zeeman Properties of Ozone from Molecular Beam Spectroscopy / M. M. Kenneth, J. S. Muenter // Journal of Chemical Physics. – 1977. – Vol. 66. – P. 5278 – 5283.
5. Озонный щит Земли и его изменения / Э. Л. Александров [и др.]. – СПб. : Гидрометеиздат, 1992. – 288 с.
6. Предельно допустимые концентрации (ПДК) загрязняющих веществ в атмосферном воздухе населенных мест : ГН 2.1.6.1338-03. Утв. Гл. гос. санитар. врачом РФ, Первым зам. Министра здравоохранения РФ 21.05.2003 [Электронный ресурс]. – Режим доступа : <http://www.norm-load.ru/SNiP/Data1/42/42030/index.htm> (дата обращения 04.03.2014).
7. Котельников, С. Н. Положительные аномалии концентрации приземного озона в атмосфере некоторых фоновых районов / С. Н. Котельников, В. А. Миляев, В. В. Саханова // Проблемы экологического мониторинга и моделирования экосистем / Ин-т глобального климата и экологии. – М., 2009. – Т. XXII. – С. 227 – 234.
8. Исследование концентрации озона в приземном атмосферном воздухе в условиях мегаполиса / В. Г. Систер [и др.] // Чистый город. – 2011. – № 1. – С. 35 – 40.
9. Исследование процесса разложения озона в воздухе водным аэрозолем / С. Н. Котельников [и др.] // Докл. Акад. наук РАН. – 2011. – Т. 436, № 5. – С. 639 – 641.
10. Предложение по разработке комплексной программы «Контроль и применение озона в Московском регионе» / В. Г. Систер [и др.] // Сборник трудов постоянно действующего научно-практического семинара / Моск. гос. ун-т инженер. экологии (МГУИЭ). – М., 2007. – С. 36 – 38.
11. Проблемы мониторинга приземного озона и пути нейтрализации вредного влияния : сб. тр. Второго Междунар. совещания-семинара, г. Таруса, 6–7 июня 2012 г. / под ред. Б. Д. Белан [и др.]. – М., 2013. – 118 с.

References

1. Prokof'eva I.A. *Atmosfernyi ozon* (Atmospheric ozone), Moscow, Leningrad: Izdatel'stvo Akademii nauk SSSR, 1951, 231 p.
2. Mitra S.K. *Verkhnyaya atmosfera* (The upper atmosphere), Moscow: Izdatel'stvo inostrannoi literatury, 1955, 640 p.
3. Roan Sh. *Ozonovyi krizis: Pyatnadsatiletnyaya evolyutsiya neozhidannoi global'noi opasnosti* (Ozone Crisis: The 15 Year Evolution of a Sudden Global Emergency), Moscow: Mir, 1993, 321 p.

4. Kenneth M. Mack, Muentner J.S. *Journal of Chemical Physics*, 1977, vol. 66, pp. 5278-5283.
5. Aleksandrov E.L., Izrael' Yu.A., Korol' I.P., Khrgian A.Kh. *Ozonnyi shchit Zemli i ego izmeneniya* (Ozone shield the Earth and its changes), Saint Petersburg: Gidrometeokzdat, 1992, 288 p.
6. <http://www.norm-load.ru/SNiP/Data1/42/42030/index.htm> (accessed 4 March 2014).
7. Kotel'nikov S.N., Milyaev V.A., Sakhanova V.V., in Institute of Global Climate and Ecology, *Problemy ekologicheskogo monitoringa i modelirovaniya ekosistem* (Problems of Ecological Monitoring and Ecosystem Modeling), Moscow, 2009, vol. XXII, pp. 227-234.
8. Sister V.G., Tsedilin A.N., Ivannikova E.M., Milyaev V.A., Kotel'nikov S.N. *Chisty gorod*, 2011, no. 1, pp. 35-40.
9. Kotel'nikov S.N., Milyaev V.A., Orlov S.V., Sister V.G., Tsedilin A.N., in *Doklady akademii nauk RAN* (Reports of Academy of Sciences, RAS), 2011, vol. 436, no. 5, pp. 639-641.
10. Sister V.G., Revazova Yu.A., Milyaev V.A., Tsedilin A.N., Ivannikova E.M., in *Moskovskii gosudarstvennyi universitet inzhenernoi ekologii (MGUIE), Sbornik trudov postoyanno deistvuyushchego nauchno-prakticheskogo seminar* (Proceedings of the permanent scientific seminar), Moscow, 2007, pp. 36-38.
11. Belan B.D., Zvyagintsev A.M., Stepanov E.V., Kotel'nikov S.N. *Problemy monitoringa prizemnogo ozona i puti neutralizatsii vrednogo vliyaniya* (Problems of monitoring ozone and ways to neutralize the harmful effects of), Proceedings of the Second International Workshop-Seminar, Tarusa, 6–7 June 2012, Moscow, 2013, 118 p.

Statistical Processing of Tropospheric Ozone Concentrations in the Moscow Region

V. G. Sister, A. N. Tsedilin, N. V. Vorobyova, Yu. V. Vorobyov

*Moscow State Engineering University (MAMI), Moscow;
Tambov State Technical University, Tambov*

Key words and phrases: air pollution; distribution function; ground-level ozone; ozone concentration; probability of exceeding MPC.

Abstract: The paper describes the results of statistical processing of observations of ozone concentrations in the five districts of the Moscow Sea region during the winter season 2012–2013. The graphs of the distribution function have been built; their comparative analysis has been made.

© В. Г. Систер, А. Н. Цедилин,
Н. В. Воробьева, Ю. В. Воробьев, 2014

Статья поступила в редакцию 03.03.2014 г.